



UNIVERSITAT DE BARCELONA

U

B

DEPARTAMENT DE FÍSICA APLICADA I ÒPTICA

Martí i Franquès, 1, 08028 Barcelona

MARCADO Y ESMALTADO DE MATERIALES CERÁMICOS CON LÁSER

José William Restrepo Montoya

Memoria presentada para optar al grado de Doctor

Barcelona, Septiembre de 2005



U
UNIVERSITAT DE BARCELONA



DEPARTAMENT DE FÍSICA APLICADA I ÒPTICA
Martí i Franquès, 1, 08028 Barcelona

MARCADO Y ESMALTADO DE MATERIALES CERÁMICOS CON LÁSER

José William Restrepo Montoya

Programa de doctorado: Tècniques Instrumentals de la Física i la Ciència de Materials

Bienio: 2002-2004

Director: Juan Marcos Fernández Pradas

Memoria presentada para optar al grado de Doctor
Barcelona, Septiembre de 2005

A Maryory,
Tu ternura, comprensión y compañía han sido
inestimable bálsamo en estos años lejos del hogar.

A mis padres, hermanos y familia;
A quienes tanto debo, quiero y extraño.

En memoria de aquellos seres amados que ya se han ido.

Este trabajo se ha realizado en el *Laboratori de Materials en Capa Fina* del Departament de Física Aplicada i Òptica de la Universitat de Barcelona bajo la dirección del Dr. Juan Marcos Fernández Pradas, gracias a una beca para la realización de estudios de tercer ciclo de la Universitat de Barcelona.

AGRADECIMIENTOS

Desde mi llegada a Barcelona y en especial al Departamento de Física Aplicada y Óptica, han pasado casi cuatro años en los cuales he tenido la fortuna de conocer personas de una gran calidad humana, con quienes he departido amicamente y cuyos aportes en una u otra forma han contribuido a llevar a buen término este trabajo. A todas estas personas quiero manifestarles mis más sinceros agradecimientos:

Quiero expresar mi agradecimiento al Dr. José Luis Morenza Gil, Director del Laboratorio de Materiales en Capa Fina, por haberme brindado la oportunidad de trabajar en su grupo y por su gestión para la consecución del soporte económico que posibilitó el desarrollo de este trabajo.

Agradezco profundamente a mi director y amigo el Dr. Juan Marcos Fernández Pradas por su constante acompañamiento, por sus consejos, por su amistad, así como también por su perseverancia, buena disposición y diligencia para ayudarme a solucionar los inconvenientes surgidos durante todo este tiempo.

A todo el cuerpo de profesores del departamento de quienes no tengo el más mínimo reparo, sino por el contrario a quienes agradezco su simpatía y cordialidad. En especial, quiero agradecer a aquellos que invirtieron parte de su tiempo en mi instrucción y formación durante el período de preparación para alcanzar la suficiencia investigadora, quiero expresarles mi gratitud.

Al Dr. Juan Llorens Llacuna, quien con su buena disposición para establecer el contacto con la empresa Gres Catalán S.A., hizo posible adelantar en gran medida el desarrollo de los experimentos de marcado por vitrificación con láser en baldosas de gres, quiero darle mis más sinceros agradecimientos.

En el Departamento de Mineralogía, Cristalografía y Depósitos Minerales de la Universidad de Barcelona, igualmente encontré personas amigables de gran disposición, como los son el Dr. Salvador Martínez Manent y el Dr. Xavier Solans Huguet, quienes sin el menor reparo siempre me brindaron parte de su preciado tiempo, para esclarecer mis dudas en el ámbito de los materiales de origen arcilloso y minerales asociados. A ellos, también quiero manifestarles mi aprecio y agradecimiento más sinceros.

Quiero también agradecer a la Dra. María Luisa Martínez Sarrión del Departamento de Química inorgánica de la Universidad de Barcelona; a María Carmen Ferrer de cerámicas Collet S.A.; y a la empresa Fritta S. L., por su atenta y desinteresada colaboración en la adquisición de reactivos e insumos necesarios en algunos de los experimentos realizados en este estudio.

Al personal administrativo y técnico del Departamento de Física Aplicada y Óptica, a Jordi Solá Antolín, a Sandra Ballester Vegas, al Dr. Francisco López, a Francisco Romero Jiménez “Paco”, quiero agradecerles su constante y siempre atenta disposición para gestionar todo tipo de trámites e inconvenientes. Así mismo, les manifiesto mi estima por esos buenos instantes de humor, charlas y amenas disertaciones tan variopintas.

Agradezco al personal de Relaciones Exteriores y de Asuntos Generales de la Universidad de Barcelona, su gestión en lo referente a la obtención del permiso de residencia y de la beca que permitieron mi estadía en la ciudad.

Al personal de los Servicios Científico-Técnicos de la Universidad de Barcelona, al Dr. Joaquim Portillo, al Dr. Jordi Arbiol, al Dr. Tariq Jawhari, a la Dra Núria Ferrer, a la Dra. Elisenda Seguí, al Dr. Xavier Alcobé, a Tomás Muriel, a Ana Domínguez y a Eva Prats, todos ellos personas de gran profesionalidad accesibilidad y calidad humana, les quiero manifestar mi gratitud por toda la colaboración prestada y su instrucción en las técnicas de análisis que son de su conocimiento.

Al culminar esta tesis, recuerdo con aprecio la ayuda, los consejos y los buenos momentos pasados con mis entrañables amigos el Dr. Sergei Dolgaev, el Dr. Ángel Pérez del Pino, la Dra. Enikő György. Todos ellos personas laboriosas, de incomparable

calidez humana y con una gran dosis de humildad, con quienes comparto una sincera y desinteresada amistad.

Muy presentes tengo a todos mis amigos, compañeros y excompañeros de doctorado, con quienes he departido y me he divertido tanto, a Judith, Carles, Fredy, Marco, Sabine, Dani, Fernando, Marc, Xavi, David, Marta, María, Mónica, Martí, Rafa, Núria, los Jordis y los Miquels. A los que finalizan y a los que empiezan les agradezco su simpatía, amistad y apoyo, y les deseo salud y el mayor de los éxitos para la culminación de su doctorado.

TABLA DE CONTENIDOS

	Pag.
AGRADECIMIENTOS	IX
INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN AL MARCADO Y ESMALTADO CON LÁSER DE CERÁMICAS DE CONSTRUCCIÓN	5
1.1. CERÁMICAS DE CONSTRUCCIÓN.....	5
1.2. TÉCNICAS CONVENCIONALES DE MARCADO Y ESMALTADO DE LAS CERÁMICAS DE CONSTRUCCIÓN.....	10
1.2.1. Técnicas de aplicación superficial.....	10
1.2.2. Técnicas de aplicación en volumen.....	12
1.3. MARCADO Y ESMALTADO DE CERÁMICAS Y AZULEJOS CON LÁSER: PROCESOS, VENTAJAS Y ANTECEDENTES.....	13
1.3.1. Antecedentes del marcado de cerámicas de gres con láser.....	15
1.3.2. Antecedentes del esmaltado de azulejos con láser.....	16
1.4. INTERACCIÓN LÁSER-MATERIA.....	18
1.4.1. Absorción de la radiación.....	18
1.4.2. Conducción térmica.....	21
1.4.3. Fusión.....	22
1.4.4. Vaporización- formación de un plasma.....	24
CAPÍTULO 2. EQUIPOS, TÉCNICAS Y MATERIALES EXPERIMENTALES	27
2.1. INSTALACIÓN EXPERIMENTAL DE MARCADO.....	27
2.1.1. El láser Nd:YAG.....	28

2.1.2. La cabina de control.....	30
2.1.3. La terminal informática.....	30
2.1.4. La cámara de marcado.....	31
2.1.5. Características del haz láser.....	31
2.1.5.a. Medida de la potencia media y de la energía del haz.....	33
2.1.5.b. Determinación de la distribución espacial del haz.....	35
2.2. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.....	37
2.2.1. Perfilometría.....	37
2.2.2. Microscopía óptica.....	38
2.2.3. Difractometría de rayos X (XRD).....	38
2.2.4. Fluorescencia de rayos X (XRF).....	39
2.2.5. Espectroscopia de rayos X por dispersión de energía (EDS)-Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	40
2.2.6. Espectroscopia Raman.....	41
2.3. CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES.....	42
2.3.1. Caracterización de las baldosas de gres.....	43
2.3.2. Caracterización de los azulejos.....	54
2.3.3. Caracterización de fritas y pigmentos.....	57
2.4. RECUBRIMIENTO DE LOS AZULEJOS.....	61
2.4.1. Elaboración de barnices para recubrimiento.....	61
2.4.2. Aplicación del barniz.....	63
CAPÍTULO 3. MARCADO DE CERÁMICAS DE GRES POR VITRIFICACIÓN LÁSER.....	65
3.1. ESTUDIO DEL MARCADO EN MODOS CONTINUO Y PULSADO.....	66
3.1.1. Procedimiento experimental.....	67
3.1.2. Resultados y discusión.....	67
3.1.3. Conclusión.....	70
3.2. MARCADO DE LÍNEAS.....	71
3.2.1. Procedimiento experimental.....	71
3.2.2. Resultados y discusión.....	72
3.2.2. a. Estudio de la morfología y el color.....	72

3.2.2. b. Estudio dimensional.....	83
3.2.3. Conclusión.....	95
3.3. MARCADO DE ÁREAS.....	97
3.3.1. Procedimiento experimental.....	98
3.3.2. Resultados y discusión.....	98
3.2.2. a. Estudio de la morfología y el color.....	98
3.3.3. Conclusión.....	108
CAPÍTULO 4. MARCADO DE CERÁMICAS DE GRES POR VITRIFICACIÓN LÁSER CON APORTE DE MATERIAL.....	111
4.1. MARCADO DE LÍNEAS.....	112
4.1.1. Procedimiento experimental.....	112
4.1.2. Resultados y discusión.....	112
4.1.3. Conclusión.....	121
4.2. MARCADO DE ÁREAS.....	122
4.2.1. Procedimiento experimental.....	122
4.2.2. Resultados y discusión.....	122
4.2.3. Conclusión.....	126
CAPÍTULO 5. ESMALTADO DE AZULEJOS MEDIANTE REVESTIMIENTO CON LÁSER.....	129
5.1. MARCADO DE LÍNEAS.....	129
5.1.1. Procedimiento experimental.....	129
5.1.2. Resultados y discusión.....	131
5.1.2.a. Dependencia con los parámetros láser.....	133
5.1.2.b. Efecto de la frita.....	139
5.1.2.c. Efecto del espesor del recubrimiento.....	145
5.1.2.d. Efecto de la concentración del pigmento.....	150
5.1.2.e. Respuesta del pigmento al proceso de marcado.....	154
5.1.3. Conclusión.....	164
CONCLUSIONES.....	167

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	171
ANEXO A.....	XVII
ANEXO B.....	XXI
ANEXO C.....	XXV

INTRODUCCIÓN

Desde la antigüedad el hombre ha estado en una continua búsqueda por conseguir espacios y ambientes habitables cada vez más confortables que le proporcionen bienestar. Para conseguir esta meta ha recurrido a la decoración de viviendas, lugares de trabajo y parques con una infinidad de materiales arquitectónicos cuyo objeto es embellecer o resaltar las características estéticas de la obra o construcción. Dentro de los materiales arquitectónicos y estructurales de construcción destacan por su amplia utilización las cerámicas de diferentes tipos según su aplicación.

Con el término cerámica se designan todas las mezclas a base de arcillas y agua (que incluyen en su composición otros minerales tales como arena silícea, feldespática, talco, carbonato cálcico, caolín y/o dolomía) que posteriormente se someten a un ciclo de cocción. Terracota, mayólica, gres, porcelana, son todos productos cerámicos que difieren en la composición de la pasta o, en el caso de la mayólica o azulejo, en el tipo de esmalte que recubre el cuerpo cerámico [Regueiro, Spaintiles].

En general, las cerámicas de construcción pueden agruparse en diferentes clasificaciones, bien sea por la composición mineral de su pasta, que determina la temperatura de cocción; por el grado de porosidad, que define su aplicación como pavimento o revestimiento; y/o por la incorporación o no de un recubrimiento superficial, que permite diferenciarlas como cerámicas esmaltadas y no esmaltadas. Dentro de esta última clasificación encontramos el gres y el azulejo. El gres como cerámica no esmaltada tiene su aplicación como pavimento o revestimiento para paredes. El azulejo por otra parte es la cerámica esmaltada más extendida en aplicaciones sanitarias como baños, piscinas, cocinas y laboratorios químicos o en aplicaciones decorativas tales como suelos, frisos, portales, inscripciones de calles y numeración de casas [Schneider, p.943].

En su afán por otorgar a los productos cerámicos un toque de distinción y belleza, tanto el artesano como el artista han desarrollado a lo largo del tiempo distintas técnicas decorativas, que luego han sido adoptadas por la industria para dar un toque atractivo a sus productos y captar la atención de una clientela cada vez más exigente.

Las técnicas utilizadas en la actualidad en la decoración de los cerámicos de construcción suelen ser variadas y su aplicación es determinada por el tipo de cerámica sobre la cual se realiza y las condiciones de servicio, teniendo en cuenta que su fabricación y uso final pueden ser artístico, artesanal y/o funcional. En la decoración de las cerámicas de gres se suelen emplear técnicas tales como la impresión de relieves por colado o moldeo y el grabado bien sea empleando un chorro a presión de partículas duras o bien con pantógrafo de cuchilla o broca. En el caso de los azulejos las técnicas de decoración más extendidas dentro de la industria ceramista son: la serigrafía, la aplicación de calcomanías térmicas, la pintura manual y/o la pulverización con pigmentos orgánicos termoplásticos y aplicación de barnices al tercer fuego [Schneider p.471].

En las últimas décadas del siglo XX, la industria cerámica vislumbró la posibilidad de adaptar a sus procesos productivos y decorativos sistemas de procesamiento láser que venían mostrando excelentes resultados a nivel de operatividad y rentabilidad en el procesamiento de otros materiales entre los que destacan metales, polímeros, madera, papel, y textiles. Mediante el uso de sistemas láser se puede realizar la decoración con diferentes motivos personalizados a un coste menor que el que conllevan las técnicas tradicionales. Además, permite hacer el tratamiento con precisión en puntos muy localizados y sin afectar demasiado la integridad del resto de la pieza. En los procesos de corte y limpieza de materiales arquitectónicos mediante láseres de diferentes características se observó la formación de una fase vítrea superficial. La formación de dicha fase abrió las puertas al mercado de cerámicos de construcción por vitrificación. Alrededor del tema surgieron varias patentes industriales que describen diversos procedimientos para marcar productos de gres con fines decorativos [Estepa, Hannan, Gaillard Rieck, Steen]. En la actualidad, el mercado de materiales cerámicos con láser es un activo campo de investigación y constituye una alternativa a las desventajas presentadas por las técnicas de marcado convencionales anteriormente

Introducción

descritas. Como las demás técnicas, la decoración y marcado con láser tiene sus ventajas e inconvenientes, por lo tanto su utilización dependerá de las características y cantidad de las piezas a procesar.

Las más recientes innovaciones han sido realizadas a partir de 1990 por empresas privadas que en colaboración con fabricantes de sistemas láser, productores de pigmentos cerámicos y universidades han conseguido aplicar esmaltes de color sobre azulejos blancos [Bosnos, Hory, Lenhart]. A pesar del avance que estos desarrollos representan en el campo de la decoración cerámica, y si bien se han realizado congresos técnicos, existen muy pocas publicaciones de carácter científico que informen acerca de los procesos y parámetros que intervienen en la formación de las fases vítreas y esmaltes duraderos y de calidad óptica apreciable.

El presente trabajo pretende estudiar el procedimiento de marcado por vitrificación de baldosas de gres y el esmaltado de color sobre azulejos blancos, mediante irradiación con un láser de Nd:YAG, de modo que se puedan obtener patrones gráficos duraderos, con una calidad visual apreciable. Además se busca comprender los mecanismos que intervienen en estos procesos y cómo influyen los parámetros de marcado en las características de los patrones obtenidos.

La memoria del trabajo ha sido estructurada en cinco capítulos como sigue:

En el primer capítulo se exponen las generalidades del marcado con láser de cerámicas de construcción. En este capítulo se hace una introducción al tipo de piezas cerámicas utilizadas en los experimentos. Seguidamente, se hace una descripción de las técnicas convencionales más utilizadas en el marcado decorativo de las cerámicas. A continuación se presenta una revisión de antecedentes del marcado y procesado láser de cerámicas de construcción. Para cerrar el capítulo se hace una breve discusión de los fenómenos físicos que pueden tener lugar durante la irradiación de las cerámicas.

En el segundo capítulo se describe la instalación de marcado láser empleada en los experimentos de marcado, así como las técnicas de caracterización utilizadas en el análisis morfológico, composicional y funcional de las materias primas y de las fases

formadas después del marcado. Finalmente, se presentan los resultados de la caracterización de las muestras y materiales empleados.

El tercer capítulo contiene los resultados del marcado por vitrificación con láser de tres cerámicas de gres de diferente coloración. En este capítulo se analiza la evolución dimensional, las características morfológicas y la composición elemental de líneas y áreas marcadas con diferentes potencias y velocidades de barrido del haz. Se incluye además un apartado en el cual se ilustra la contribución que sobre la calidad de las líneas marcadas conlleva el precalentamiento de las cerámicas.

En el cuarto capítulo se presentan los resultados del marcado por vitrificación con láser con aporte de material. En los experimentos se utilizó hematita (Fe_2O_3), como material de aporte sobre la superficie de las baldosas, buscando mejorar el contraste óptico de las fases vítreas obtenidas con el material cerámico no irradiado. Además, se analiza la incorporación del recubrimiento en el vitrificado y su dependencia con los parámetros tecnológicos del marcado.

En el quinto capítulo se expone el procedimiento de esmaltado de azulejos por aplicación sobre cubierta de esmaltes coloreados que posteriormente son irradiados con el láser. Los barnices utilizados para recubrir los azulejos incluyen fritas de alto y bajo poder fundente y pigmentos cerámicos de diferente poder tinturante. La evaluación de la calidad de las líneas marcadas incluye el análisis morfológico y dimensional para determinar los procesos que intervienen en la incorporación de los pigmentos al esmalte-soporte y su adherencia a fin de obtener esmaltes de color uniforme con el mínimo deterioro del sustrato.

Por último representan las conclusiones más relevantes de este trabajo.

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN AL MERCADO Y ESMALTADO CON LÁSER DE CERÁMICAS DE CONSTRUCCIÓN.

1.1. CERÁMICAS DE CONSTRUCCIÓN.

Las cerámicas de construcción, también conocidas con el nombre de productos cerámicos estructurales, son ampliamente utilizadas en diferentes aplicaciones tales como edificios, instalaciones sanitarias, caminos y otras obras con fines funcionales y/o decorativos. Las materias primas empleadas para su fabricación incluyen una amplia variedad de arcillas y esquistos. La clasificación de un producto como cerámico estructural requiere que el producto haya sido expuesto a temperaturas suficientemente altas para desarrollar uniones de quemado entre los constituyentes particulados. La unión puede resultar de la fusión parcial de algunos constituyentes que forman uniones vítreas durante el enfriamiento. Ésta también puede deberse a reacciones entre partículas con o sin la ocurrencia de fusión. Existe una amplia variedad de productos cerámicos estructurales orientados a diversas aplicaciones conforme a sus requerimientos funcionales. En el campo arquitectónico, los cerámicos estructurales cuentan con gran aceptación en la decoración de espacios interiores y exteriores merced a la gran variedad de formas, colores y acabados que permiten obtener [Schneider p.943].

Los cerámicos estructurales, pueden agruparse en diferentes clasificaciones, según su carga mineral, su textura o acabado superficial y/o su funcionalidad. Entrar a definir cada una de estas clasificaciones resulta un proceso complejo que no constituye un objetivo de este estudio. Los cerámicos empleados en el presente estudio se pueden

clasificar acorde a su funcionalidad y su acabado. Así, un primer grupo está conformado por las baldosas de gres para revestimiento y/o pavimento que son ampliamente utilizados en fachadas y paredes interiores de edificios, senderos peatonales, y jardines entre otros. El segundo grupo lo integran las cerámicas esmaltadas, más concretamente los azulejos, también empleados como revestimientos y pavimentos, pero cuya principal uso es sanitario en aseos, cocinas y piscinas, aunque también es común su utilización en la decoración de fachadas e indicaciones de calles. La selección de estos dos tipos de cerámica no excluye que otras cerámicas estructurales y demás materiales arquitectónicos de origen mineral sean aptos para ser marcados con láser.

El proceso de fabricación de baldosas cerámicas se desarrolla en una serie de etapas continuas que pueden resumirse del modo siguiente: preparación de las materias primas, conformación, secado en crudo de la pieza, y cocción o cocciones, con o sin esmaltado, tal como lo ilustra la figura 1.1. El proceso de producción de cerámicas comienza con la selección de las materias primas que deben formar parte de la composición de la pasta, que fundamentalmente son arcillas, feldespatos, arenas, carbonatos y caolines. En la industria cerámica tradicional las materias primas se suelen utilizar, por lo general, tal y como se extraen de la mina o cantera, o después de someterlas a un mínimo tratamiento. Su procedencia natural exige, en la mayoría de los casos, una homogeneización previa que asegure la continuidad de sus características, lo cual se logra mediante un proceso de molturación, que puede ser vía seca (molinos de martillos o pendulares) o vía húmeda (molinos de bolas continuos o discontinuos). Después de la molturación en seco, el mineral es llevado a una tolva de paletas giratorias donde se acondiciona, agregándole agua y aditivos hasta obtener una pasta homogénea y fluida que luego se deposita en balsas de sedimentación para decantar su exceso de agua. Del contenido final de agua en la pasta depende la selección del proceso de conformación (prensado en seco o extrusión). Si la molturación se realiza en húmedo, la suspensión resultante es conducida a un atomizador para producir un producto sólido de bajo contenido en agua (0.05-0.07 kg de agua/kg de sólido seco). Este último procedimiento tiende a imponerse en la fabricación de pavimentos y revestimientos cerámicos. En la extrusión, que es el proceso predominante, la pasta de arcilla es empujada por un pistón a través de un perfil que da la forma final al producto. En el prensado los ladrillos son conformados con un menor contenido de agua y salen con una consistencia más rígida que los ladrillos extruidos [Schneider p.944].

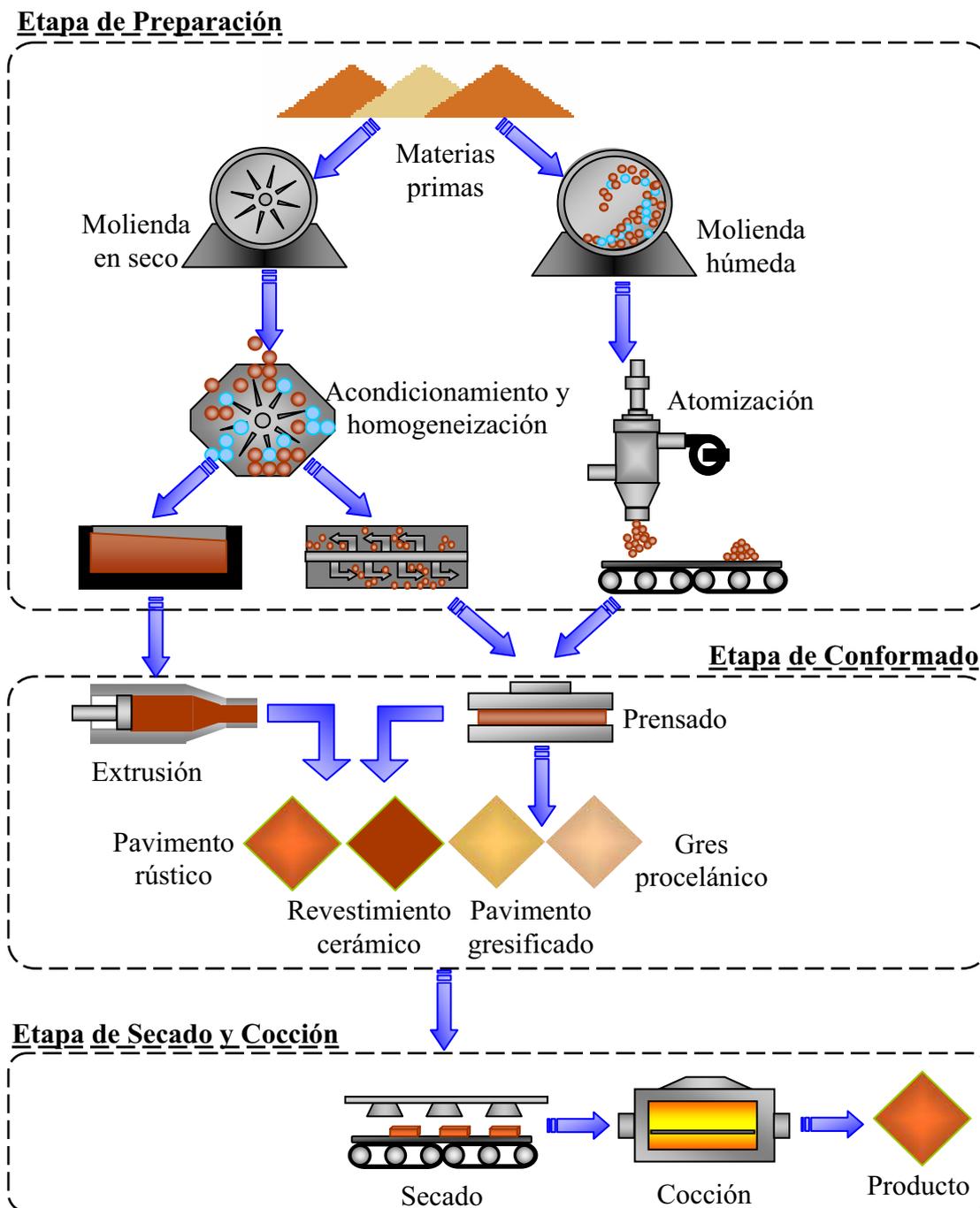


Fig. 1.1. Diagrama de los procesos de fabricación de las cerámicas de construcción.

Posteriormente, las baldosas conformadas se introducen en un secadero, en donde se ponen en contacto con un flujo de gases calientes, con el fin de reducir el porcentaje de humedad en las piezas hasta niveles lo suficientemente bajos

(0.20-0.50 %) como para evitar su estallido durante las etapas de cocción. La operación de cocción consiste en someter a las piezas a un ciclo térmico, durante el cual tienen lugar una serie de reacciones en la pieza que provocan cambios en su microestructura y les confieren las propiedades finales deseadas.

Los materiales cerámicos pueden someterse a una, dos o más cocciones. Las baldosas no esmaltadas reciben una única cocción; en el caso de las baldosas esmaltadas, pueden someterse a una cocción tras la aplicación del esmalte sobre las piezas crudas (proceso mono-cocción), o someterse a una primera cocción para obtener el soporte, al cual se le aplica el esmalte para someterlo luego a una segunda cocción (proceso bi-cocción). La cocción rápida de baldosas cerámicas, actualmente predominante, se realiza en hornos mono-estrato de rodillo, que han permitido reducir extraordinariamente la duración de los ciclos de cocción hasta tiempos inferiores a los 40 minutos, debido a la mejora de los coeficientes de transmisión del calor en las piezas, y a la uniformidad y flexibilidad de los mismos. El proceso de fabricación del producto cerámico finaliza con la etapa de clasificación y embalado [Regueiro, Spaintiles].

El acabado superficial de los pavimentos y revestimientos de gres puede ser modificado agregando arenas, arcillas y colorantes (hematita y/o gohetita para producir colores rojizos) durante el proceso de conformado o posteriormente usando técnicas de texturizado mecánico [Schneider, p.495]. En el caso de los azulejos, el cuerpo cerámico se recubre con una capa de esmalte de entre 75-500 μm de espesor, el cual se aplica para conferir al producto cocido una serie de propiedades técnicas y estéticas, tales como: impermeabilidad, facilidad de limpieza, brillo, color, textura y resistencia química y mecánica [Spaintiles].

El proceso de esmaltado se realiza aplicando sobre el cuerpo cerámico una o varias capas de un barniz compuesto por óxidos minerales en suspensión. El barniz se deposita por medio de un pincel, baño de inmersión o pulverización con algún tipo de pistola o pulverizador. Desde hace poco tiempo, se ha introducido el esmaltado electrostático en seco con fritas y óxidos de circonio [Amorós]. Las piezas esmaltadas se queman nuevamente en el horno, hasta la temperatura necesaria para obtener la fusión de la mezcla de ingredientes, el cual se convierte entonces en un recubrimiento vítreo firmemente adherido al cuerpo de la arcilla. También se le denomina vidriado.

Ambas expresiones se aplican por igual al acabado vítreo resultante de estas operaciones. Existen diversas maneras de clasificar los esmaltes: de alta o baja temperatura, según la temperatura a la que deban llegar para alcanzar su punto de madurez; plúmbicos, alcalinos o feldespáticos según los fundentes empleados en su preparación; también podemos distinguirlos según su textura, aspecto visual o táctil, en esmaltes mates, cristalinos, transparentes, opacos, semi-mates, satinados o iridiscentes, entre otros [Matthes p.27]. La naturaleza de la capa resultante del proceso de cocción es esencialmente vítrea, aunque incluye en muchas ocasiones elementos cristalinos en su estructura [Spaintiles].

El esmalte de un azulejo puede ser preparado a partir de óxidos minerales añadidos en forma individual, en cuyo caso la mezcla recibe el nombre de esmalte crudo. Estos esmaltes están compuestos por aluminosilicatos ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$), que son los formadores del retículo vítreo, uno o más óxidos fundentes, entre los que se encuentran: PbO , B_2O_3 , Li_2O , Na_2O , K_2O , MnO , SrO y BaO ; y elementos opacificadores, de los cuales los más comunes son: SnO_2 , CeO_2 , Sb_2O_3 , As_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 y/o ZrSiO_4 . Además, pueden incorporar diversos pigmentos de los cuales los más estables tienen estructura reticular tipo espinela, como por ejemplo: ZnCr_2O_4 , Fe_3O_4 , CoCr_2O_4 , etc. [Matthes p.96].

Actualmente se utilizan más los esmaltes fritados, llamados así porque incorporan una frita. Una frita es un vidrio que se obtiene a partir de la fusión de las mismas materias primas que componen un esmalte, y que después de ser enfriado bruscamente, es reducido por molienda a un estado de polvo, arenilla o escamas con tamaños entre 5 y 20 μm . El empleo de fritas en el esmalte tiene varias ventajas, entre las que destacan, que muchas de las reacciones de fusión ya tuvieron lugar durante la fabricación de la frita, y que la frita tiene un intervalo de cocción y un coeficiente de dilatación térmico conocido y definido. Además, se logra que los componentes hidrosolubles (Na_2O , K_2O , B_2O_3) queden incorporados como vidrios difícilmente solubles, el efecto tóxico del PbO se neutraliza, las fritas pueden cocerse a temperaturas más bajas y más deprisa, y el contenido de SiO_2 y Al_2O_3 puede ser a menudo más elevado que en los esmaltes crudos de composición similar, por lo que la resistencia química y mecánica se ve mejorada [Matthes p.95, Rhodes p.191].

1.2. MÉTODOS CONVENCIONALES DE MARCADO Y ESMALTADO DE LAS CERÁMICAS DE CONSTRUCCIÓN.

1.2.1. Técnicas de aplicación superficial.

Los procesos de decoración superficial pueden clasificarse en métodos directos, semi-directos e indirectos. Los métodos de marcado directo, en los cuales el diseño final es creado sobre la pieza cerámica, incluyen pintura manual, coloreado con lápices, pintura por pulverización y “banding”. En los métodos semi-directos, el motivo gráfico o patrón es inicialmente creado en una forma permanente, la cual es empleada para aplicar un barniz o tinta directamente sobre la pieza cerámica. Estos métodos incluyen el estampado, estarcido y serigrafía. Los métodos indirectos son aquellos en los cuales, el diseño y el esmalte son producidos sobre un soporte temporalmente separado (papel, silicona o lámina metálica) desde el cual es transferido sobre la superficie cerámica. Estos incluyen todas las formas de calcomanía y fotolitografía o impresión por compensación [Schneider p.471].

Los métodos directos de pintura manual y de coloreado con lápices son empleados aún en fabricación de piezas que requieren experiencia y el costo de producción es favorable.

La técnica de pulverización es ampliamente usada para producir colores uniformes sobre superficies cerámicas o vítreas. En el sistema convencional de pulverización, se suministra aire comprimido tanto a la pistola de pulverización como al contenedor del recubrimiento. En la pistola de pulverización o aerógrafo, el aire y el barniz se mezclan propulsando el barniz atomizado hacia la superficie de la pieza. Una gran cantidad del material volátil del barniz se evapora antes de alcanzar la superficie de la muestra a recubrir, por lo tanto se debe dosificar una cantidad suficiente de barniz para obtener un recubrimiento con espesor lo más uniforme posible. El principal inconveniente de esta técnica es el riesgo que sobre la salud conlleva la pulverización de materiales con algún grado de toxicidad, tales como productos de plomo y pigmentos basados en óxidos de metales pesados. Por esta razón, la pulverización debe efectuarse en espacios con buena aireación o con sistemas de extracción y siempre usando tapabocas o máscaras de filtro.

La técnica de “banding” es una forma de decoración a bajo costo. En un principio franjas de pintura o esmalte se aplicaban con una brocha sobre la pieza soportada por una mesa rotatoria. El proceso automatizado emplea en lugar de una brocha, un rodillo o rueda de acero templado. No sólo se aplica en diseños primarios, sino también como decoración secundaria para complementar los diseños aplicados mediante otras técnicas más costosas, tales como la serigrafía o las calcomanías.

El método semi-indirecto de estampado o flexografía, produce diseños a partir de un perfil saliente que ha sido creado sobre un sello de elastómero fundido en un molde. Una lámina o rollo, usualmente metálica, se recubre con una capa uniforme de esmalte, contra la que se presiona el sello que subsecuentemente se presiona sobre la superficie de la cerámica para transferir una delgada capa del esmalte. La calidad de la impresión es limitada en términos de la definición, resolución y tonalidad. Sin embargo, es un proceso de bajo costo ampliamente usado en marcado de logotipos comerciales y códigos de barras.

En la serigrafía, la pantalla es simplemente una fina malla de hilos elásticos tensionados sobre un marco rígido. Algunos agujeros están abiertos al paso de tinta, mientras que otros están bloqueados, creando de ese modo un patrón gráfico. El color de impresión es forzado a pasar a través de la malla con una espátula flexible o brocha, reproduciendo el motivo sobre el sustrato. La clave de la decoración por serigrafía es asegurar que la pantalla permanezca linealmente paralela al sustrato durante el contacto con la espátula. Este requerimiento limita la aplicación de la serigrafía a superficies relativamente planas o a superficies exteriores de formas cilíndricas y cónicas.

El estarcido es una técnica de decoración anterior a la serigrafía, y consiste en recortar patrones simples sobre una plantilla, a través de la cual se hace pasar la tinta o barniz mediante un rodillo, brocha o cuchilla. Aunque no es muy empleado en la actualidad, las plantillas son frecuentemente aprovechadas como máscaras en la técnica de pulverización.

La técnica de calcomanía cerámica originalmente consistía en imprimir un diseño sobre un delgado tejido de papel, el cual una vez remojado con agua era prensado contra el sustrato. Posteriormente se desarrollaron las calcomanías de

transferencia térmica, compuestas por colores cerámicos serigrafiados sobre un papel encerado. La calcomanía fue ampliamente usada, a pesar de ser una técnica costosa, debido a que no existía otra alternativa económicamente aceptable para obtener decoraciones multi-color de alta calidad.

La impresión por compensación es una variante de la litografía, en la cual una tinta es extendida en una plancha metálica con imágenes grabadas, que son transferidas a una superficie intermediaria de caucho, que seguidamente mediante una presión controlada transfiere la imagen sobre la superficie a decorar. Con esta técnica se obtienen motivos y/o patrones gráficos de alta calidad. Aunque el equipo y los gastos de sistema sean relativamente altos, el proceso de imprenta actual es relativamente barato.

Todas estas técnicas pueden aplicarse tanto a las baldosas de gres como a los azulejos. En los azulejos estas técnicas o combinaciones de ellas son comúnmente utilizadas para depositar tanto el esmalte cobertor del cuerpo cerámico, como también para aplicar patrones gráficos con fines decorativos.

1.2.2. Técnicas de aplicación en volumen.

Esta definición cubre todas aquellas técnicas que dejan una impresión en alto o bajo relieve de un patrón gráfico definido, bien sea con fines funcionales o decorativos. En el sector de los pavimentos cerámicos, es ampliamente utilizado el marcado por impresión de patrones alfanuméricos o gráficos en alto y/o bajo relieve ubicado en los moldes durante el prensado. La principal ventaja de esta técnica es que no constituye una etapa adicional de proceso, reduciendo así los tiempos de producción. No obstante, cuando los productos deben llevar la marca del cliente, se requieren moldes de acero individuales cuya fabricación es compleja y costosa, encareciendo por tanto el proceso. Además, en producciones continuas, el patrón en relieve sufre desgaste por abrasión, siendo necesario repararlo o reemplazarlo para evitar la distorsión en las marcas, y por tanto se añaden sobrecostos al proceso.

Otra técnica ampliamente utilizada es el grabado de letras y/o motivos gráficos, conformados por bajorrelieves y ranuras sobre baldosas cerámicas destinadas a pasos peatonales y fachadas de edificios. El grabado puede ser realizado con un chorro de

arena y/o óxido de aluminio, proyectado por aire a alta presión sobre la superficie de la baldosa, o bien puede ser hecho con un pantógrafo que usa una cuchilla o broca controlada por computador para formar canales en la superficie de la pieza. La principal ventaja del grabado es que permite marcar en tres dimensiones. Sin embargo tiene varias desventajas. La generación de material sólido particulado ocasiona contaminación ambiental y puede producir irritación o reacciones cancerígenas a los operarios y otras personas que circulan por la zona de trabajo. En el grabado con chorro se requiere la elaboración de máscaras para transferir los motivos y en algunos casos se puede producir una notable diferencia de color entre la superficie y el corte realizado. Además los canales formados en la superficie de las baldosas pueden recoger suciedad, impidiendo que el modelo grabado sea claramente distinguible. A todo lo anterior, se debe añadir que cuando se graban letras, los bordes agudos de los relieves interiores de material son susceptibles a la fractura ocasionando que la letra sea ilegible. La reparación por reemplazo de las baldosas deterioradas es costosa.

1.3. MARCADO Y ESMALTADO DE CERÁMICAS Y AZULEJOS CON LÁSER: PROCESOS, VENTAJAS Y ANTECEDENTES.

En comparación con otros tipos de procesamiento de cerámicos de construcción con láser, tales como el corte y el taladrado [Pascual-Cosp, Rao], el marcado por láser de este tipo de productos es relativamente reciente, datando las patentes más antiguas de la década de 1980 [Adolfi].

El marcado láser puede tener dos objetivos claramente distinguibles. Uno es el marcado con aplicaciones funcionales, en el cual se busca grabar un código alfanumérico sobre la superficie de un producto para indicar la fecha de fabricación, número de lote, etc. El otro es para usos decorativos, como pueden ser la obtención de patrones gráficos, textos artísticos, firmas, imágenes digitalizadas y logotipos. El proceso de marcado se efectúa por uno de los siguientes procesos o la combinación de ellos:

- ✦ Cambio de color por un proceso foto o termo-inducido que cambia la composición química o estructural de la superficie.

Marcado y esmaltado de materiales cerámicos con láser

- ✦ Fusión total o parcial que origina una estructura nueva con propiedades y características diferentes a las del material original.
- ✦ Trazado de una ranura poco profunda en el material por ablación.
- ✦ Blanqueado o cambio de color de un colorante en el material.

Respecto a las técnicas de marcado convencional de cerámicas, el marcado por láser ofrece algunas ventajas, entre las principales se pueden citar las siguientes [Lusquiños, Ready p.538]:

- ✦ El marcado se efectúa sin contacto con la pieza, lo que evita el desgaste de herramientas y no requiere el uso de líquidos refrigerantes.
- ✦ Permite hacer el tratamiento con precisión en puntos muy localizados y sin afectar demasiado la integridad del resto de la pieza.
- ✦ Buena accesibilidad, aún para superficies irregulares, permitiendo marcar formas complejas.
- ✦ Es un proceso de gran reproducibilidad a alta velocidad, que no requiere mantenimiento continuo.
- ✦ Es un proceso a bajo costo y sin desperdicio de material, que resulta eficiente en especial para producciones pequeñas y/o personalizadas.
- ✦ Es fácil de automatizar e integrar (la escritura directa de patrones puede establecerse usando un movimiento controlado por ordenador del haz sobre la pieza).
- ✦ Posibilidad de realizar múltiples tareas en la misma estación de trabajo sin la necesidad de cambiar la herramienta.
- ✦ No genera una contaminación ambiental por residuos nocivos o ruido.

1.3.1. Antecedentes del marcado de cerámicas de gres con láser.

En la actualidad existen varias patentes orientadas al marcado por vitrificación de diversas piezas cerámicas de diferente composición, para lo cual emplean diferentes montajes de instalaciones de láser de alta potencia. Las patentes referentes al marcado por vitrificación con láser de piezas cerámicas de arcilla cocida, se pueden dividir en dos grupos. El primer grupo está conformado por las patentes que describen el método para obtener marcas vítreas por desplazamiento del haz láser focalizado sobre la superficie de la pieza de trabajo [Estepa, Rieck, Steen,]. Estas patentes coinciden en que el marcado puede ser realizado con láseres que emitan en el ultravioleta, el visible o el infrarrojo empleando para ello diferentes tipos de láser, tales como láseres de CO₂, láseres de Nd:YAG, láseres de Ti-Zafiro, láseres de excímero, láseres de diodo, láseres de electrones libres o láseres de semiconductor. Además, establecen que los parámetros de marcado dependerán de las características de cada cerámica y del diámetro del spot del haz láser. El segundo grupo incluye las patentes diseñadas para obtener marcas vítreas de diferentes colores sobre la superficie de baldosas cerámicas y demás objetos de arcilla cocida [Hannan]. El proceso de marcado descrito en esta patente se desarrolla en tres pasos. Primero se realiza un proceso de ablación por láser para grabar en la superficie de la pieza el patrón gráfico deseado. Luego las ranuras producidas son rellenadas con una frita coloreada y por último se vuelve a pasar el haz láser para fundir la frita depositada en las ranuras. Para el proceso de ablación el láser opera a frecuencias de disparo de 20 kHz o menos y para fundir la frita el láser opera en modo CW.

A nivel comercial el marcado por vitrificación con láser de cerámicas de construcción y piedras u otros materiales similares es ofrecido por algunas empresas, radicadas en EEUU, entre las que destacan Brick Markers USA, con sus procesos patentados VitralaseTM y VitrixTM [Brickmarkers]; Midwest Engraving, que utiliza un compuesto epóxico coloreado como relleno [Midwestengraving]; y Laser Light Technologies Inc., con su proceso VitricolorTM [Fundraisingbrick]. El marcado a color que ofrecen estas empresas sólo está disponible en los colores azul cobalto, verde, o negro.

Existen varios estudios relativos al procesado con láser de diversos materiales arquitectónicos de uso común en la industria de la construcción. Entre éstos se

encuentran estudios que muestran como un láser de vapor de cobre (CVL) posibilita la perforación, corte y grabado decorativo de piedras naturales [Zeren]. Las marcas son logradas por arranque de material superficial en las zonas irradiadas (proceso de ablación láser). Dependiendo de la composición mineral de las piedras, en la periferia de las marcas se forma una fase vítrea de un tono más oscuro que el material original. También, se han llevado a cabo investigaciones para estudiar el proceso de ablación en piezas de hormigón de diferentes densidades, y en baldosas cerámicas mecanizadas con láseres industriales de alta potencia, tales como el láser de CO₂, el láser de Nd:YAG y el láser de diodo de alta potencia (HPDL) [Minami, Rao]. Finalmente, se encuentran algunos estudios orientados a obtener la vitrificación superficial por fusión con láseres de HPDL y láseres de CO₂ de diferentes tipos de baldosas cerámicas para mejorar algunas de sus características funcionales [Lawrence_1, Lee].

El marcado por vitrificación con láser que involucra la utilización de fritas coloreadas, es en cierto modo un proceso de aplicación de un vidriado sobre una superficie cerámica. Esto da entrada para hablar de los antecedentes que existen sobre el proceso de vidriado o esmaltado en azulejos de uso sanitario.

1.3.2. Antecedentes del esmaltado de azulejos con láser.

El esmaltado por láser de azulejos se basa en la aplicación de una delgada capa de barniz o pintura vitrificable sobre la superficie esmaltada de un azulejo. La aplicación del barniz se puede realizar mediante brocha, pincel, rodillo, serigrafía o la pulverización (pistola, aerógrafo y aerosol). Sin embargo, se recomienda el uso de serigrafía o la pulverización, ya que permiten un mayor control sobre el espesor de la capa depositada. Como técnica decorativa, el esmaltado o vidriado con láser, viene siendo ofrecido a nivel comercial por dos empresas especializadas, cada una de las cuales tiene su propio proceso patentado [Gaillard, Harrison]. No obstante, el desarrollo del proceso de esmaltado es prácticamente el mismo, con sólo pequeñas diferencias que radican en la composición de los barnices empleados y las recomendaciones de los parámetros de marcado (potencia, velocidad y diámetro del spot del haz) que han de ser utilizados. Las empresas que prestan el servicio son: TherMark Corporation, radicada en EEUU, con su proceso TherMarkTM; y Cerlase S.A.S, radicada en Francia, con su proceso Cerlase[®] [Cerlase, Thermark]. Ambas empresas recomiendan que el proceso se

realice con un láser que emita en el infrarrojo cercano y operando en modo CW o en modo pulsado con frecuencias de repetición entre 30 y 50 kHz. Los láseres recomendados para el proceso cubren los de CO₂, Nd:YAG y Nd:YVO₄. Además, se emplean barnices y tintas especiales basadas en fritas coloreadas con óxidos colorantes cromóforos, espinelas y compuestos organo-metálicos especiales diseñados en asociación con empresas de colorantes como Ferro France Color, con las serie de productos CerMarkTM; y AtLasta Speciality Ink Co. Inc., con su serie de productos LMM. Los barnices para colores claros como el amarillo y el rojo incorporan un compuesto que ayuda a absorber la radiación en el infrarrojo cercano. La incorporación de absorbentes de la radiación láser, permite obtener marcas de poca profundidad y con un color aceptable. En la actualidad estas empresas siguen trabajando en asociación con prestigiosas universidades y con fabricantes de colorantes para mejorar sus barnices y tintas. Además, adelantan investigaciones que permitan obtener un medio de transferencia de color tipo calcomanía.

Hoy en día, varias compañías de colorantes (Hoechst Celanese, BASF AG y M.A. Hanna Color), en cooperación con fabricantes de sistemas láser, orientan trabajos para desarrollar una nueva tecnología de marcado de color con láser que podría permitir usar los láseres en marcados decorativos y ampliar la gama de pigmentos disponibles para tal aplicación. Muchos de estos trabajos son aún confidenciales, sin embargo se están empleando nuevos aditivos que reaccionan químicamente con la luz láser a una longitud de onda específica produciendo un color particular. Los fabricantes también están desarrollando recubrimientos que pueden ser aplicados a la superficie de ciertos materiales para facilitar su marcado láser. Estos recubrimientos pueden ser incoloros o coloreados y pueden ser empleados con propósitos decorativos [Bosnos].

Hasta el momento no existen publicaciones científicas relacionadas con el tema del esmaltado con láser de azulejo u otras piezas cerámicas con fines decorativos. Solamente es posible encontrar publicaciones técnicas o comunicaciones a congresos realizadas por personal asociado a estas empresas, en las que la información suministrada es muy limitada [Hory, Lenhart]. Los estudios científicos que más se aproximan están relacionados con la mejora de las características funcionales de la superficie de bloques de hormigón y azulejos cerámicos vitrificados, mediante la técnica de revestimiento por láser [Akhter, Lawrence_2]. En estos estudios un material de

aporte compuesto fue fundido sobre la superficie de la pieza de trabajo por la acción de un haz láser. En el primer estudio la superficie de la muestra fue recubierta con una fritada comercial (Ferro, UK), que una vez seca fue irradiada con un láser HPDL. En el segundo estudio se utilizó un dispositivo de alimentación automático que depositaba una mezcla de óxidos minerales delante de la trayectoria de desplazamiento del haz de un láser HPDL.

1.4. INTERACCIÓN LÁSER-MATERIA.

Cuando un haz láser incide sobre una superficie, tiene lugar una transferencia de energía dentro de una región muy cercana a la superficie. Esta transferencia energética, involucra procesos de excitación y desexcitación a nivel electrónico de los átomos y/o moléculas del material, en un periodo de tiempo extremadamente corto. En esa región superficial se pueden alcanzar velocidades de calentamiento y enfriamiento extremas del orden de 10^3 a 10^{10} K/s, y aún así, la energía total, típicamente entre 0.1 y 10 J/cm², es insuficiente para afectar, de manera significativa, la temperatura del resto del material. Esto permite procesar sólo regiones muy superficiales bajo condiciones extremas, con un efecto mínimo sobre las propiedades del resto de la pieza de trabajo [Majumdar p.500].

Dependiendo de las condiciones de irradiación y las características superficiales, ópticas y térmicas del material, en la zona sujeta a irradiación se producirán cambios de fase y/o estado, relacionados con procesos de calentamiento, fusión y/o evaporación.

1.4.1. Absorción de la radiación.

Cuando el haz láser incide sobre la superficie de una pieza de trabajo, parte de la radiación es reflejada y otra parte penetra en el material. En materiales opacos, la radiación que penetra es absorbida en un espesor muy pequeño comparado con las dimensiones totales de la pieza de trabajo, usualmente unos pocos micrómetros para los materiales no metálicos [Ready p.175]. Esta fenomenología es esquematizada en la figura 1.2.

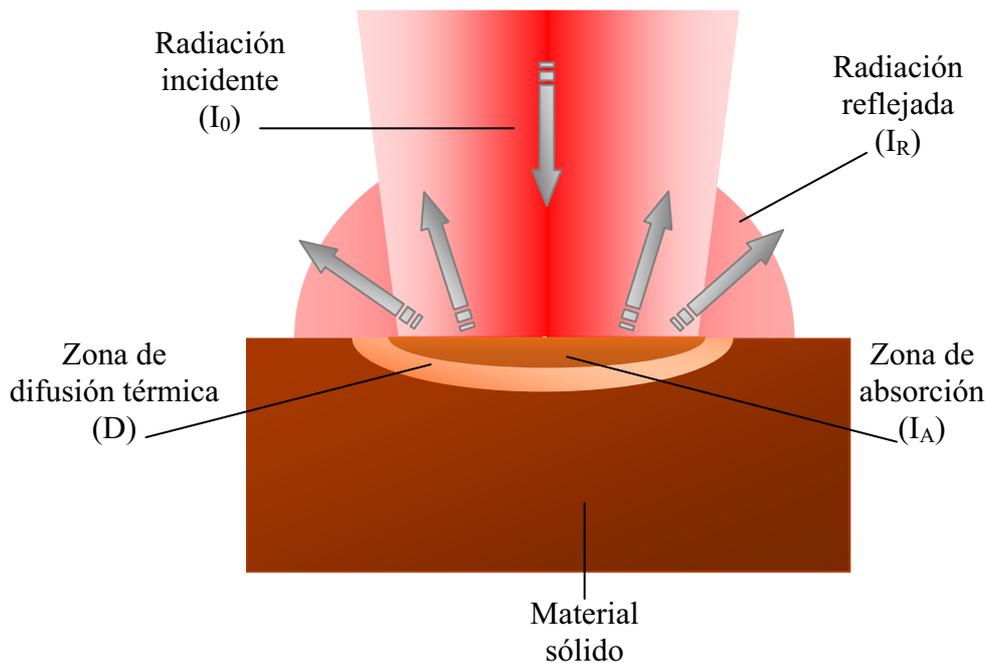


Fig. 1.2. Interacción del haz láser incidente con la superficie sólida del material irradiado.

Las fracciones de energía reflejada y absorbida por un cuerpo dependen de sus propiedades ópticas. Las propiedades ópticas que pueden ser funciones de la longitud de onda y la temperatura, se describen por medio de las relaciones de Fresnel.

En condiciones de incidencia normal la fracción de energía reflejada (R) se expresa en términos del índice de refracción (n) y el coeficiente de extinción (k),

$$R = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \quad [1.1]$$

En materiales no conductores como los cerámicos de construcción, $k < 10^{-6}$ [Ready p.178]. Por lo tanto, si $(n-1) \gg 10^{-6}$, la anterior ecuación se puede expresar de forma simplificada como,

$$R = \frac{(n-1)^2}{(n+1)^2} \quad [1.2]$$

La ley de Beer-Lambert describe en una primera aproximación, la intensidad de la luz que penetra en gran parte de los materiales.

$$I_A(z, t) = I_0(t)(1 - R) \cdot e^{-(\alpha z)} \quad [1.3]$$

donde, I_A es la intensidad de la radiación a una profundidad z de la superficie, I_0 es la intensidad de la radiación que incide sobre la superficie y α es el coeficiente de absorción óptica, el cual se expresa como:

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda} \quad [1.4]$$

Esta expresión es válida en condiciones donde los efectos no lineales no sean significativos. Sin embargo, si se dan procesos de absorción multifotónica, el coeficiente α dependerá también de I_0 . Por otro lado, se puede considerar que la penetración característica de la radiación en el medio es α^{-1} , denominada longitud de absorción óptica.

La fracción de la energía láser que es absorbida produce la excitación de los electrones del material. Si la energía de los fotones incidentes es mayor que varios eV, los electrones excitados podrían ser liberados del material por efecto fotoeléctrico. Sin embargo, en la mayoría de procesos láser en el infrarrojo se emiten fotones con una energía relativamente baja, que en el caso de los láseres de Nd:YAG es de alrededor de 1.2 eV. En estas condiciones, los electrones transfieren la energía en un periodo corto de tiempo, conocido como periodo de relajación, durante el cual interactúan entre ellos y/o con los defectos de la red cristalina, para finalmente regresar a su estado de equilibrio liberando esta energía en forma de calor [Majumdar p.501, Meijer].

1.4.2. Conducción térmica.

La fracción de la energía láser que es absorbida, se almacena en una delgada capa sub-superficial de poca profundidad. La profundidad de penetración (δ) en la que casi toda la energía láser es absorbida, puede ser estimada a partir del coeficiente de absorción óptica del material irradiado, mediante una fórmula sencilla,

$$\delta = \frac{2}{\alpha} \quad [1.5]$$

Usualmente, la energía con la que el haz láser incide es convertida en calor en un tiempo menor a la duración de la interacción con el láser. El perfil de temperatura resultante depende tanto de la energía incidente como de la velocidad de difusión térmica. La difusividad térmica D , en el material irradiado, es una función de su conductividad térmica K , y su calor específico C_p , que matemáticamente se puede expresar como:

$$D = \frac{K}{(\rho \cdot C_p)} \quad [1.6]$$

donde, ρ es la densidad del material. La profundidad (z) a la cual el calor se difunde durante el periodo de irradiación (t_p) viene dada por:

$$z = \sqrt{4 \cdot D \cdot t_p} \quad [1.7]$$

Este parámetro resulta útil para establecer estimaciones aproximadas de la profundidad a la cual el material es afectado térmicamente por la difusión del calor (Fig. 1.2).

Bajo condiciones de flujo de calor unidimensional, la ecuación de balance calórico puede expresarse como:

$$\rho \cdot C_p \frac{\partial T(z, t)}{\partial t} = Q(z, t) + \frac{\partial}{\partial z} K \cdot \frac{\partial^2 T(z, t)}{\partial z^2} \quad [1.8]$$

donde, T y Q son la temperatura y la densidad de potencia suministrada a una profundidad (z) y un tiempo (t) dados. Q sigue una relación funcional con z, de una forma similar a la expresada por la ecuación [1.3]. El balance de calor podría resolverse analíticamente en algunos casos muy particulares. Sin embargo, debido a la dependencia con z y T de las propiedades del material, y a que a los cambios de fase son inevitables, la solución al balance de calor debe ser obtenida por métodos numéricos.

1.4.3. Fusión.

Si la intensidad de la radiación absorbida es suficientemente alta, la temperatura de la superficie alcanza a exceder la temperatura de fusión T_m , ocasionando su fusión. La interfase sólido-líquido, que también es denominada como frente de fusión, avanza hacia el interior del material en todas las direcciones [Ready p.200]. Durante la fusión superficial y la subsiguiente resolidificación, la interfase sólido-líquido se mueve desde la superficie a velocidades en el rango de 1 a 30 m/s. La velocidad de avance del frente de fusión es proporcional al gradiente de temperaturas existente entre el centro y la interfase sólido-líquido [Majumdar p.503].

En el charco de material fundido que se forma, el mecanismo dominante del transporte de calor es la convección. Los gradientes de temperatura a lo largo de la interfase sólido-líquido producen variaciones locales en la tensión superficial del líquido, las cuales junto con los esfuerzos de corte que actúan sobre la interfase, dan lugar a la aparición de corrientes convectivas en el charco. Estas corrientes convectivas son las responsables del mezclado en el charco fundido y por lo tanto controlan la composición en procesos de aleación o revestimiento con láser [Ready p.194, Von Allmen p.130].

Las corrientes convectivas provocan un desplazamiento del líquido desde el centro hacia la periferia del charco y desde la superficie hacia abajo, creando un menisco. La dirección en que fluyen las corrientes convectivas determina el modo en que avanza el frente de fusión y consecuentemente la forma que adopta el charco

fundido tras su solidificación. La derivada de la tensión superficial ($\partial\sigma/\partial T$) es la que determina la dirección del flujo convectivo. Una derivada negativa ($\partial\sigma/\partial T < 0$) origina que la tensión superficial del líquido en el centro de la superficie, que está a más alta temperatura, sea más baja que la del líquido en contacto con la interfase sólido-líquido, que se halla a una menor temperatura. Esto causa que, en la superficie el líquido se desplace desde el centro hacia los bordes y, en el centro desde el fondo hacia la superficie, originando un charco más ancho que profundo, como lo muestra la figura 1.3 (a). Cuando la derivada es positiva ($\partial\sigma/\partial T > 0$) las corrientes van en sentido inverso, de modo que se forma un charco más profundo que ancho, como lo muestra la figura 1.3 (b) [Gruhn].

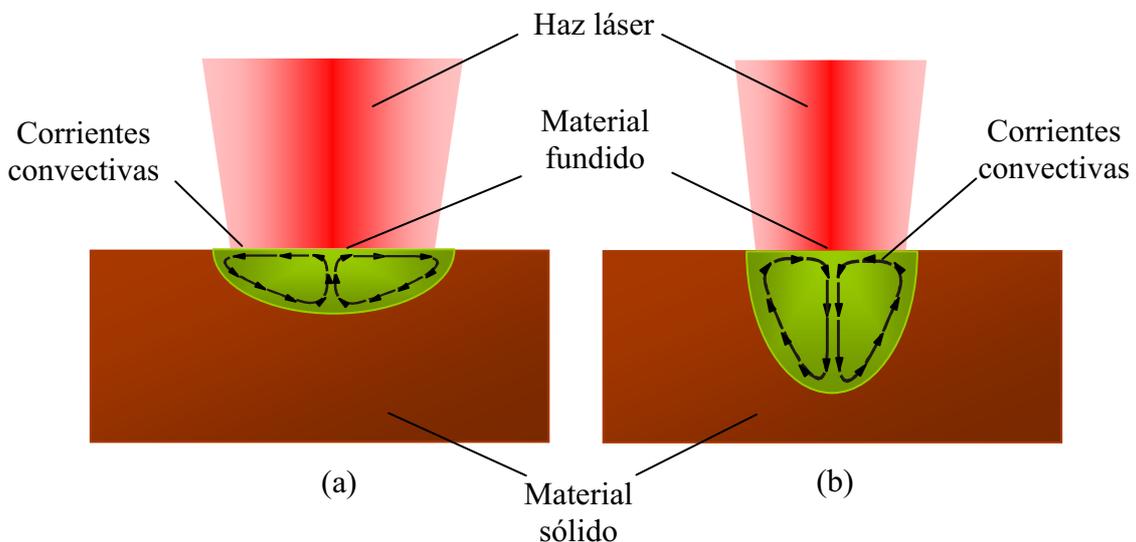


Fig. 1.3. Movimiento convectivo debido a la variación de la tensión superficial del charco con la temperatura y forma en la que evoluciona el charco de material fundido para (a) $\partial\sigma/\partial T < 0$ y (b) $\partial\sigma/\partial T > 0$.

Existen varios modelos y simulaciones que intentan describir las interacciones que tiene lugar en el charco de material fundido [Hoadley, Peligrad_1, Schulz]. Se han establecido algunos modelos dinámicos que buscan explicar o predecir la evolución dimensional y térmica de los charcos formados en baldosas cerámicas irradiadas con láser [Peligrad_2, Peligrad_3]. También es posible encontrar formulaciones matemáticas que intentan predecir la velocidad con la que el frente de fusión (interfase

sólido-líquido) se desplaza [Ready, p.200]. No obstante, el análisis de todos estos modelos queda fuera del alcance del presente estudio.

1.4.4. Vaporización- formación de un plasma.

En el charco fundido, la absorción de la radiación láser suele ser mucho más significativa que en el material sólido. Este aumento es debido a dos importantes mecanismos, que son conocidos como ionización en avalancha e ionización y absorción multifotónica. La ionización en avalancha se origina cuando los electrones libres en el líquido oscilan y ganan energía en el campo eléctrico de la radiación láser. Cuando estos electrones colisionan con las moléculas neutras del líquido, dan lugar a su ionización y a la generación de más electrones libres, después de lo cual el proceso se repite. La ionización y absorción multifotónica se origina cuando una molécula del líquido absorbe dos o más fotones, después de lo cual la molécula puede ionizarse o disociarse. Las moléculas ionizadas pueden absorber fuertemente la energía incidente, de una forma a como ocurre en la ionización en avalancha. Ambos mecanismos son capaces de transferir a los líquidos una gran cantidad de energía térmica. Cuando la superficie del líquido alcanza la temperatura de vaporización se produce la formación de una delgada capa de vapor sobre la superficie del charco de material fundido [Ready p.264]. Esta capa de vapor, está formada por moléculas y átomos, algunos de los cuales se ionizan en función de la temperatura, dando origen a iones y electrones libres.

La presión del vapor tiende a acrecentar el menisco formado en la superficie del charco por los gradientes de tensión superficial. A la vez que esto ocurre, también sucede que los electrones libres son acelerados por el campo electromagnético del haz láser, y a través de colisiones inelásticas, ionizan las moléculas y átomos neutros del vapor, generando un proceso de avalancha conocido como Bremsstrahlung inverso. Conforme la intensidad de la energía incidente es mayor, el vapor cada vez más ionizado se convierte en un plasma, el cual se expande en todas direcciones. La expansión de este plasma en la dirección de incidencia del haz, ejerce una presión de retroceso sobre la superficie del líquido, desplazándolo sobre la interfase sólido-líquido. Este comportamiento que es conocido con el nombre de efecto pistón, también puede originar la expulsión de gotas de líquido en dirección radial. Además, el volumen de líquido desplazado hacia la interfase sólido-líquido causa que el material remonte las

zonas de superficie sólida cercanas al charco fundido [Ready p.195]. Esta situación es representada en la figura 1.4.

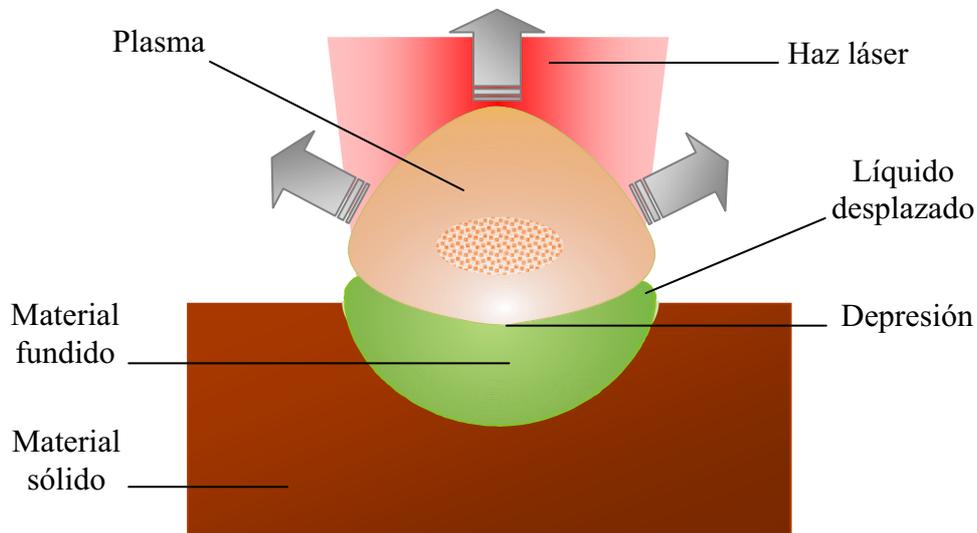


Fig. 1.4. Interacción del vapor o plasma formado con la superficie del charco de material fundido.

El plasma generado, ocupa entonces, la cavidad formada absorbiendo eficientemente la radiación láser y la reemite como radiación de cuerpo negro, calentando el líquido circundante. Los mecanismos de conducción y convección transfieren el calor hacia el material sólido, aumentando de esta forma el volumen de material fundido [Migliore p.74, Ready p.311].

Cuando el haz láser se desplaza hacia una nueva posición, el líquido aún en estado visco-plástico fluye llenando la cavidad para luego solidificar. El líquido fluye hacia la cavidad debido principalmente al empuje que ejerce la componente radial de la presión del plasma formado. No obstante, la fuerza de gravedad que actúa sobre el líquido y su mayor viscosidad en las zonas cercanas a la interfase sólido-líquido pueden favorecer el flujo hacia la cavidad [Rubahn p.206]. Este comportamiento se esquematiza en la figura 1.5.

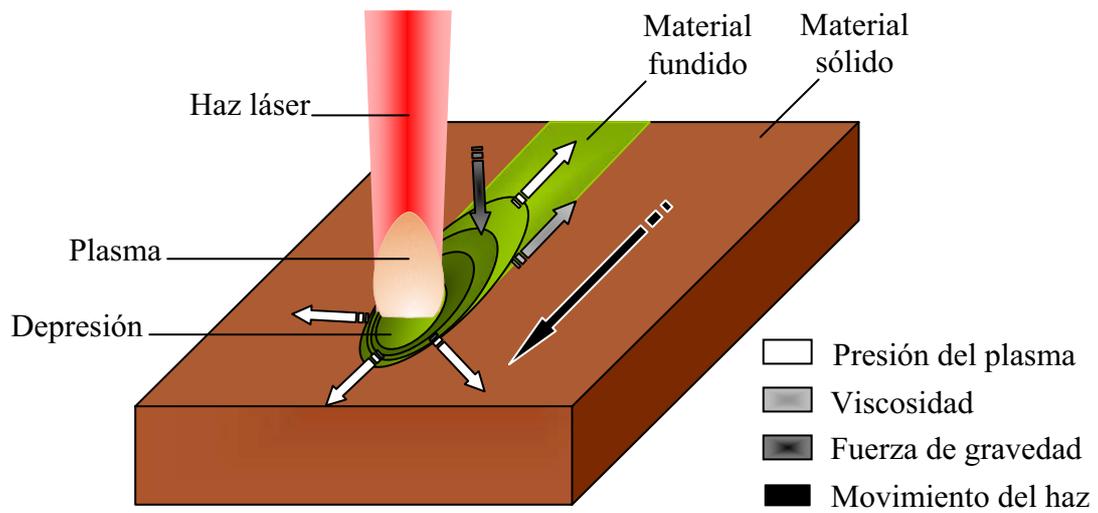


Fig. 1.5. Acción de la presión del plasma, viscosidad y la fuerza de gravedad sobre el charco de material fundido.

CAPÍTULO 2

EQUIPOS, TÉCNICAS Y MATERIALES EXPERIMENTALES.

En este capítulo se describen la instalación experimental de marcado, los materiales utilizados en los experimentos de marcado y esmaltado, además de las técnicas experimentales utilizadas para la caracterización de éstos y de las estructuras resultantes de los correspondientes procesos de marcado y esmaltado superficial. El conocimiento tanto de las características del haz láser como de los materiales empleados es fundamental para la interpretación de los resultados expuestos en los siguientes capítulos. Para cumplir con este propósito, se presenta una caracterización de las propiedades físicas del haz láser. Estas propiedades comprenden la potencia media, la densidad de energía y la distribución espacial del haz láser. Además, se describen las técnicas empleadas para medir dichas propiedades. Otras técnicas que se describen son las relativas a la caracterización morfológica, estructural y composicional de los materiales utilizados en los experimentos, entre los que se encuentran baldosas cerámicas de gres, azulejos de uso sanitario, fritas y pigmentos empleados en la elaboración de barnices. Luego, se presentan los resultados de la caracterización de estos materiales. Finalmente se describe el método seguido para la elaboración y aplicación de los barnices.

2.1. INSTALACIÓN EXPERIMENTAL DE MARCADO.

La instalación de marcado está conformada por un láser industrial multimodo de Nd:YAG Baasel Lasertech LBI-6000, una cabina de control, una terminal informática y

una cámara de tratamiento. A continuación se presenta una descripción ampliada de estos elementos.

2.1.1. El láser de Nd:YAG.

El láser de Nd:YAG, que constituye el elemento principal de la instalación de marcado, es un láser de estado sólido que emite radiación en el infrarrojo cercano ($\lambda=1064$ nm), que puede operar en los modos continuo (CW) y pulsado con una potencia máxima de salida de 70 W. En la figura 2.1 se presenta un esquema del láser, ilustrando los elementos que lo componen.

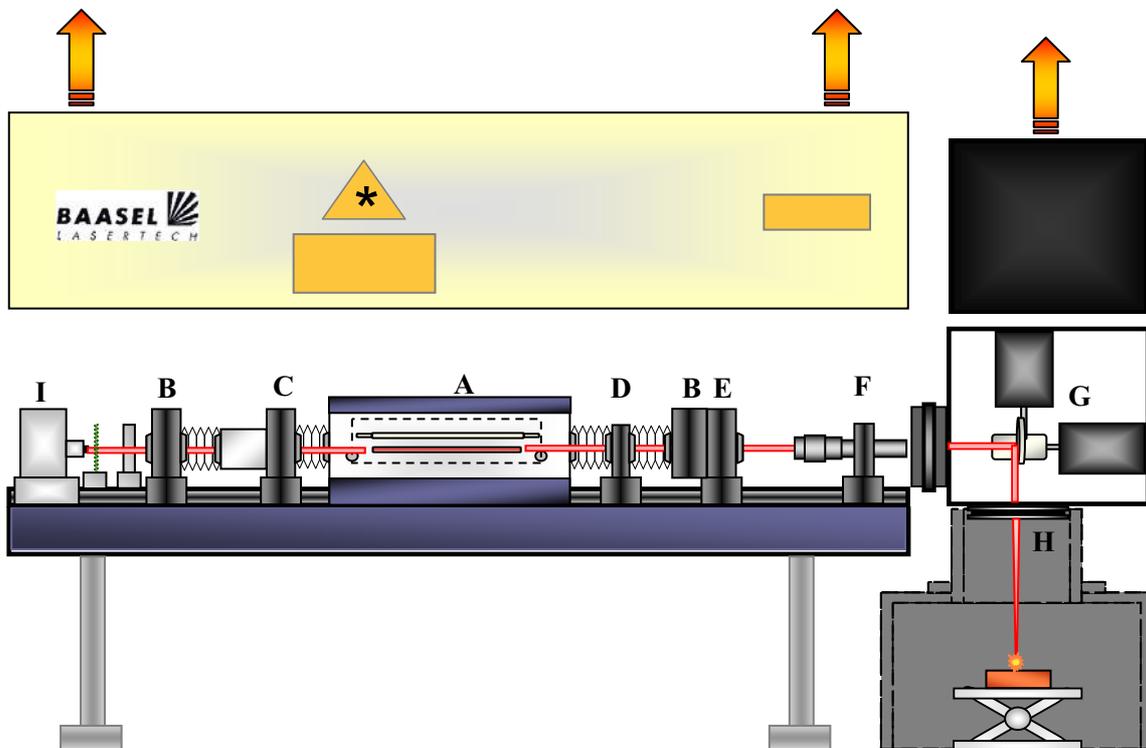


Fig. 2.1. Esquema del láser de Nd:YAG. (A) Unidad de excitación, (B) espejos, (C) Q-Switch acusto-óptico, (D) soporte para aperturas, (E) obturador de seguridad, (F) expansor del haz, (G) espejos galvanométricos, (H) lente de focalización, (I) fotodiodo.

El componente principal del láser de Nd:YAG es la unidad de excitación óptica conformada por un cristal cilíndrico de $Y_3Al_5O_{12}$ dopado con iones Nd^{+3} como medio activo, y por una lámpara de Kr de arco continuo (3.5 kW) que actúa como fuente de bombeo óptico, al suministrarle intensidades eléctricas entre 10 y 22 A (Fig. 2.1-A). La cavidad resonante en la que se encuentra está delimitada por dos espejos cóncavos semireflectantes, que se comportan como un resonador amplificando el efecto láser (Fig. 2.1-B). El espejo anterior tiene una reflectancia del 80% mientras que la del espejo posterior es del 99%. Entre la unidad de excitación y el espejo posterior se encuentra un obturador tipo Q-switch acusto-óptico (Fig. 2.1-C) que posibilita operar en modo CW o en modo pulsado con frecuencias de repetición de disparo en el rango de 1 a 30 kHz. Estos elementos constituyen la cavidad resonante en la cual se genera el efecto láser. Dentro de ésta y entre la unidad de excitación y el espejo anterior es posible introducir aperturas cilíndricas de diámetro variable (Fig. 2.1-D), lo cual, posibilita modificar la distribución espacial del haz y, por tanto, su forma y dimensiones. Aparte de la cavidad resonante, el láser cuenta con otros componentes que desempeñan funciones de igual importancia para una operación eficiente y segura del sistema. Unido al espejo anterior y delante de éste, se encuentra un obturador de seguridad (Fig. 2.1-E). A continuación se ubica un expensor de haz (Fig. 2.1-F), cuya función es aumentar el diámetro del haz para ampliar el grado de focalización del haz láser sobre la muestra a tratar. Saliendo del expensor el camino óptico del haz continua hacia un cabezal, donde se ubican un par de espejos galvanométricos (Fig. 2.1-G) que controlan el desplazamiento del haz sobre las muestras a velocidades comprendidas entre 1 y 1200 mm/s. A la salida del cabezal se encuentra acoplada una lente intercambiable de 160 mm (Fig. 2.1-H), la cual permite enfocar el haz en un punto específico sobre la muestra a tratar. Detrás del espejo posterior se ha incorporado un fotodiodo rápido sensible a la radiación infrarroja (Fig.2.1-I), el cual posibilita conocer el perfil temporal de los pulsos láser en el modo de operación pulsado.

Este sistema tiene un campo de irradiación circular de 16 cm de diámetro con un desplazamiento mínimo del haz de 20 μm en el plano focal de la lente, que permite obtener un spot de haz focalizado de 300 μm de diámetro. La inercia de los espejos galvanométricos y, por tanto, la precisión en el posicionamiento del haz puede ser controlada mediante la introducción de tiempos de espera en el comienzo y el final del marcado de las trazas.

2.1.2. La cabina de control.

La cabina de control es la parte de la instalación láser que se encarga del control eléctrico y electrónico del láser, y de su refrigeración. La parte eléctrica está compuesta por elementos tales como tomas de corriente, conectores y transformadores que tienen por función regular el suministro de energía eléctrica en los rangos requeridos para el correcto funcionamiento del sistema. Los sistemas electrónicos son los responsables de la operación eficiente del láser controlando entre otros dispositivos, el Q-switch, la lámpara de Kr y los espejos galvanométricos. Además, entre los sistemas electrónicos se encuentran los puertos E/S, circuitos de control informático y de detección de fallos o averías. El sistema de refrigeración está constituido por dos circuitos de refrigeración independientes y un intercambiador de calor con suministro exterior de agua. Uno de estos circuitos está conectado a una red exterior de agua y sirve para refrigerar los equipos electrónicos de potencia. El otro circuito funciona con agua desionizada cuya función es refrigerar elementos muy sensibles a cualquier perturbación, como lo son la unidad de excitación, el Q-switch y los espejos galvanométricos.

Otro accesorio importante es una botonera desde la cual se puede dar inicio al proceso de marcado una vez los programas han sido cargados al láser, pero que también posibilita interrumpir el proceso ante una emergencia o detección de un fallo.

2.1.3. La terminal informática.

La terminal informática está conectada por medio de los puertos E/S a un ordenador ubicado en la cabina de control, el cual almacena un software que controla los parámetros de operación del láser y que además incluye un lenguaje de programación. La terminal informática está constituida por un monitor VGA, una CPU y un teclado, que permiten al usuario interactuar con el láser, haciendo uso del lenguaje de programación. De esta forma se pueden elaborar, almacenar y ejecutar programas en los cuales el usuario especifica parámetros tales como, la intensidad eléctrica de la lámpara de excitación, el modo de operación en CW o pulsado, la velocidad de desplazamiento del haz y la trayectoria que éste ha de seguir sobre la pieza de trabajo. El software también permite importar imágenes y logotipos que previamente

vectorizados con un programa gráfico adecuado pueden ser marcados sobre una superficie apropiada.

2.1.4. La cámara de marcado.

La cámara de tratamiento está compuesta por un cubículo de PVC opaco de color gris que ayuda a proteger de la radiación reflejada y difusa. Está dotado con sistema de extracción de los humos nocivos que puedan generarse en los tratamientos. Desplazando una puerta corrediza se introducen las muestras a tratar y se colocan sobre un posicionador vertical que ayuda a focalizar el haz sobre su superficie. La puerta corrediza cuenta con una ventana de acrílico transparente que hace posible observar que el proceso de marcado se complete sin ninguna anomalía.

2.1.5. Características del haz láser.

Las características de las fases o estructuras originadas en las muestras irradiadas con el láser dependen en gran medida de los parámetros del procesamiento. Cuando el haz láser incide sobre una muestra, lo hace con una cierta potencia, energía y distribución espacial que son las características que lo describen y determinan su interacción con los materiales irradiados y las transformaciones que en ellos produce. Por esta razón resulta necesario y conveniente conocer las características del haz, así como también las técnicas utilizadas para su caracterización.

En este mismo apartado se refirió que el láser de Nd:YAG puede operar en los modos CW y pulsado. Cada uno de estos dos modos determina la distribución temporal en la que la energía del haz láser incide sobre las muestras como se verá a continuación. En el modo CW la radiación es emitida de manera constante desde el inicio hasta el final del tratamiento, y durante este periodo de tiempo la potencia se mantiene también constante.

En el modo pulsado la radiación es emitida en forma de pulsos de igual duración τ , y en un número determinado por la frecuencia de repetición ν escogida (1-30 kHz). Para ambos modos de operación, la potencia media P_m , suministrada durante el

tiempo t , que dura la irradiación puede ser obtenida por integración de la potencia instantánea $P(t')$, según se indica en la siguiente ecuación:

$$P_m = \frac{1}{t} \int_{t_0}^{t_0+t} P(t') dt' \quad [2.1]$$

donde t_0 es el instante inicial.

Para conocer la energía total emitida por un pulso E_p , basta con integrar su potencia instantánea $P(t)$, en un tiempo igual a su duración τ , que es necesariamente menor que el periodo entre pulsos T :

$$E_p = \int_{t_0}^{t_0+\tau} P(t) dt \quad [2.2]$$

Las transformaciones o modificaciones inducidas por el haz láser sobre el material irradiado dependen en gran medida de la cantidad de energía por unidad de superficie con la que el haz incide sobre la pieza de trabajo. Esta energía incidente E por unidad de superficie S se denomina densidad de energía E_d y puede ser calculada mediante la siguiente ecuación:

$$E_d = \frac{E}{S} \quad [2.3]$$

Para un haz que se mueve en una trayectoria L , a una velocidad constante v , esta relación se puede desarrollar hasta obtener la expresión de la densidad de energía E_d , en función de los parámetros de proceso, suponiendo que la distribución en el haz es homogénea y cuadrada.

$$E_d = \frac{E}{S} = \frac{P_m \cdot t}{d \cdot L} = \frac{P_m \cdot L}{d \cdot L \cdot v} = \frac{P_m}{d \cdot v} \quad [2.4]$$

en donde E_d es la densidad de energía, P_m es la potencia media del láser, d es el diámetro del spot del haz láser y v es la velocidad de barrido.

2.1.5.a. Medida de la potencia media y de la energía del haz.

Tanto para el modo CW como para el modo pulsado, la potencia media del haz es determinada por la intensidad eléctrica suministrada a la lámpara de excitación. La medida de la potencia se realiza irradiando la superficie de una termopila (Gentec PS-150) por un periodo de 3 minutos con el haz desfocalizado para no dañar el aparato de medida. Los 3 minutos son suficientes para que la temperatura en el medidor se estabilice, lo cual es necesario para conseguir una lectura correcta de la magnitud. La radiación absorbida por la termopila genera una señal de tensión eléctrica continua, que es registrada por un voltímetro. Esta señal leída en mV se traduce a potencia en W, mediante la relación de equivalencia $363.7 \mu V=1W$.

Los valores de potencia obtenidos sirven para obtener curvas de calibración de la potencia media del haz en función de la intensidad de corriente suministrada por la lámpara de excitación tal como puede verse en la figura 2.2. Se observa que existe una relación lineal entre la intensidad de corriente suministrada por la lámpara y la potencia media del haz láser. Cuanto mayor es la intensidad de la lámpara, mayor es también la potencia de salida del haz. Esto se debe a que al aumentar la intensidad de la lámpara de excitación, mayor es la radiación fotónica que llega al medio activo (cristal de Nd:YAG), produciendo un aumento del bombeo óptico que se traduce en un mayor número de estados excitados, y consecuentemente mayor será también el número de emisiones fotónicas estimuladas por unidad de tiempo. Además, se puede ver que la potencia media, aumenta con la frecuencia de repetición. Esto se debe a que el aumento de frecuencia produce un número mayor de pulsos emitidos por unidad de tiempo y aunque la energía por pulso disminuye, lo hace a un ritmo menor, lo que conlleva a un aumento de la potencia media emitida durante un tiempo mayor al periodo de disparo. De la figura 2.2 también se desprende que el láser puede suministrar potencias de hasta 73 W (a 22 A) en modo CW. Esta curva de calibración corresponde a una lámpara de excitación nueva, por lo cual no es de extrañar que la potencia máxima sea mayor que la indicada por el proveedor del equipo que es de 70 W (a 22 A) en modo CW. Cada cierto

periodo de tiempo se debe repetir esta calibración ya que, con el uso continuado, las lámparas de excitación se van agotando, lo cual provoca una disminución de la potencia media.

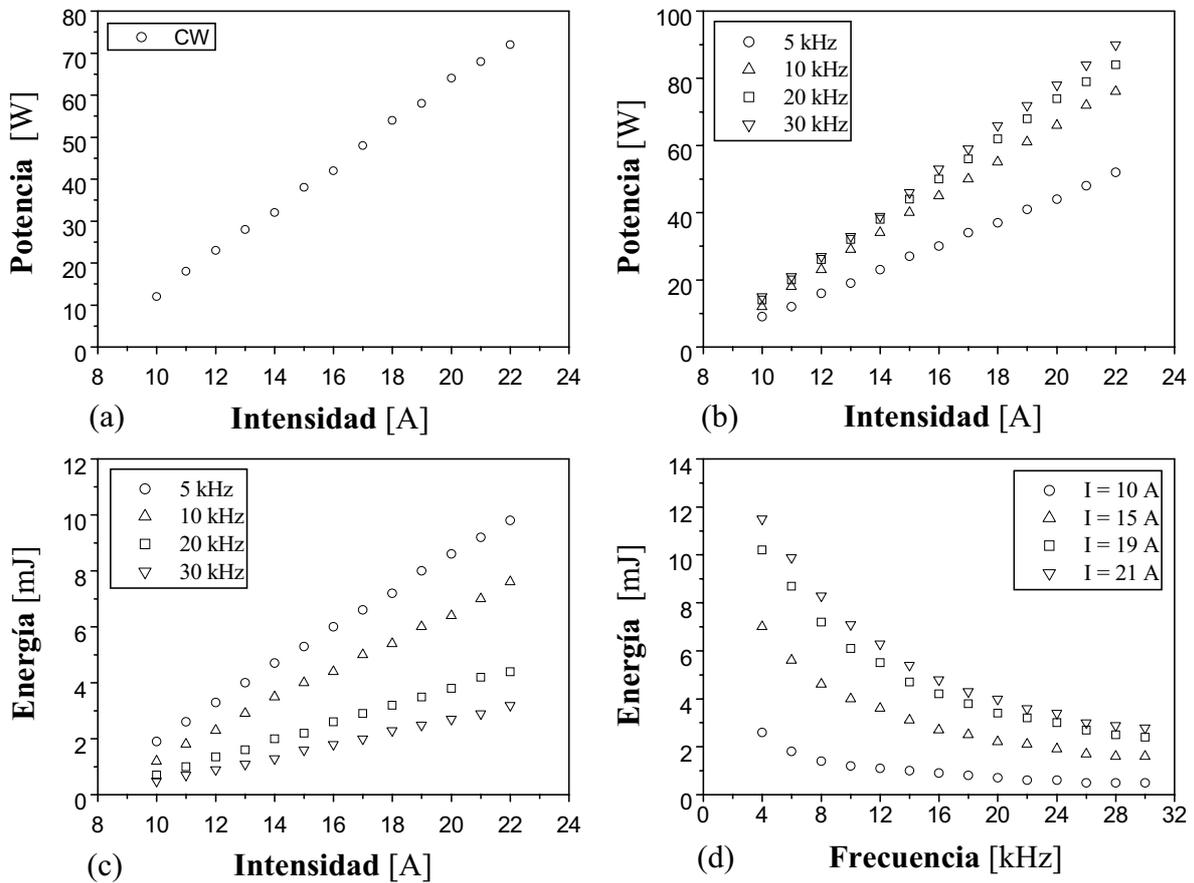


Fig. 2.2. Curvas de calibración para (a) la potencia del haz láser en modo CW en función de la intensidad de corriente de la lámpara de excitación, (b) la potencia media en función de la intensidad para diferentes frecuencias de repetición, (c) la energía de los pulsos en función de la intensidad de lámpara para diferentes frecuencias de repetición. y (d) la energía de los pulsos en función de la frecuencia de repetición para diferentes intensidades de lámpara.

En el modo pulsado, la energía de los pulsos viene determinada por la intensidad de la lámpara de excitación y por la frecuencia de repetición. La medida de la energía en

modo pulsado, se efectúa haciendo incidir el haz completamente desfocalizado sobre la superficie de un medidor piroeléctrico Gentec ED-200 LA. Por cada pulso que incide, el piroeléctrico envía una señal eléctrica a un osciloscopio, cuya tensión eléctrica máxima es proporcional a la energía del pulso. Para minimizar el error de lectura que produce el primer pulso más energético, se recurre a promediar sobre un tren de pulsos con una duración inferior al tiempo de respuesta del piroeléctrico (0.5 ms). El número de pulsos para cada frecuencia de repetición, se puede visualizar en el osciloscopio. Esto es posible gracias a que el fotodiodo rápido, recoge una parte de la radiación que escapa por el espejo posterior de la cavidad resonante. Con el número de pulsos N , y la tensión eléctrica V , es posible calcular la energía por pulso E_p , mediante la siguiente fórmula:

$$E_p = \frac{V}{NK} \quad [2.5]$$

donde, el factor de conversión $K= 9.41 \text{ V/J}$.

Las curvas de calibración de la energía por pulso se pueden ver en la figura 2.2. Estas figuras muestran que la energía de los pulsos aumenta proporcionalmente con la intensidad, pero disminuye con la frecuencia. El aumento de la energía con la intensidad y el periodo entre pulsos es lógico si se considera que, cuanto mayor sea la potencia de bombeo óptico, proporcional a la intensidad de excitación de la lámpara, mayor será la energía almacenada en el cristal de Nd:YAG, que, posteriormente, será descargada en cada pulso láser. Asimismo, cuanto más tiempo disponga el medio activo para recargarse, inversamente proporcional a la frecuencia, mayor será también la energía almacenada en el cristal de Nd:YAG, que, posteriormente, será descargada.

2.1.5.b. Determinación de la distribución espacial del haz.

La distribución espacial de energía se midió haciendo incidir el haz láser sobre una ventana de cuarzo inclinada, la cual transmite la mayor parte de la radiación y refleja sólo una pequeña fracción de ésta. La radiación reflejada se hizo incidir a través de dos filtros de absorción sobre un analizador de haz láser BeamStar CCD (Ophir Optoelectronics Ltda.), el cual incorpora una cámara CCD que permite realizar un análisis bidimensional de la distribución de intensidad del haz en tiempo real. La cámara

CCD está compuesta por un mosaico de detectores en dos dimensiones cada uno de los cuales es un píxel, que instantáneamente registran la cantidad de energía que incide sobre su superficie, almacenándola como un patrón gráfico del haz láser. La distribución de intensidad del haz es grabada píxel por píxel y con la ayuda de un software para análisis de imágenes es mostrada como un mapa topográfico de dos dimensiones o como una vista isométrica tridimensional. Además, por medio del software se pueden obtener los perfiles de la distribución espacial de intensidad a través de las secciones horizontal y vertical del haz. La figura 2.3 muestra los mapas en dos y tres dimensiones de la distribución espacial de intensidad en el haz láser, como también los perfiles calculados para cortes horizontales y verticales.

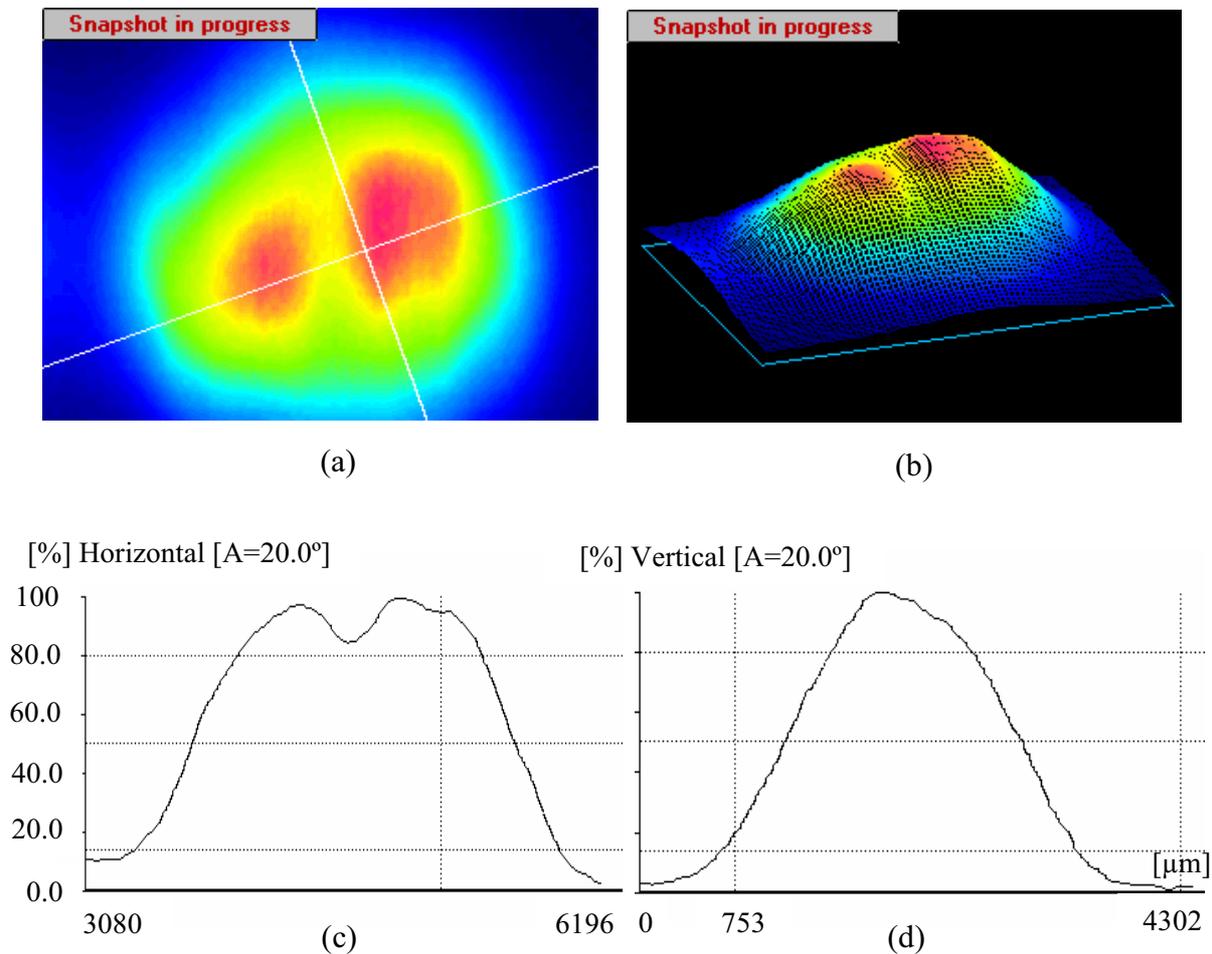


Fig. 2.3. Distribución espacial de intensidad del haz del láser de Nd:YAG. (a) Mapa 2D con los ejes. (b) Imagen isométrica en 3D. (c) Perfil de un corte en el eje mayor. (d) Perfil de un corte en el eje menor.

Esta figura permite ver que el haz es multi-modo y tiene una forma aproximadamente elíptica con dos picos centrales de intensidad máxima desde los cuales la intensidad del haz disminuye en dirección axial. El perfil de distribución espacial de intensidad en el eje mayor deja ver claramente los dos picos. El perfil de distribución espacial de intensidad en el eje menor muestra un solo pico con una distribución espacial muy cercana a la gaussiana.

2.2. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.

2.2.1. Perfilometría.

Esta técnica permite conocer las características de planitud y rugosidad de una muestra mediante el desplazamiento a velocidad constante de un palpador, de punta de diamante, a lo largo de una trayectoria rectilínea sobre su superficie. El recorrido de la punta puede ser a lo largo de una dirección (X), en cuyo caso se habla de perfilometría (perfil superficial) o en dos direcciones (X, Y), en cuyo caso se refiere a una topografía (mapa superficial).

Para desarrollar esta técnica se empleó un perfilómetro Dektak 3030, cuyo palpador es una aguja con una punta de 25 μm de diámetro. Los movimientos verticales causados por la punta al desplazarse rectilíneamente sobre la superficie de la muestra son detectados por un transductor que los convierte en señales eléctricas, las cuales son interpretadas por un ordenador que las transforma en valores de altura que pueden ser fácilmente vistos en una pantalla. El sistema incorpora un software que permite realizar lecturas de rugosidad superficial y del espesor de una capa delgada, siempre y cuando exista una discontinuidad pasante desde la superficie de la capa hasta la superficie del substrato sobre el cual se halla depositada. En este sentido, la perfilometría fue utilizada para medir y controlar el espesor de los diferentes barnices depositados sobre la superficie esmaltada de azulejos de uso sanitario. En todos los casos el equipo fue programado para que la punta recorriera un espacio de 2.0 mm con una carga aplicada de 20 mg.

2.2.2. Microscopia óptica.

La microscopia óptica es una técnica versátil y simple a través de la cual es posible estudiar en gran detalle las características superficiales no apreciables a simple vista en diversas muestras. Además, ofrece una buena aproximación al estudio morfológico de muchas superficies y partículas. En microscopia óptica la observación se puede realizar por transmisión o reflexión de la luz proyectada sobre la muestra.

A través de un estereoscopio Enosa, con un juego de objetivo ocular de 20×12 mm, y con iluminación asistida por una lámpara halógena, se efectuó una primera inspección detallada de las líneas y áreas marcadas a fin de observar sus características en morfología y aspecto (brillo, color, defectos).

A fin de realizar una inspección mucho más detallada de las baldosas de gres y de los azulejos, así como también de las fases resultantes de los procesos de marcado y esmaltado con el láser, se utilizó un microscopio óptico Carlzeiss Jenatech-Inspection. Éste está dotado con un cabezal rotatorio con 5 objetivos de diferente distancia focal que permiten obtener 5, 10, 20, 50 y 100 aumentos y con una mesa desplazable en los ejes X-Y-Z. Permite la observación con luz directa, luz polarizada y en campo oscuro. Además tiene acoplada una cámara CCD Jai Protec 2060, conectada a un ordenador, que mediante un programa informático, permite capturar imágenes en color de las zonas de interés. La captura de imágenes posibilitó el estudio dimensional de líneas marcadas en las baldosas de gres y en los azulejos. La adquisición de imágenes superficiales para el estudio del ancho de las líneas se hace directamente y no reviste ninguna dificultad. Sin embargo, para medir la profundidad de las líneas marcadas, fue necesario realizar cortes transversales en las cerámicas. Los cortes se hicieron a baja velocidad en una sierra de disco de diamante refrigerada por agua. Finalmente, los cortes se pulieron en lija ASTM N° 1200/800.

2.2.3. Difractometría de rayos X (XRD).

La XRD es una técnica de caracterización estructural de sólidos que posibilita analizar muestras monocristalinas o policristalinas, montadas en dispositivos goniométricos. Las longitudes de onda de los rayos X que inciden sobre la muestra son

del mismo orden que las distancias interatómicas de los cristales. Al incidir sobre las muestras, los rayos X se difractan en direcciones y con intensidades características de cada red cristalina. Como resultado se obtiene un difractograma que es reflejo de la estructura cristalina del material irradiado.

El equipo empleado fue un difractómetro Siemens D-500 de geometría Bragg-Brentano $\theta/2\theta$, que trabaja a una longitud de onda de 1.54 Å (línea $K\alpha$ del Cu) y que está provisto de un cargador automático de muestras, cámaras de temperatura y accesorio de incidencia rasante. Los difractogramas se obtuvieron para un barrido angular de 4 a 70° (2θ) con 40 kV y 30 mA.

Para los análisis por XRD, tanto de las baldosas de gres como de la superficie esmaltada de los azulejos, se suministraron muestras cortadas con la sierra de disco de diamante en trozos de $10 \times 10 \times 5 \text{ mm}^3$.

2.2.4. Fluorescencia de rayos X (XRF).

La XRF es una técnica de análisis cualitativo, que permite conocer la composición aproximada de los compuestos químicos presentes en muestras sólidas y sus concentraciones relativas. Esta técnica espectroscópica aprovecha la emisión fluorescente de rayos X generada al excitar una muestra con una fuente de rayos X. Los rayos X incidentes expulsan electrones de las capas interiores del átomo dejando lugares vacantes que son luego ocupados por electrones de capas más externas. La energía generada durante esta transición se disipa por emisión de fotones como rayos X fluorescentes, con una longitud de onda característica para cada elemento que depende del gradiente energético entre los orbitales electrónicos implicados. La intensidad de las líneas emitidas está directamente relacionada con la concentración del elemento presente en la muestra.

El equipo utilizado es un espectrómetro secuencial de rayos X Philips PW 2400, equipado con el programa informático UniQuant (r) v2.53 para realizar análisis cuantitativos. Este software mide 78 elementos de peso atómico superior o igual al flúor, y corrige las interferencias espectrales más habituales y los efectos de la matriz.

Mediante esta técnica se realizaron análisis semicuantitativos de las baldosas de gres, azulejos esmaltados, fritas y pigmentos. Debido a restricciones de tamaño de los portamuestras, tanto las muestras de las baldosas de gres como la muestra del azulejo se cortaron en una sierra con disco de diamante para ajustar su tamaño a cuadros de 30 mm de lado. Durante el proceso de corte las muestras se refrigeraron con agua desionizada para evitar interferencias de trazas contaminantes. Dado que esta técnica presenta dificultades para el análisis de cuerpos sólidos en polvo, fue necesario fundir cada frita y pigmento en un crisol para obtener unas perlas vítreas sobre las cuales se puede efectuar el análisis. Para elaborar estas perlas, se pesaron en vaso de precipitados 0.3 g de muestra que se mezclaron con 5.7 g de tetraborato de litio ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$) como agente fundente. La mezcla homogenizada se llevó a un crisol de platino donde se le añadieron 5.0 mg de yoduro de litio (LI) que actúa como tensoactivo. El crisol se ubicó en un horno de inducción que funde la mezcla a una temperatura de aproximadamente 1150 °C. La mezcla líquida se vació en unos moldes donde se enfrió formando perlas vítreas de 30 mm de diámetro. La cuantificación de los elementos se realizó por medio de una recta de calibración confeccionada con 56 muestras geológicas de referencia internacional en perla.

2.2.5. Espectroscopia de rayos X por dispersión de energía (EDS)-Microscopia electrónica de barrido (SEM).

La EDS es una técnica que permite el microanálisis elemental de las especies químicas contenidas en diferentes zonas o fases de una muestra. En combinación con la SEM permite la obtención de imágenes microscópicas de alta resolución y de mapas de composición elemental de la muestra examinada. La técnica consiste en irradiar la zona de interés en la muestra con un haz de electrones muy fino, intenso y estable, provocando la emisión, entre otras señales, de electrones secundarios y de rayos X que son característicos para cada una de las especies presentes. La energía de los rayos X es recogida por un detector de estado sólido, proporcionando información sobre la composición elemental de la muestra analizada, mientras que los electrones secundarios, por su sensibilidad topográfica y alta resolución espacial dan lugar a la formación de imágenes de alta calidad visual.

El equipo utilizado fue un microscopio electrónico de barrido Stereoscan S-360 (Cambridge Instruments), equipado con un programa informático INCA 200 (Oxford Instruments) que permite la adquisición digital de las imágenes y los mapas de distribución de los elementos químicos. La observación de las muestras se realizó utilizando una corriente de muestra de 2 μA y una tensión de aceleración de 20 kV.

Al igual que en la microscopía óptica las muestras fueron preparadas por corte con disco de diamante y pulido con lijas ASTM N° 1200/800, pero en este caso las muestras se cortaron en pequeños trozos de $10 \times 5 \times 5 \text{ mm}^3$ debido a restricciones de tamaño propias de la cámara de vacío en la que se analizan las muestras. El análisis por esta técnica requiere el montaje de las muestras en pequeños soportes de aluminio, pintando su contorno con un barniz de plata para formar un camino conductor hacia los soportes de aluminio y su posterior recubrimiento con polvo carbono. De esta manera se permite la evacuación de la carga enviada a la muestra.

2.2.6. Espectroscopia Raman.

La espectroscopia Raman es una técnica que se utiliza para analizar la composición química de compuestos orgánicos e inorgánicos sin destruir las muestras y sin requerir una preparación especial. Se pueden analizar sólidos y líquidos de igual manera. La técnica se basa en la dispersión de luz que se origina como consecuencia de la colisión inelástica entre fotones de un haz láser y las moléculas del material sobre el cual incide (dispersión Rayleigh). La energía perdida por los fotones al excitar las vibraciones y rotaciones características de las moléculas, es analizada en un espectrómetro óptico. Como resultado se obtiene un espectro vibracional Raman, que es propio para cada tipo de material, permitiendo así su identificación.

El equipo utilizado es un espectrómetro Jobin-Yvon T64000, dotado con tres monocromadores y un detector CCD bidimensional refrigerado con nitrógeno líquido. Incluye dos fuentes de excitación, una en el visible, láser Ar^+ , y otra en el infrarrojo cercano, láser titanio-zafiro. Este sistema permite dos modos de análisis, el llamado macro, que consiste en irradiar un área relativamente extensa, del orden de 1 mm de diámetro; y el micro, que permite, mediante un microscopio Olympus BH2, enfocar el haz láser sobre la muestra con una resolución espacial de 1-2 μm . El equipo posee,

además, una cámara CCD conectada a un monitor que muestra la zona donde se realiza el análisis.

A todas las baldosas de gres se les practicó análisis micro-Raman, tanto de la matriz cerámica como en puntos específicos, a fin de identificar diversas partículas de aspecto disímil, embebidas en éste. También se caracterizaron por esta técnica algunas de las líneas marcadas. Las condiciones de los ensayos fueron las mismas en todos los casos, a saber: con el haz emitiendo en el verde ($\lambda = 514.5$ nm), la potencia del láser en 800 mW y un tiempo de integración de 60 s por espectro.

2.3. CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES.

En este apartado se presenta la caracterización de las cerámicas antes de su tratamiento, con el objetivo de alcanzar un grado de conocimiento previo de su morfología, su composición mineral y aspectos físicos derivados de su proceso de fabricación. De este modo se pretende determinar sus diferencias y similitudes, sentando así una base que permita explicar las modificaciones que puedan tener lugar en las zonas marcadas por el láser.

Las muestras marcadas por vitrificación con el láser son baldosas de gres, que comúnmente se utilizan en la construcción como pavimentos y revestimientos rústicos. Las baldosas, que fueron suministradas por la empresa Gres Catalán S.A. en tres diferentes formatos comerciales, se cortaron en piezas de 55×55 mm² de área y 14 mm de espesor promedio a fin de facilitar su manipulación y ubicación en la mesa de marcado. Las muestras a emplear son distinguibles a simple vista por su coloración y para efectos de clasificación se les asignan los nombres de baldosas crema, rosa y roja.

En el proceso de esmaltado láser se utilizaron piezas de azulejos sanitarios de 5×15 cm² de área y 0.6 cm de espesor promedio. El azulejo está compuesto por un cuerpo de arcilla cocida usualmente conocida como bizcocho y que sirve de soporte de una capa de esmalte blanco de aproximadamente 400 μ m de espesor, que le otorga impermeabilidad.

2.3.1. Caracterización de las baldosas de gres.

La primera caracterización que se practicó a los tres tipos de baldosa es un reconocimiento visual, mediante el cual es posible identificar las principales características tales como son su color, grado de porosidad, textura, composición mineral aproximada y estado superficial.

En la figura 2.4 es posible apreciar el aspecto que ofrecen la superficie y la sección transversal de los tres tipos de baldosa.

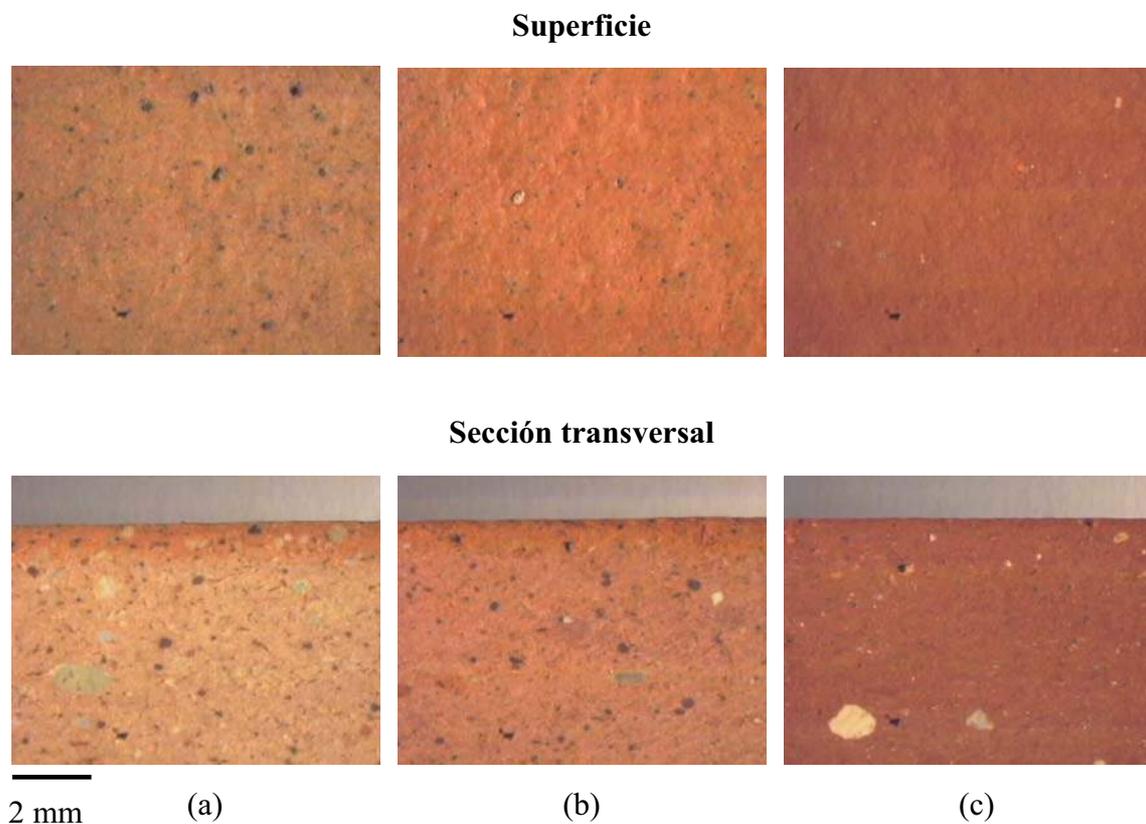


Fig. 2.4. Superficie y sección transversal de baldosas de gres (a) crema, (b) rosa y (c) roja.

Las cerámicas crema y rosa exhiben superficies semibrillantes y de color uniforme, sobre las cuales se alcanzan a distinguir algunas partículas oscuras de varios

tamaños. En cambio, la baldosa roja muestra una superficie mate de color uniforme, en la que apenas es posible distinguir una pocas partículas, principalmente de color blanco. Los tres tipos de baldosas tiene rugosidades superficiales bastante similares que se encuentran entre 3.3 y 4.6 μm .

Las secciones transversales de las tres baldosas muestran colores muy uniformes que son ligeramente más claros que sus respectivas superficies. Además poseen texturas muy similares, ya que contienen prácticamente el mismo tipo de partículas minerales, con casi las mismas formas, granulometrías, colores, brillos y aspectos. Las baldosas crema y rosa muestran una capa superficial de aproximadamente 950 μm de espesor, cuyo tono es más intenso que el que presenta el resto del cuerpo cerámico. En las baldosas crema esta capa es fácilmente observable gracias a su buen contraste. En las baldosas rosa la capa aún es visible pero el contraste visual, es menor que en las baldosas crema. Las baldosas rojas no ofrecen un contraste que permita asegurar con certeza si esta capa existe. Esta capa se forma porque las superficies de las baldosas están sometidas a temperaturas mayores que el resto de la pieza. Además, durante la etapa de cocción las superficies entran en contacto con gases que las modifican en algún grado. Por lo tanto, considerando que los productos de gres son sometidos a ciclos de cocción similares, se cree que esta capa también debió formarse en las baldosas rojas.

La microscopia óptica permitió observar con mayor detalle las características de las partículas y asociaciones minerales contenidas en los tres tipos de baldosa. En la figura 2.5, se puede ver que las tres baldosas contienen prácticamente los mismos tipos de partículas, las cuales exhiben una gran variedad de granulometrías, colores, brillos y aspectos. Entre éstas se distinguen: partículas blancas cristalinas de diferente tonalidad y transparencia que podrían ser cuarzos o feldspatos; partículas cristalinas cuyo color va del amarillo al naranja que podrían ser asociaciones de aluminosilicatos con hierro; y partículas de aspecto terroso cuya coloración varía entre rojo, marrón y negro, que podrían ser compuestos de hierro en diferente estado de oxidación. Muchas de estas asociaciones minerales son de ocurrencia geológica, pero no se descarta que algunas sean producto de una mezcla mecánica originada durante los procesos de molienda fina y acondicionamiento de la materia prima.

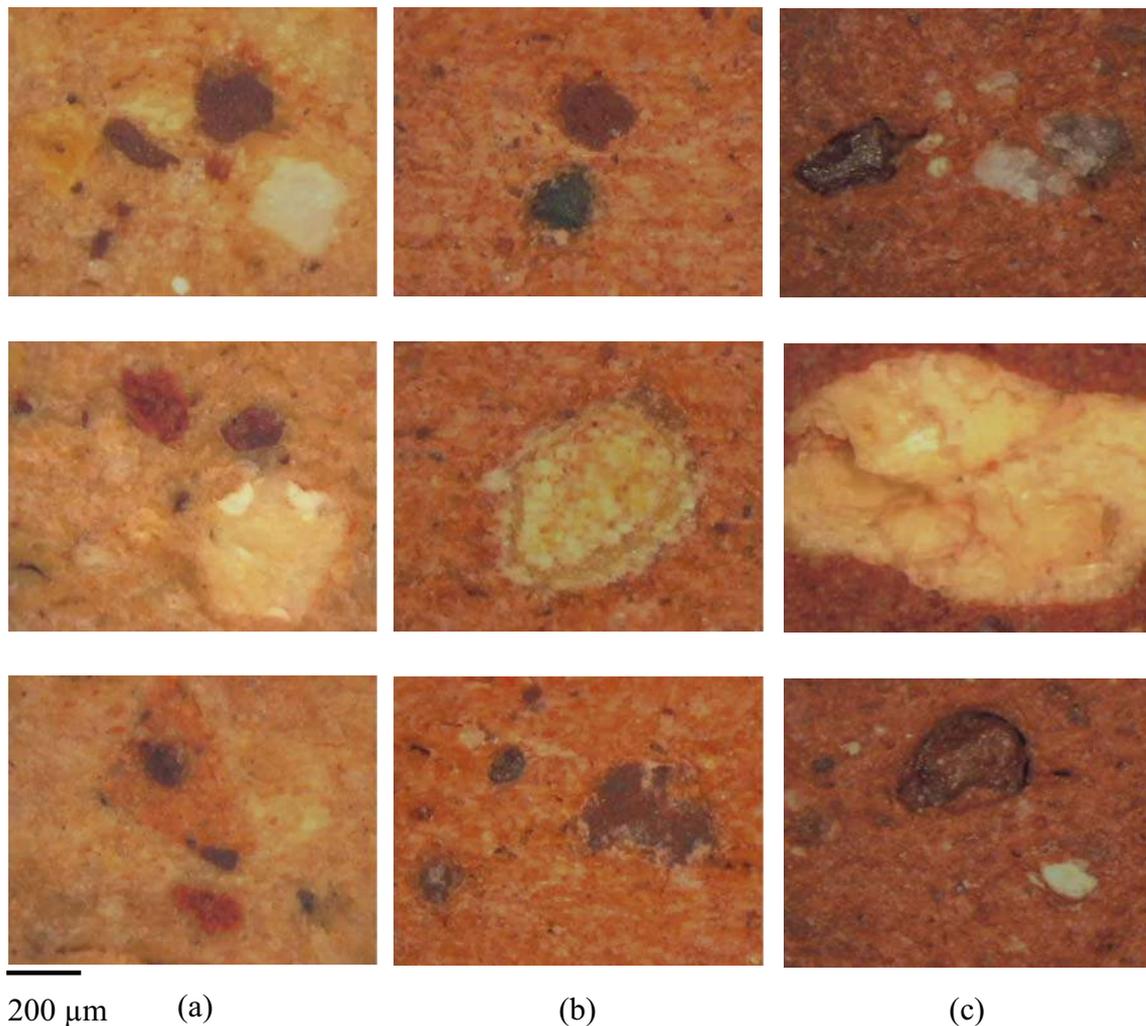


Fig. 2.5. Partículas y asociaciones minerales embebidas en las matrices de las cerámicas (a) crema, (b) rosa, (c) roja.

A cada una de las baldosas se le practicó un análisis por XRD, para detectar posibles similitudes y diferencias a nivel estructural. Los difractogramas presentados en la figura 2.6, muestran que las tres baldosas poseen un grado de cristalinidad muy similar, con picos coincidentes que revelan la existencia de minerales de cuarzo (SiO_2 : JCPDS 46-1045), hematita (Fe_2O_3 : JCPDS 33-0664), y mullita ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$: JCPDS 10-0394). Además, se observan dos regiones amorfas. La primera comprendida entre 4° y 16° en los difractogramas 5 (a) y 5 (b) y entre 10° y 16° en el difractograma 5 (c). La segunda está comprendida entre 17° y 32° en los tres difractogramas.

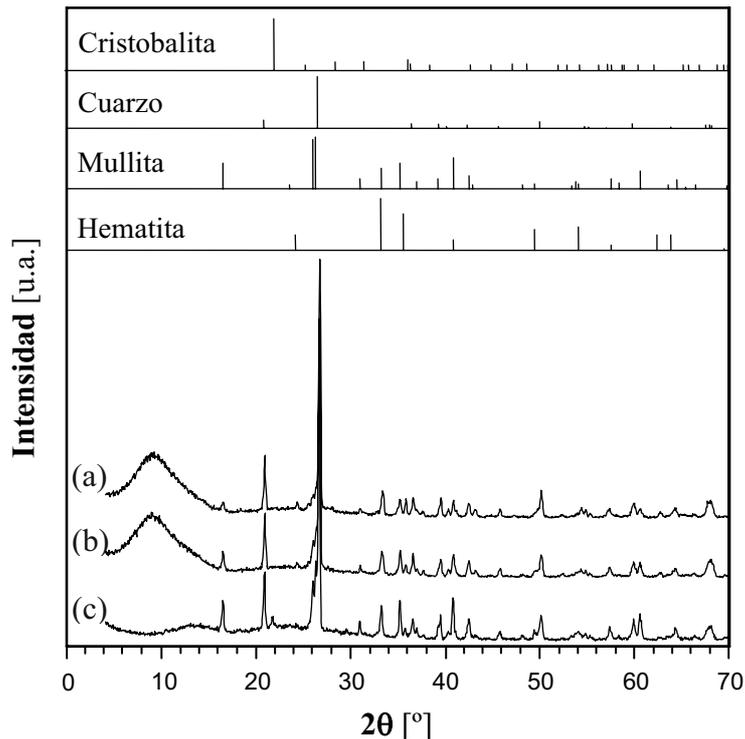


Fig. 2.6. Difractogramas de rayos X de las cerámicas: (a) roja, (b) rosa, (c) crema. En la parte superior se muestran los patrones de difracción de polvo de la hematita, la mullita, el cuarzo y la cristobalita.

La mullita es una fase de alta temperatura, que posiblemente se originó por la transformación durante la etapa de cocción de los compuestos minerales basados en sílice-alúmina ($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$), que son los principales constituyentes de las cerámicas de origen arcilloso. Los picos distinguibles de mullita (16.6° , 35.0° , 41.0°) se presentan con mayor intensidad en las baldosas crema respecto a las otras muestras. En cambio los picos distinguibles de hematita (35.8° , 40.2°) son más intensos en las baldosas roja que en las demás. El cuarzo (20.8° , 26.5°) se detecta en cantidades muy similares en las tres baldosas.

Las baldosas crema presentan además un pico a 21.6° que podría ser cristobalita (SiO_2 : JCPDS 82-1404), que es una fase de alta temperatura de la sílice (SiO_2). La presencia de cristobalita, y de una mayor cantidad de mullita, indican la posibilidad de que las baldosas crema hayan sido sometidas a temperaturas de cocción más altas y/o a un tiempo de sostenimiento en el horno mayor que las demás baldosas.

Como se ha visto, el contenido de hematita en las baldosas incrementa en la misma relación de orden en que el color de las baldosas de gres se torna más rojo. Por lo tanto, es el contenido de hematita el que determina el color de las baldosas de gres. No obstante, se debe considerar que el color puede ser afectado también por la atmósfera del horno y el ciclo térmico a los que son sometidas las baldosas durante la etapa de cocción.

La tabla 2.1 resume los resultados del análisis composicional efectuado por XRF tanto en superficie como en volumen para cada tipo de baldosa.

Especie química	Crema [% P/P]		Rosa [% P/P]		Rojo [% P/P]	
	Volumen	Superficie	Volumen	Superficie	Volumen	Superficie
SiO ₂	62.0	55.3	64.1	58.3	63.2	55.7
Al ₂ O ₃	26.8	24.3	24.7	28.2	22.9	26.8
Fe ₂ O ₃	2.9	3.35	3.93	3.55	5.08	4.98
K ₂ O	3.47	3.58	3.09	3.21	3.37	2.75
TiO ₂	2.48	2.95	2.22	3.08	2.26	2.12
CaO	0.54	2.31	0.50	1.60	0.97	3.23
MgO	0.91	2.73	0.65	0.81	0.88	1.43
Na ₂ O	0.40	0.46	0.35	0.83	0.95	0.50
SO ₃	0.06	0.26	----	0.05	0.25	0.76
F	----	3.40	----	----	----	0.77
BaO	0.09	0.14	0.08	0.08	0.08	0.09
Otros	0.36	1.15	0.33	0.23	0.00	0.81

Tabla 2.1. Composición química [%P/P] de las baldosas de gres determinada por XRF.

El análisis en volumen se realizó sobre las secciones transversales, para obtener una estimación de la concentración de cada elemento en cada muestra. En las tres baldosas se detectó mayoritariamente Si y Al, seguidos de Fe, K y Ti en

concentraciones menores, con apenas pequeñas diferencias entre los porcentajes de la superficie y del interior de la matriz. Coincidiendo con el análisis de XRD, el contenido de óxido de hierro es mayor en las baldosas rojas que en las rosa, y en estas últimas a su vez, es mayor que en las crema.

La figura 2.7 muestra los espectros Raman de las baldosas. Para la identificación de las bandas principales, se emplearon como patrones de comparación los espectros Raman de varios grupos minerales (óxidos, oxihidróxidos, carbonatos y aluminosilicatos), hallándose importantes coincidencias con sus bandas características [Caltech, Faria, Infm, Wang, Zuo,].

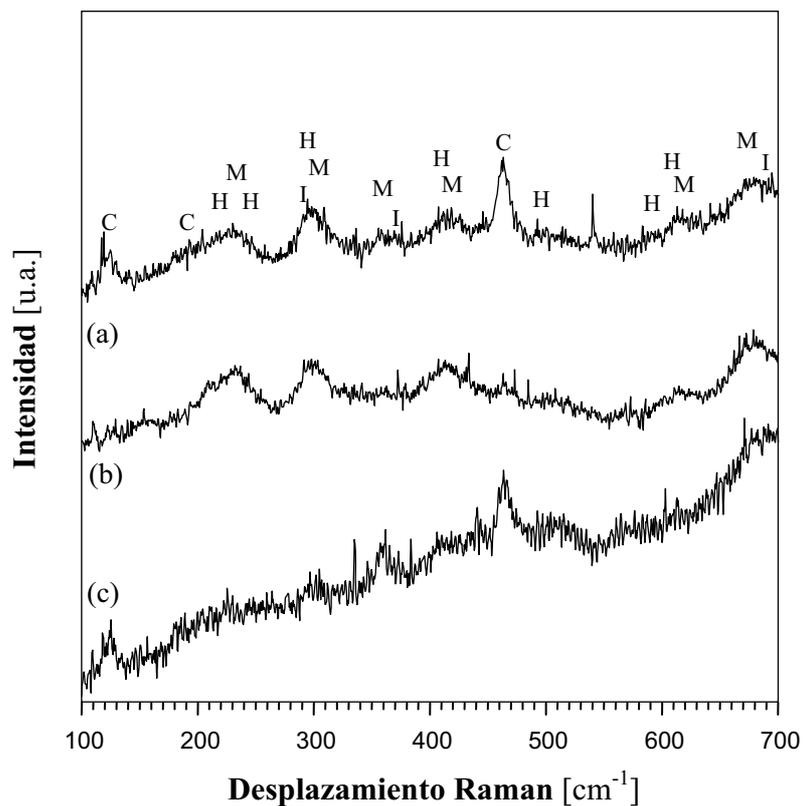


Fig. 2.7. Espectros Raman de las cerámicas: (a) roja, (b) rosa, (c) crema. Se observa cuarzo (C), hematita (H), magnetita (M) e ilmenita (I).

Los tres espectros muestran en el rango de desplazamientos de 100 a 700 cm^{-1} , bandas que corresponden a hematita a 223, 293, 409, 494, 611 cm^{-1} [Faria, Zuo], magnetita (Fe_3O_4) a 223, 292, 409, 671 cm^{-1} [Faria], ilmenita (FeTiO_2) a 231, 369, 689 cm^{-1} [Infm] y cuarzo (SiO_2) a 124, 200, 461 cm^{-1} [Caltech]. Las bandas correspondientes a la hematita y otros óxidos de hierro que se detectan en el rango de 100-700 cm^{-1} , se ven bien definidas para las baldosas roja y rosa, pero no muestran buena señal en las baldosas crema.

Resulta conveniente aclarar que el haz láser de excitación, puede causar un calentamiento localizado y la amorfización de algunas de las especies minerales contenidas en las muestras examinadas, lo cual conduce a que las bandas correspondientes a los óxidos de hierro aumente de ancho y sus posiciones se desplacen ligeramente a valores más bajos [Liem]. Por esta razón, las posiciones halladas pueden diferir ligeramente de las reportadas en la bibliografía.

En la figura 2.8 se presentan los espectros de algunas de las partículas contenidas en el cuerpo cerámico de los tres tipos de baldosa, después de ser examinadas por micro-Raman. Se aprecia que los espectros (a) partícula blanca intensa, (b) partícula blanca translúcida y (c) partícula gris, muestran coincidencias en sus bandas principales. Algo similar sucede con los espectros (d) partícula granate y (e) partícula negra. A parte de las bandas correspondientes a asociaciones minerales, los tres espectros muestran tres bandas (*), que son debidas a la fluorita (844, 897 y 922, cm^{-1}) que contiene el objetivo que focaliza el haz láser del dispositivo Raman, y que se obtienen experimentalmente para espectros del aire.

A continuación se presenta una relación de las especies minerales detectadas mediante esta técnica en cada una de las partículas analizadas:

- ✦ Partícula blanca intensa [Fig. 2.7(a)]: rutilo (TiO_2) 141, 235, 442, 610 [Infm].
- ✦ Partícula blanca translúcida [Fig. 2.7(b)]: cuarzo (SiO_2) a 460 cm^{-1} , rutilo a 141, 443, 610 cm^{-1} [[Infm], anatasa (TiO_2) a 141, 193, 396, 515, 638 cm^{-1} [Zeren].

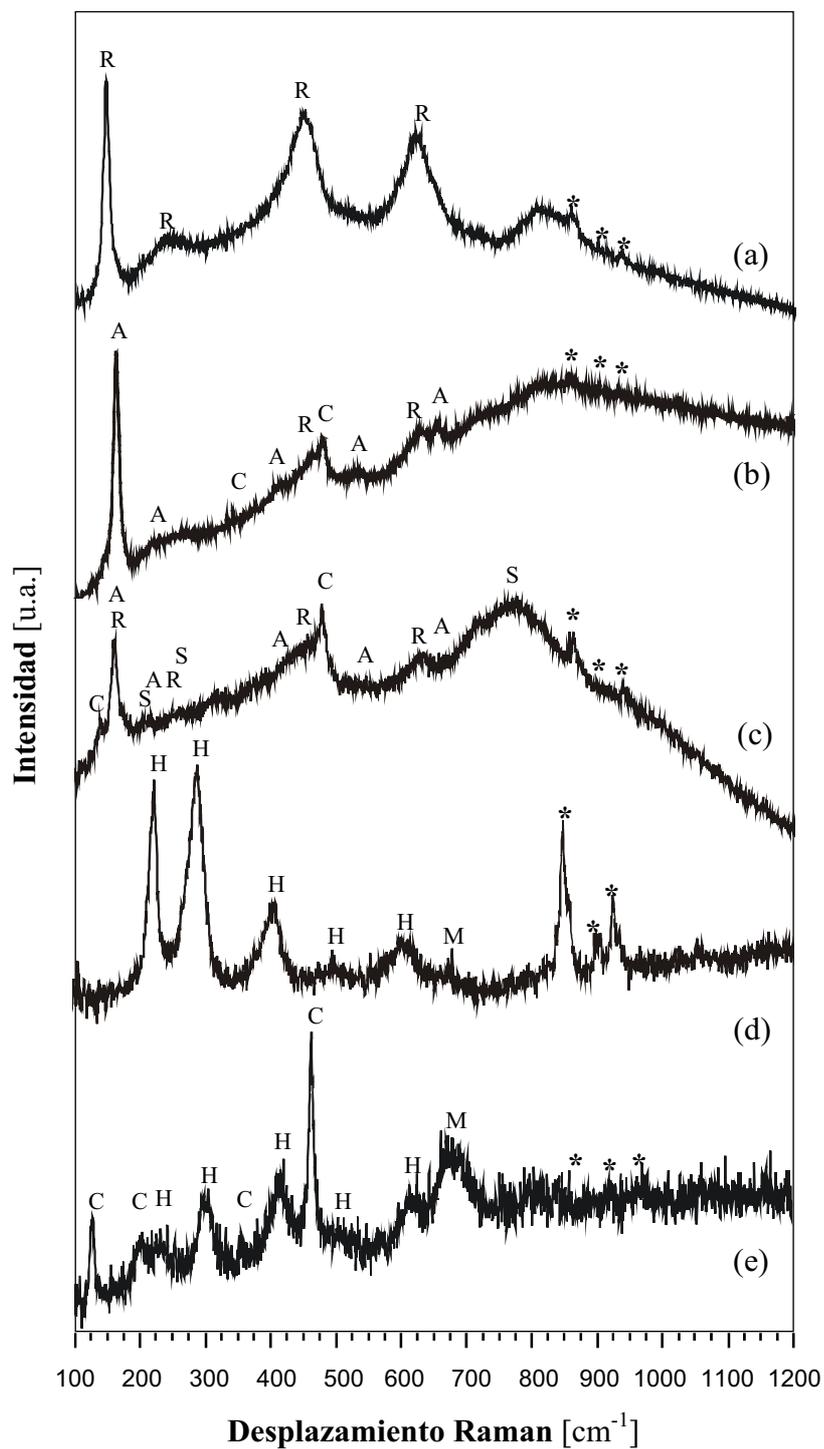


Fig. 2.8. Espectros Raman de (a) partícula blanca intensa (b) partícula blanca translúcida, (c) partícula gris, (d) partícula granate, (e) partícula negra. Se observa cuarzo (C), hematita (H), magnetita (M), rutilo (R), anatasa (A) y estishovita (S).

- ✦ *Partícula gris translúcida* [Fig. 2.7(c)]: cuarzo a 125, 460 cm^{-1} , estishovita (SiO_2 tetragonal) a 234, 750 cm^{-1} [Caltech], rutilo a 141, 242, 443, 611 cm^{-1} [Infm], anatasa a 141, 193, 396, 515, 638 cm^{-1} [Infm].
- ✦ *Partícula granate* [Fig. 2.7(d)]: hematita (Fe_2O_3) a 223, 289, 402, 490, 600 cm^{-1} [Wang].
- ✦ *Partícula negra* [Fig. 2.7(e)]: cuarzo a 123, 198, 352, 460 cm^{-1} [Caltech], hematita a 223, 298, 409, 494, 611 cm^{-1} [Wang], magnetita (Fe_3O_4) a 671 cm^{-1} [Faria].

Estos resultados muestran que las partículas cuyo color va desde el blanco al gris, tienen en común asociaciones minerales de aluminosilicatos y óxidos de titanio, que pueden diferenciarse en su composición. Las partículas cuyo color varía entre rojo y negro pasando por el marrón, son asociaciones de óxidos de hierro en diferentes estados de oxidación, que no se disolvieron en la etapa de homogeneización de la pasta cerámica. La anatasa, el rutilo y la ilmenita comúnmente se encuentran asociados a óxidos de hierro en menas minerales, por lo que no es extraño que entren en la composición mineral de las arcillas de gres.

En la figura 2.9 se muestra una imagen SEM de la sección transversal de una baldosa crema y sus mapas de composición elemental obtenidos por EDS. En la parte superior de la imagen se puede ver una zona de aproximadamente 400 μm de espesor que es producto de la modificación del material cerámico con el láser y que no será considerada en este apartado. Aunque a efectos prácticos únicamente se presente el análisis por EDS correspondiente a las baldosas crema, todas las baldosas exhiben distribuciones muy cercanas de los mismos elementos químicos.

En los mapas se ve Si, Al y O como elementos predominantes en el cuerpo cerámico de las baldosas. Los elementos K, Mg, Ca y Fe están finamente diseminados en menor proporción. También se observa Si, Fe, Mg y Ca concentrados como partículas bien definidas. El Ti está presente en muy baja concentración.

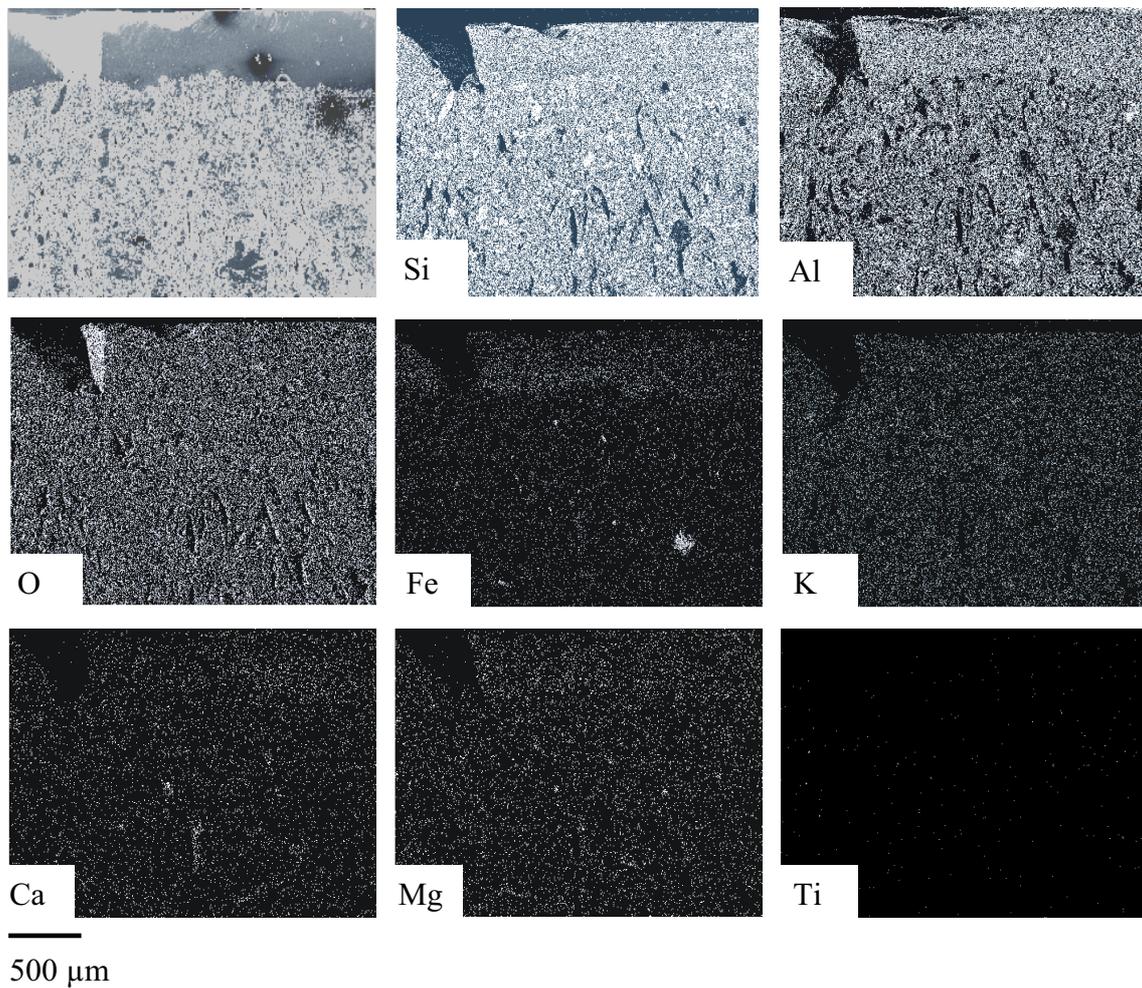


Fig. 2.9. Imagen SEM y mapas de composición EDS de la sección transversal de una baldosa de gres crema modificada superficialmente con láser de Nd:YAG.

El microanálisis sobre las diferentes partículas revela que su composición elemental, guarda alguna relación con los resultados de espectroscopia Raman, tal como lo resume la tabla 2.2. En esta tabla se muestra la descripción visual de algunas de las partículas observadas por microscopía óptica y a modo de comparación los resultados del análisis espectroscópico Raman y EDS.

Descripción visual de la partícula			Análisis espectroscópico	
Color	Transparencia / Brillo	Aspecto	Raman	EDS
Negro	No/No	Terroso	SiO ₂ , Fe ₂ O ₃ , Fe ₃ O ₄	Fe, Ca, O, (Si, Ti)
Granate	No/No	Terroso	Fe ₂ O ₃	Si, Al, Fe, O, Ca, K
Granate	No/Si	Metálico/terroso	Fe ₂ O ₃	Fe, Ca, O, Si, Al, (Ti)
Rojo	No/No	Cristalino	Fe ₂ O ₃	Si, Al, Fe, Ca, O, K
Marrón	No/Si	Metálico/terroso	Fe ₂ O ₃	Fe, Ca, O, (Si)
Amarillo	No/Si	Cristalino	-----	Si, Al, K, O, (Fe, Ti)
Blanco	No/Si	Cristalino	TiO ₂	Al, Si, K, O, (Fe, Ti)
Blanco/Gris	Si/Si	Cristalino	SiO ₂ , TiO ₂	Si, Ca, O

Tabla 2.2 Descripción visual y composición elemental de las partículas contenidas en el cuerpo cerámico de las baldosas. En la columna de EDS los paréntesis indican los elementos que se detectaron solamente en unas cuantas partículas de cada tipo.

Los resultados de ambos análisis guardan correspondencia en la identificación de ciertos compuestos, pero es necesario aclarar que no se realizaron sobre exactamente las mismas partículas. Las diferencias en composición que se observan, son debidas a que muchas partículas similares en aspecto pueden ser a la vez diferentes en composición mineralógica. De hecho esto es lo que pasa con las partículas blancas y grises, que pueden contener tanto óxidos de silicio como óxidos de titanio, pero dado que ambos óxidos son blancos se pueden confundir en el examen visual.

El análisis por EDS, tiene como limitante el recubrimiento con carbono de las muestras, que imposibilita determinar con certeza si algunos minerales son carbonatos u óxidos.

En resumen, en este apartado se ha visto que las tres baldosas son similares en morfología pero difieren en color. Los tres tipos de las baldosa exhiben aproximadamente la misma variedad y cantidad de partículas embebidas en sus cuerpos cerámicos, las cuales difieren en forma, granulometría, color y composición mineral. Se encontró que las partículas de colores comprendidos entre el rojo y el negro corresponden a asociaciones minerales de óxidos de hierro con óxidos de titanio, cuarzo y productos de descomposición de feldespatos, tales como óxidos de calcio y potasio. En cuanto a las partículas cuyos colores van del blanco al gris, generalmente son asociaciones de cuarzo, feldespatos y óxidos de titanio.

Las similitud en morfología indica que los tres tipos de baldosas son elaboradas con procesos similares. La diferencia en color es debida a la mayor o menor presencia de hematita, que al ser un óxido de hierro de color rojo logra teñir la baldosa en un mayor o menor grado acorde a su contenido. Esta deducción es reforzada por los resultados de los análisis practicados a las tres baldosas. La XRD y la XRF revelan un contenido de hematita mayor en las baldosas rojas, intermedio en las rosa y menor en las crema. El Micro-Raman y la EDS muestran que las partículas de color rojo están constituidas fundamentalmente de hematita a la que se asocian en menor proporción otros elementos minerales. La SEM muestra que la hematita se halla diseminada en todo el cuerpo cerámico de las baldosas, salvo algunas partículas de diferente granulometría.

2.3.2. Caracterización de los azulejos.

Al igual que en la caracterización de las baldosas de gres, el primer examen que se practicó a los azulejos es un reconocimiento visual para identificar sus principales características.

Previamente, se dijo que los azulejos a utilizar en el proceso de esmaltado con láser, están compuestos por un soporte cerámico de arcilla cocida cuya superficie está conformada por una capa de esmalte blanco de aproximadamente 400 μm de espesor, con una rugosidad promedio de 0.2 μm . El esmaltado con láser se realiza sobre la superficie esmaltada de los azulejos, razón por la cual es importante conocer las características de esta superficie que pueden influir en los resultados del proceso.

La figura 2.10 muestra la vista superior y la sección transversal de uno de los azulejos utilizados. La superficie esmaltada es de color blanco con una ligera tendencia a un tono crema y un brillo especular. Además, se ve bastante uniforme, mostrando unos pequeños poros, que tienen como máximo 5 μm de diámetro, pero que no afectan la calidad y acabado del esmalte. En el corte transversal se puede ver que la capa de esmalte es muy densa y su espesor muy regular en toda su extensión sobre el soporte cerámico de arcilla cocida.

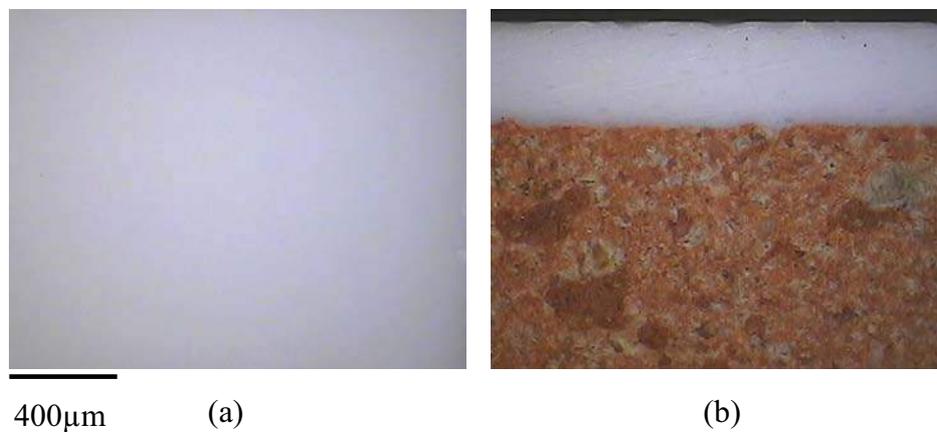


Fig. 2.10. Imagen de (a) la superficie esmaltada y (b) la sección transversal de un azulejo.

En la figura 2.11 se presenta el resultado del análisis por XRD practicado al esmalte del azulejo. El difractograma obtenido muestra que el esmalte está formado por una fase amorfa que contiene algunos constituyentes cristalinos, que se corresponden a minerales de circonio, tales como el silicato de circonio (ZrSiO_4 : JCPDS 6-0266) y en menor proporción a óxido de circonio (ZrO_2 : JCPDS 83-1193). Los picos distinguibles de ZrSiO_4 se encuentran a 20.0° , 27.0° , 35.7° , 43.9° , 48.0° , 52.3° , 54.0° y 55.7° , mientras que los del ZrO_2 se ven en 30.2° y 50.0° .

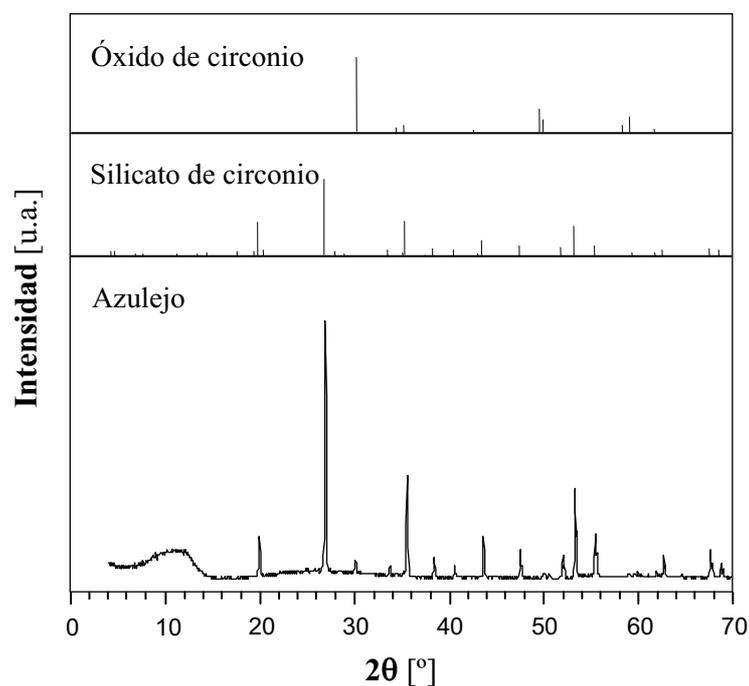


Fig. 2.11. Difractograma de la superficie esmaltada de un azulejo. En la parte superior se muestran los patrones de difracción del óxido de circonio y del silicato de circonio.

El análisis químico del esmalte se obtuvo mediante análisis por XRF. El resultado de este análisis se resume en la tabla 2.3.

Especie química	SiO ₂	ZrO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	MgO	Otros
[% P/P]	57.9	13.1	11.5	5.5	5.3	3.7	1.4	1.6

Tabla 2.3. Composición química [%P/P] del esmalte de los azulejos determinada por XRF.

De los resultados de los análisis por XRD y XRF se desprende que el esmalte posee un contenido importante de compuestos de circonio, lo cual no es de extrañar,

puesto que tanto los óxidos como los silicatos de circonio se utilizan como agentes opacificantes, para conferir a los esmaltes un blanco neutro de gran cobertura [Cooper p.10, Lynggaard p.144]. La opacidad blanca es producida por la recristalización del óxido disuelto en el líquido vítreo hasta formar diminutos cristales de $ZrSiO_4$ [Matthes p.89]. En general, se utiliza más el $ZrSiO_4$ porque tiene un efecto opacificador mayor que el ZrO_2 y también es más barato. La sílice (SiO_2) y la alúmina (Al_2O_3) son formadores de retículo vítreo, por lo cual sus cantidades en los vidriados y esmaltes es siempre alta. La alúmina además tiene la función de elevar la viscosidad del vidriado fundido para evitar corrimientos. Los óxidos de calcio, sodio, potasio y magnesio (CaO , Na_2O , K_2O y MgO) se adicionan como fundentes para rebajar los altos puntos de fusión de la sílice y la alúmina. Estos óxidos juntos aumentan su eficiencia como fundentes en un amplio rango de temperaturas de cocción [Rhodes p. 89]. Finalmente, cabe anotar que los vidriados con silicato de circonio suelen poseer una elevada viscosidad, son estables químicamente y dan superficies duras [Matthes p.89].

2.3.3. Caracterización de fritas y pigmentos.

La caracterización de las fritas y pigmentos también es importante ya que tanto unos como otros son utilizados para elaborar los barnices coloreados con los cuales se recubre la superficie esmaltada de los azulejos. El estado y la composición química de ambos materiales son los que determinan el color, brillo, y en general la calidad visual de los vidriados resultantes del proceso de esmaltado de azulejos por revestimiento con láser.

En la figura 2.12 se puede apreciar el aspecto de las fritas y pigmentos colorantes utilizados en la elaboración de los diferentes barnices aplicados sobre la superficie esmaltada de los azulejos. Como puede apreciarse en estas imágenes, las fritas y los pigmentos son suministrados en forma de polvos de grano ultra fino, ya que por norma las materias primas para vidriados se suministran con un tamaño de grano medio de 1 a 100 μm [Matthes p. 109], a fin de otorgar al barniz una mayor homogeneidad en composición, pero también como condición necesaria para garantizar la rápida fusión del barniz y la adecuada disolución de las partículas del pigmento en el vidriado líquido. Las fritas plúmbica y alcalina muestran un color blanco azulado,

mientras que la frita borácica es de un blanco amarillento. Los pigmentos son cada cual del color que les confieren los óxidos metálicos que entran en su composición.



Fig. 2.12. Principales componentes de los barnices. Fritas (a) alcalina, (b) borácica y (c) plúmbica. Pigmentos (d) amarillo, (e) azul, (f) negro, (g) rojo y (h) verde.

La composición química de las fritas y los pigmentos, se obtuvo mediante un análisis por XRF realizado sobre una pequeña muestra de cada uno de ellos. Dadas las dificultades que presenta este análisis para muestras en polvo, fue necesario fundir cada frita y pigmento con 5.7 g de $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ y 5.0 mg LiI en un crisol para obtener unas perlas vítreas sobre las cuales se puede efectuar el análisis. Los resultados del análisis por XRF de las fritas y los pigmentos se presentan en las tablas 2.4 y 2.5, respectivamente.

Especie química [%P/P]	Frita		
	Alcalina	Borácica	Plúmbica
SiO₂	44.5	58.0	20.3
Al₂O₃	5.6	8.0	----
Na₂O	11.5	----	----
CaO	0.2	14.0	0.1
K₂O	0.1	4.0	----
ZnO	9.9	----	----
ZrO₂	0.1	----	0.3
PbO	6.6	----	77.3
B₂O₃	----	16.0	----
SrO	2.6	----	----
Otros	18.9	----	2.0

Tabla 2.4. Composición química [%P/P] de las fritas determinada por XRF.

Para la frita alcalina el %P/P de otros es bastante elevado. Una buena parte de este porcentaje puede corresponder a boratos, borosilicatos y/o óxidos de boro que no son detectados en el análisis por XRF, debido a que su peso atómico es inferior al del flúor. Por esta misma razón, no fue posible obtener la composición química de la frita borácica por medio de esta técnica. Sin embargo, a partir de la bibliografía existente se puede conocer la composición química aproximada de una frita borácica, la cual suele ser: 58 %P/P SiO_2 , 16 %P/P B_2O_3 , 14 %P/P CaO , 8 %P/P Al_2O_3 , y 4 %P/P K_2O [Lynggaard p.101].

Especie química [%P/P]	Pigmento				
	Amarillo	Azul	Negro	Rojo	Verde
SiO ₂	50.0	13.2	6.3	32.5	----
Al ₂ O ₃	1.4	51.0	1.0	0.3	----
Na ₂ O	----	----	----	1.1	----
CaO	0.2	----	----	----	----
K ₂ O	0.3	----	----	0.3	----
ZnO	----	9.3	----	----	----
Fe ₂ O ₃	0.1	----	24.7	0.2	0.1
Cr ₂ O ₃	----	0.5	35.6	----	99.4
Co ₃ O ₄	----	22.5	17.6	----	----
ZrO ₂	39.9	----	----	57.7	----
MnO	----	----	4.0	----	----
NiO	----	----	10.0	----	----
SeO ₂	----	----	----	0.3	----
CdO	----	----	----	3.3	----
SO ₃	----	----	----	0.5	----
Pr ₆ O ₁₁	3.4	----	----	----	----
Otros	4.7	3.5	0.2	3.8	0.5

Tabla 2.5. Composición química [%P/P] de los pigmentos colorantes determinada por XRF.

A partir de la tabla 2.5 se puede ver que los pigmentos utilizados para elaborar los barnices pertenecen a dos grupos diferenciados principalmente por su estructura y capacidad colorante. El primer grupo está conformado por pigmentos colorantes elaborados con óxidos metálicos de elevada capacidad para colorear y que pueden estar o no acompañados de partículas de vidrio, cuya función es facilitar la formación del vidriado. En este grupo caben los pigmentos azul, negro y verde. El pigmento azul logra su coloración, a partir del óxido cobáltico (Co₃O₄) el cual es un potente colorante,

incluso en dosis de 0.2 %P/P. El color del pigmento negro debe su color a una combinación de óxidos, tales como Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , Co_3O_4 , MnO y NiO . Por su parte, la coloración del pigmento verde es debida al óxido crómico (Cr_2O_3). En el segundo grupo se incluyen los pigmentos especiales, de reciente desarrollo, basados en cristales de ZrSiO_4 , en los cuales los compuestos del óxido colorante se encuentran encapsulados o formando una solución sólida con los iones cromóforos del óxido colorante. A este grupo pertenecen los pigmentos amarillo y rojo. El pigmento amarillo debe su color al óxido de praseodimio (Pr_6O_{11}) que forma una solución sólida con el silicato de circonio, en la cual el ion cromóforo Pr^{4+} sustituye al ion Zr^{4+} originando el color amarillo. El color rojo es originado por partículas de sulfoseleniuro de cadmio ($\text{CdSe}\cdot\text{CdS}$) encapsuladas en cristales de silicato de circonio.

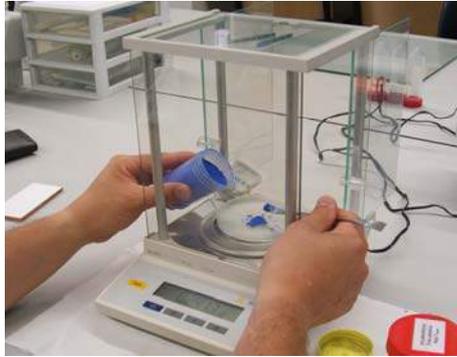
2.4. RECUBRIMIENTO DE LOS AZULEJOS.

2.4.1. Elaboración de barnices para recubrimiento.

Para que los vidriados resultantes del proceso de esmaltado sean de un color y calidad aceptable, el barniz debe cumplir unas condiciones básicas, tales como ser homogéneo en su composición, tener viscosidad y adherencia adecuadas para evitar la segregación de constituyentes y/o problemas de cobertura. Los barnices utilizados para el proceso de esmaltado de los azulejos mediante revestimiento láser, fueron elaborados con las fritas y los pigmentos, presentados en las tablas 2.4 y 2.5, además de agua y un vehículo serigráfico.

La figura 2.13 presenta los pasos seguidos para la elaboración de todos y cada uno de los barnices. Como se puede ver, el primer paso consiste en pesar las cantidades de frita y pigmento, después de lo cual ambos compuestos son puestos en un crisol de porcelana donde son molturados hasta obtener una pasta sólida de color homogéneo. Ejerciendo una presión moderada y constante se favorece la mezcla mecánica entre las finas partículas de la frita y el pigmento, lo cual ayuda a evitar la sedimentación del componente más pesado al adicionar el agua a la pasta. El siguiente paso es llevar la mezcla de frita y pigmento a un vaso de precipitados de 150 ml donde se le agrega el

vehículo serigráfico y se mezcla continuamente con una barra de vidrio hasta formar una pasta húmeda bien aglutinada.



(a)



(b)



(c)



(d)

Fig. 2.13. Preparación de un barniz. (a) Pesaje de los componentes, (b) molturación y mezcla, (c) adición del agua y (d) homogeneización del barniz.

El vehículo serigráfico es un aceite esencial neutro que se adiciona en un 40 %P/P sobre el 100 %P/P del total de la mezcla sólida de frita y pigmento. Además de actuar como aglutinante, el vehículo serigráfico proporciona al barniz una adecuada adherencia sobre la superficie esmaltada de los azulejos. El paso final de la elaboración del barniz consiste en incorporar agua en pequeños volúmenes agitando continuamente con una varilla de vidrio para obtener una suspensión homogénea, libre de grumos y con la fluidez apropiada a la técnica de depósito. El volumen de agua que se añade es controlado a través de una pipeta graduada en mililitros.

2.4.2. Aplicación del barniz.

Antes de aplicar la primera capa de barniz sobre la superficie esmaltada de un azulejo, ésta ha de estar libre de grasa, polvo o cualquier otro tipo de contaminantes que puedan interferir con la adherencia del barniz depositado. La limpieza de la superficie se realiza por frotado con un papel absorbente humedecido con etanol y dejando secar al aire, como lo deja ver la figura 2.14.



(a)



(b)



(c)



(d)

Fig. 2.14. Recubrimiento de la superficie de un azulejo con un barniz. (a) Limpieza de la superficie, (b) pulverización del barniz, (c) secado y (d) enfriamiento de la muestra recubierta.

En esta figura se presentan los pasos seguidos durante el proceso de depósito del barniz. Como se ve el paso siguiente a la limpieza consiste en recubrir la superficie esmaltada de los azulejos con el barniz por la técnica de pulverización, para lo cual se

emplea un aerógrafo comercial de baja capacidad. Con esta técnica es posible la aplicación de varias capas del barniz, con lo que se consigue un control efectivo del espesor de barniz depositado. Después de la aplicación de cada capa de barniz, la muestra es secada en un horno a una temperatura de 100 °C como preparación para la aplicación de la siguiente capa. El ciclo de pulverización y secado se continúa hasta que se alcanza el espesor deseado. El control del espesor depositado se hace por perfilometría después de la aplicación de cada nueva capa de barniz, una vez la muestra está seca y a temperatura ambiente. Para conocer el espesor depositado, se hacen escalones en tres zonas diferentes del recubrimiento y con las medidas obtenidas se calcula el espesor promedio del recubrimiento.

Es de anotar que el barnizado de una superficie requiere práctica puesto que se debe controlar la distancia del aerógrafo a la pieza y la presión de pulverización del barniz. Si la distancia entre el aerógrafo y el azulejo es corta y/o la presión de pulverización muy alta, el barniz se deposita muy húmedo provocando corrimientos. Si la distancia entre el aerógrafo y el azulejo es muy larga y/o la presión de pulverización muy baja, las gotas del barniz pulverizado se secan en el aire antes de entrar en contacto con la superficie esmaltada, causando pérdida de adherencia del barniz. Una buena práctica para evitar dichos inconvenientes es mantener el aerógrafo siempre en posición perpendicular a la pieza que se quiere recubrir, y presionando el gatillo a medio camino desplazar el aerógrafo conservando una distancia aproximada de 30 cm con la superficie a recubrir [Chavarría p.32].

CAPÍTULO 3

MERCADO DE CERÁMICAS DE GRES POR VITRIFICACIÓN LÁSER.

En el mercado por vitrificación con láser, se pretende que las zonas irradiadas de la cerámica fundan y solidifiquen como una fase vítrea. De esta forma se podría realizar el marcado de líneas, áreas, patrones gráficos y/o motivos decorativos permanentes, claramente distinguibles e inalterables por acción de la abrasión o agentes ambientales. El trabajo presentado en este capítulo tiene como fin estudiar de que manera los parámetros físicos y tecnológicos del proceso afectan las características dimensionales y visuales de los patrones vítreos marcados sobre baldosas cerámicas de gres; y a partir de este conocimiento, establecer las condiciones de marcado que permitan obtener vitrificados homogéneos en toda su extensión, que resulten atractivos a la vista. En el primer apartado de este capítulo se presenta un estudio preliminar del efecto que causa el modo de operación del láser de Nd:YAG sobre líneas marcadas a diferentes velocidades. A partir de los resultados de este estudio se eligió el modo de operación en el que se realizaron los estudios posteriores, a fin de investigar cual es el impacto de los demás parámetros del proceso sobre los patrones marcados. En el siguiente apartado se estudian los efectos de la potencia y la velocidad de marcado sobre la morfología, color y dimensiones de las líneas marcadas en modo continuo (CW). Además, se investiga la influencia del precalentamiento y la composición química de las baldosas sobre las mismas características de las líneas marcadas. El tercer y último apartado trata sobre el marcado de áreas en modo CW a diferentes velocidades y potencias. Las áreas se construyen mediante líneas superpuestas a un determinado paso. En este apartado también se analizan el efecto del paso y la condición térmica sobre la morfología y las propiedades de color de las áreas marcadas.

3.1. ESTUDIO DEL MARCADO EN MODOS CONTINUO Y PULSADO.

La distribución temporal en la que la energía es transferida al material cerámico es determinada por el modo de operación del láser. En modo CW la potencia del haz permanece constante durante el periodo de tiempo en el cual se efectúa la irradiación. En modo pulsado la potencia varía temporalmente en forma de pulsos con una determinada duración y frecuencia de repetición. Para conocer la potencia media suministrada, basta con integrar la potencia instantánea en el tiempo de irradiación y luego dividirla por este mismo intervalo tiempo. Como muestra la tabla 3.1 [Pérez del Pino], la duración de los pulsos aumenta con la frecuencia. Al aumentar la frecuencia disminuye el tiempo efectivo de bombeo para que tenga lugar la inversión de población en el medio activo (cristal de Nd:YAG). Esto causa una disminución en el número de estados excitados, lo que se traduce en una menor energía por pulso y en que el fenómeno de desexcitación se realice a un ritmo menor. Como consecuencia de esto, los pulsos tienen una menor potencia instantánea, pero su mayor número se refleja en un aumento de la potencia media del haz (Fig. 2.2).

I [A]	v [kHz]			
	1	10	20	30
14	184	574	674	671
16	151	213	411	638
18	132	198	316	506
20	90	173	259	369

Tabla 3.1. Duración en nanosegundos de los pulsos láser para distintos valores de la intensidad aplicada a la lámpara de excitación (I) y de la frecuencia de repetición (v). [Pérez del Pino].

El objetivo del trabajo presentado en este apartado es estudiar cualitativamente las características de ancho y color de líneas marcadas en la superficie de una pieza

cerámica de gres cuando se opera el láser de Nd:YAG en los modos continuo y pulsado a diferentes frecuencias de repetición.

3.1.1. Procedimiento experimental.

Para este estudio se utilizó una baldosa de gres rosa de $55 \times 55 \text{ mm}^2$ de área y 14 mm de espesor promedio. A una intensidad de lámpara de 19 A, se marcó una matriz de líneas de 10 mm de longitud, usando velocidades comprendidas entre 5 y 200 mm/s, tanto en modo pulsado como en modo continuo. La velocidad se varió utilizando incrementos de 1 mm/s para el rango de 5 a 10 mm/s; de 10 mm/s para el rango de 10 a 80 mm/s; y de 20 mm/s para el rango de 80 a 200 mm/s. Las frecuencias de repetición para el modo pulsado fueron 1, 5, 10, 20 y 30 kHz.

3.1.2. Resultados y discusión.

La figura 3.1 muestra en una vista superior el aspecto que presentan las líneas marcadas, tanto en modo CW como en modo pulsado, sobre la pieza cerámica de gres.

La primera serie de líneas a la izquierda corresponde al marcado efectuado en modo CW, las restantes series fueron marcadas en modo pulsado. De la segunda a la sexta serie hacia la derecha se observan las líneas que fueron marcadas usando frecuencias de repetición de 1, 5, 10, 20 y 30 kHz, respectivamente.

En general, se observa que conforme aumenta la velocidad de marcado, las líneas resultantes se hacen más delgadas y superficiales. Las líneas marcadas en ambos modos se ven bastante similares a excepción de las correspondientes a 1 kHz (segunda serie hacia la derecha) que son mucho más finas y presentan una mayor cantidad de material arrancado que de material vitrificado. Las líneas marcadas a las frecuencias de 5, 10, 20 y 30 kHz, al igual que las marcadas en el modo CW, sí están formadas por material vitrificado y son fácilmente apreciables a simple vista para velocidades de marcado inferiores a 30 mm/s. A velocidades mayores, las líneas ya no son fácilmente distinguibles, debido a que la cantidad de material vítreo formado es insuficiente para crear un buen contraste óptico con la superficie no tratada. La reducción en la cantidad de fase vítrea formada conforme la velocidad de barrido aumenta, es debida a que el haz

permanece menos tiempo en la zona irradiada, de modo que la energía por unidad de área disponible para vitrificar disminuye.

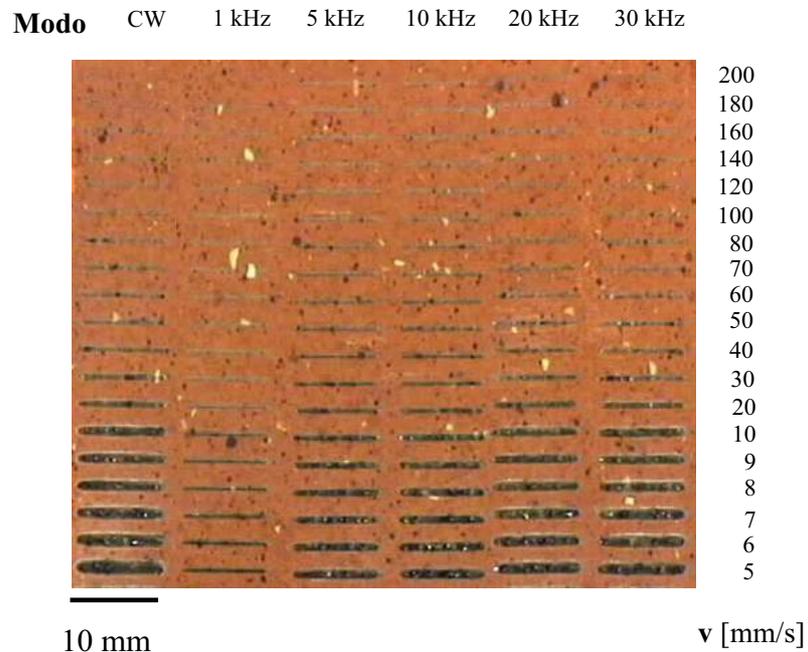


Figura 3.1. Líneas marcadas sobre una baldosa de gres rosa empleando velocidades desde 5 a 200 mm/s en sentido ascendente. De izquierda a derecha series correspondientes a CW, 1 kHz, 5 kHz, 10 kHz, 20 kHz y 30 kHz.

La figura 3.2 muestra en mayor detalle el aspecto de las líneas marcadas con velocidades de 5 mm/s y 20 mm/s tanto en modo CW como en modo pulsado. Todas las líneas están constituidas por una fase vítrea de color verde. En las líneas marcadas a 1 kHz, la fase vítrea formada es mucho menor que en las líneas marcadas con las demás frecuencias. Además, éstas presentan un surco en el centro que las recorre en toda su longitud [Figs. 3.2 (a) y 3.2 (g)]. Dado que a 1 kHz el periodo entre pulsos permite que en el cristal de Nd:YAG haya una gran inversión de población, los pulsos resultantes inciden sobre la baldosa con una alta potencia instantánea. Esto causa que la temperatura del material cerámico incremente drásticamente produciéndose la volatilización de éste en forma de un plasma. En este proceso ablativo, el material superficial es arrancado a medida que el haz se mueve, dejando un surco tras de él.

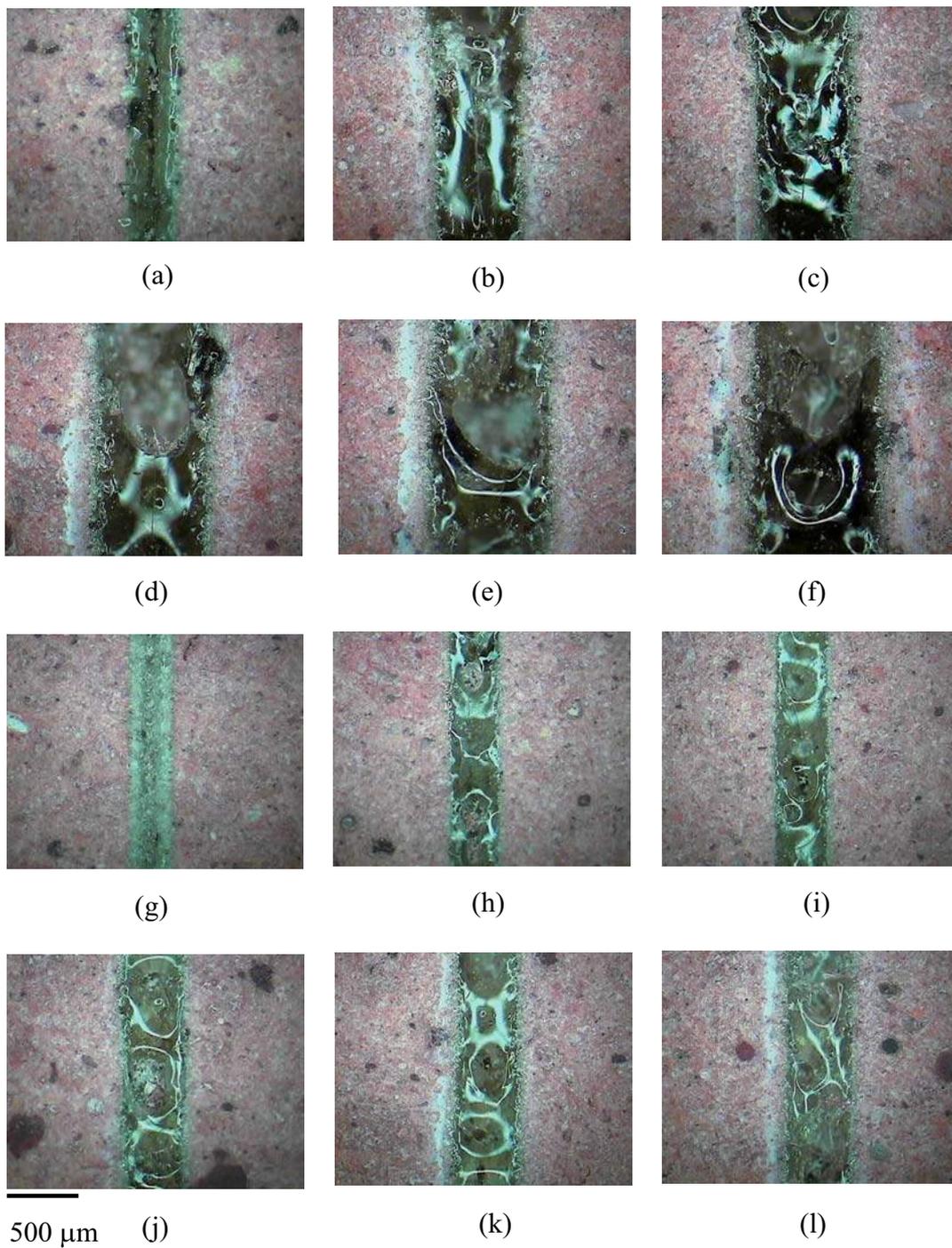


Figura 3.2. Imágenes obtenidas por microscopía óptica de líneas marcadas sobre una baldosa de gres rosa a 5 mm/s y (a) 1 kHz, (b) 5 kHz, (c) 10 kHz, (d) 20 kHz, (e) 30 kHz y (f) CW; y a 20 mm/s y (g) 1 kHz, (h) 5 kHz, (i) 10 kHz, (j) 20 kHz, (k) 30 kHz y (l) CW.

La escasa vitrificación que muestran estas líneas es debida a que la potencia media suministrada a 1 kHz es muy baja, a lo cual hay que sumar que parte de la energía disponible es consumida en el proceso de ablación. Las líneas correspondientes a las demás frecuencias y al modo continuo revelan la presencia de poros y grietas, a los cuales se hará mayor referencia en el apartado 3.2.2.a. A partir de 5 kHz, se observa que en líneas marcadas a igual velocidad, el incremento en la frecuencia de repetición origina la formación de mayor cantidad de fase vítrea. Esto es una consecuencia del incremento en el número de pulsos emitidos, con más baja potencia instantánea, pero que lleva a un aumento de la potencia media. El aumento de la potencia media del haz incidente origina un aumento de la cantidad de calor disponible para vitrificar material cerámico. Estas líneas son bastante similares en tono, pero son ligeramente más anchas aquéllas marcadas en el modo CW. Esto, sumado al hecho que la interpretación de los procesos térmicos que intervienen en el marcado por vitrificación es más simple cuando se opera el láser en modo CW que cuando se hace en modo pulsado, hizo que el modo de operación CW fuera el escogido para realizar los experimentos posteriores en los que se analizaron la influencia de otros parámetros del proceso sobre las características de las líneas obtenidas.

3.1.3. Conclusión.

A partir de las observaciones realizadas sobre las líneas marcadas tanto en modo continuo como en pulsado se puede concluir lo siguiente:

- Las líneas marcadas están constituidas por una fase vítrea de color verde translúcida, la cual contiene defectos como poros y grietas.
- Las líneas marcadas en ambos modos de operación son bastante similares en aspecto, a excepción de las marcadas a la frecuencia de 1 kHz, que presentan un surco en su centro debido a un proceso ablativo propio de las bajas frecuencias de repetición.
- Las líneas marcadas en modo continuo no difieren mucho en tono de aquéllas marcadas a las frecuencias de 5, 10, 20 y 30 kHz, aunque son ligeramente más anchas.

- El modo de operación en continuo es elegido para los experimentos de marcado que se realizaron posteriormente, ya que las líneas obtenidas son más anchas y se facilita el análisis de los procesos térmicos que intervienen durante el marcado.

3.2. MARCADO DE LÍNEAS.

En el apartado anterior se concluyó que el modo de operación CW es el que más se ajusta a nuestras necesidades a la hora de marcar líneas por vitrificación sobre baldosas de gres. Los experimentos que se presentan en este apartado tienen por objeto estudiar el efecto que tienen otros parámetros tecnológicos del proceso sobre las características morfológicas y dimensionales de las líneas marcadas, así como también sobre sus propiedades de color. Los parámetros del proceso considerados en este estudio son la potencia media y la velocidad de desplazamiento del haz láser; así como la composición química y el estado térmico inicial de las baldosas de gres marcadas.

3.2.1. Procedimiento experimental.

Los experimentos descritos en este apartado fueron realizados sobre tres tipos diferentes de baldosas de gres con las mismas dimensiones que las utilizadas en el apartado anterior. Para diferenciarlas, las baldosas son referidas en este estudio como roja, rosa y crema de acuerdo al color que presentan en función de su contenido de hematita, tal y como se había visto previamente en el capítulo 2.

En un primer experimento sobre muestras de cada tipo de baldosa y con el láser operando en modo CW, se marcó una matriz de líneas de 10 mm, en la cual las columnas corresponden a potencias de 8, 28, 48 y 68 W, de izquierda a derecha, y las filas a velocidades de desplazamiento del haz entre 5 y 200 mm/s, en sentido ascendente. La velocidad se varió utilizando incrementos de 1 mm/s para el rango de 5 a 10 mm/s; de 10 mm/s para el rango de 10 a 100 mm/s; y de 20 mm/s para el rango de 100 a 200 mm/s. En un segundo experimento, nuevas muestras de las tres baldosas se precalentaron hasta una temperatura de 350 °C y luego se marcaron con la misma matriz de líneas descrita en el primer experimento. Para alcanzar la temperatura de

precalentamiento se utilizó una estufa eléctrica que incorpora un termopar para medir el aumento de temperatura en la muestra. A fin de reducir las pérdidas térmicas por conducción desde la baldosa precalentada hacia la superficie metálica de la mesa de enfoque, justo antes de marcar las muestras se apoyaron en dos de sus extremos sobre trozos de baldosa también precalentadas a la misma temperatura.

3.2.2. Resultados y discusión.

Durante el proceso de marcado se observó la formación de una pluma acompañada de la proyección de partículas incandescentes. Las características de esta pluma y la cantidad de partículas proyectadas variaban con la potencia y la velocidad de barrido del haz. El aumento de la potencia produjo un aumento del volumen y la luminosidad de la pluma, mientras que el aumento de la velocidad causó que la pluma se alargara en la dirección de incidencia del haz. El aumento de la potencia causó un incremento del número de proyecciones, mientras que el aumento de la velocidad produjo una reducción de éstas.

3.2.2. a. Estudio de la morfología y el color.

En la totalidad de las baldosas, las líneas resultantes del proceso de marcado presentan un aspecto vítreo (Figs. 3.3 y 3.4). Al igual que se vio en el apartado 3.1.2, las líneas marcadas sobre la superficie de las baldosas de gres están constituidas de una fase vítrea de color verde. Esta fase vítrea es producto de la fusión y posterior solidificación del cuarzo junto con otros minerales de origen arcilloso tales como aluminosilicatos y óxidos minerales que entran en la carga mineral de las baldosas, los cuales se funden formando material vítreo alrededor de 1250 °C [Rhodes p. 28]. El cuarzo y los aluminosilicatos, constituyentes mayoritarios, son los formadores de vidrio, mientras que los demás óxidos minerales actúan como fundentes. El análisis Raman de las líneas marcadas en los tres tipos de baldosas y que se ilustra en la figura 3.5, muestra espectros bastante similares que reflejan un estado amorfo en el cual no aparecen las bandas correspondientes al cuarzo, hematita o magnetita que se observaron en la figura 2.6. Los materiales procesados por láser se ven sometidos a un ciclo térmico de calentamiento, fusión y solidificación excepcionalmente rápido, que da origen a que el material cerámico fundido solidifique con la estructura amorfa de un vidrio [Dahotre].

En las figuras 3.3 y 3.4 se muestra el aspecto de las líneas marcadas en las muestras a temperatura ambiente y en las muestras precalentadas, respectivamente. Para cada baldosa y dependiendo de la potencia se encuentra que hay una velocidad límite a partir de la cual no es posible marcar. Con el aumento de la potencia se consigue subir en cierto grado esta velocidad límite. El marcado no se produce debido a que a velocidades suficientemente altas, la energía transferida por el haz a cada potencia resulta insuficiente para producir la vitrificación del material cerámico más superficial. Se puede decir que para cada tipo de baldosa existe una energía umbral que es el producto de las condiciones de potencia y velocidad a partir de las cuales se produce una apreciable vitrificación del material cerámico. Para ello es útil emplear el concepto de densidad de energía, que refiere la cantidad de energía por unidad de superficie con la que el haz incide sobre la pieza de trabajo y que puede ser calculada mediante la ecuación [2.4].

Se encontró que la densidad de energía umbral para las baldosas roja, rosa y crema es en este orden de 0.08, 0.13 y 0.27 kJ/cm². A partir de estos valores, el incremento de la densidad de energía resultante del aumento de la potencia y/o la disminución de la velocidad origina líneas vítreas de tonos verdes que son gradualmente más oscuros e intensos. Un aumento cada vez mayor de la densidad de energía produjo líneas que son cada vez más anchas.

Los sistemas vítreos que contienen óxidos de hierro, usualmente exhiben un color verde originado por la dilución en la fase vítrea de iones Fe²⁺ y Fe³⁺, provenientes de la disociación de estos óxidos. La tonalidad del verde generado depende de las cantidades relativas de los iones Fe²⁺ y Fe³⁺ diluidas en la fase vítrea [Lawrence_2, Matthes p.346]. Así el predominio de Fe²⁺ produce un verde oscuro con tendencia al azul, mientras el predominio de Fe³⁺ otorga un tono verde claro con tendencia al amarillo.

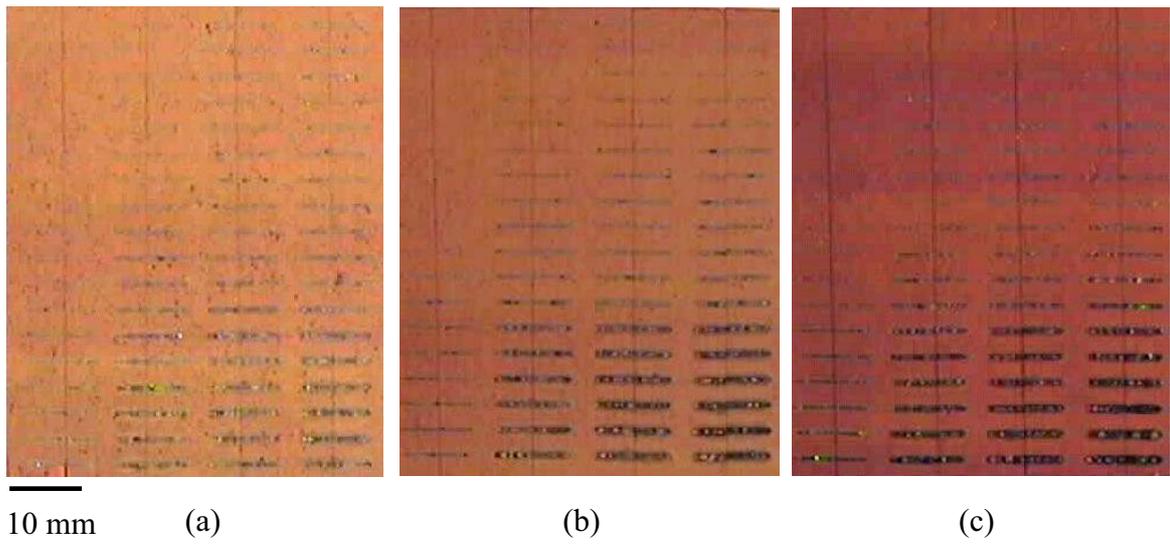


Fig. 3.3. Imágenes de las líneas marcadas en las baldosas (a) crema, (b) rosa, (c) roja a temperatura ambiente.

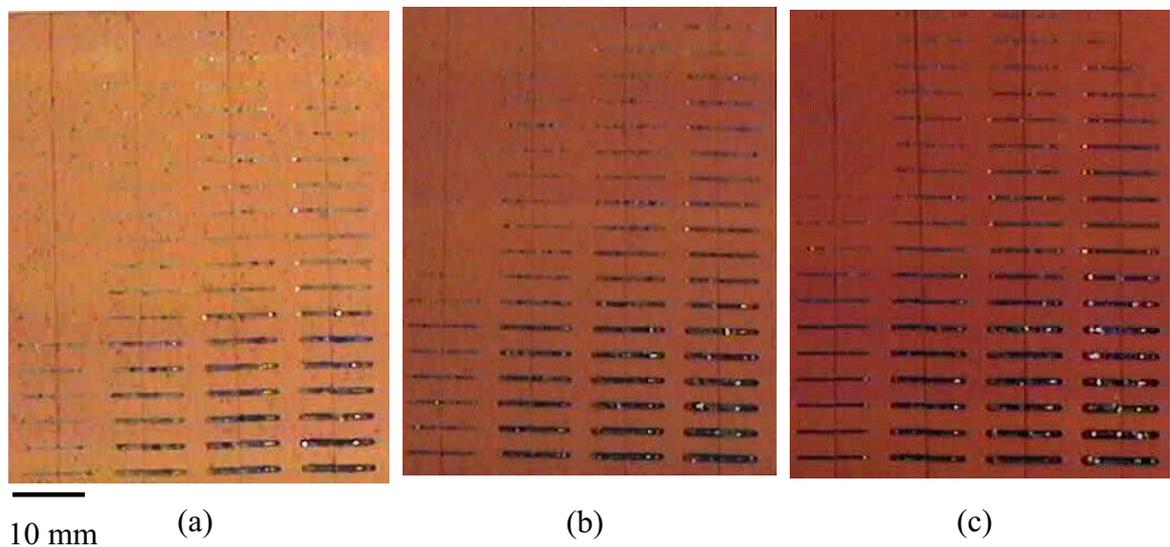


Fig. 3.4. Imágenes de las líneas marcadas en las baldosas (a) crema, (b) rosa, (c) roja precalentadas hasta 350 °C.

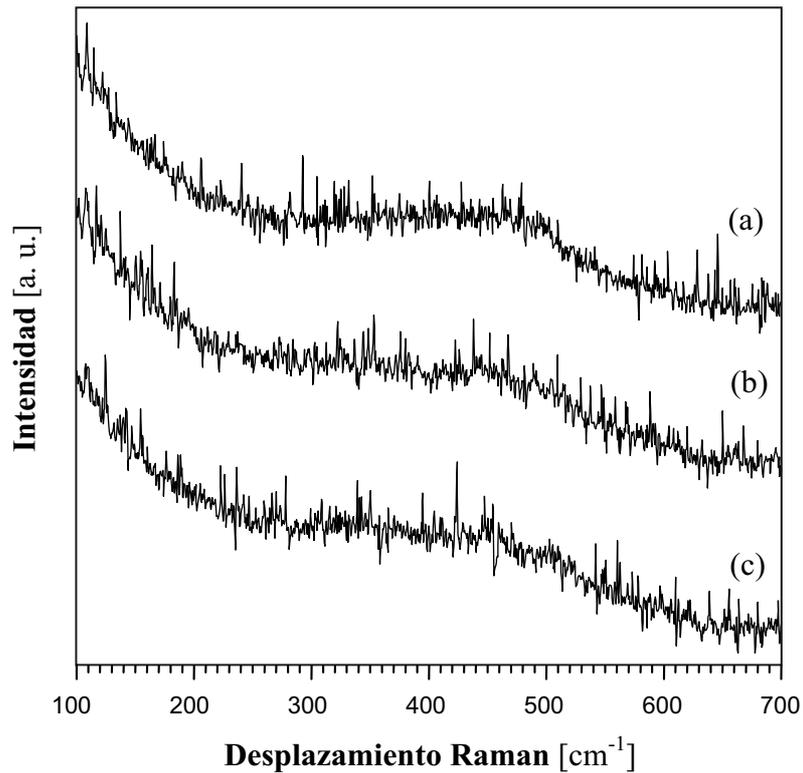


Fig. 3.5. Espectros Raman correspondientes a líneas marcadas en baldosas (a) crema (b) rosa y (c) roja.

En la figura 3.6 se observa que una porción de las partículas de Fe_2O_3 , color rojo, que quedan inmersas en las líneas es transformada a Fe_3O_4 o FeO , color negro. Dentro de las zonas delimitadas con líneas punteadas se puede apreciar como una parte del óxido reducido y fundido se difunde dentro de la fase vítrea. A temperaturas superiores a 1300 °C el Fe_2O_3 se reduce espontáneamente a FeO o Fe_3O_4 (óxido intermedio entre Fe_2O_3 y FeO) por liberación de oxígeno, incluso en atmósferas oxidantes o neutras [Matthes p.35]. Con atmósfera oxidante, el Fe_2O_3 es reducido por vía química, siempre que haya una cantidad alta de óxidos y carbonatos de Ca y/o Mg en el charco fundido, en cuyo caso se producirá un verde de tonalidad oliva.

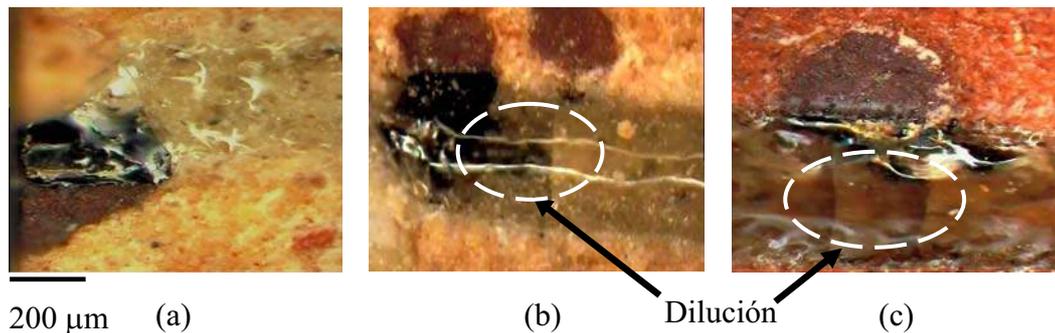
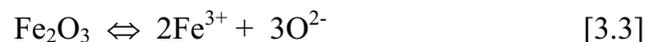


Fig. 3.6. Partículas de hematita transformadas a magnetita y/o wustita por acción del haz láser.

Dentro del charco fundido, el FeO líquido se disocia produciendo iones Fe^{2+} y el Fe_2O_3 que no se reduce, se disocia produciendo los iones Fe^{3+} . Las respectivas reacciones de equilibrio en el material fundido son en cada caso [Ottonello]:



Las líneas marcadas con bajas densidades de energía en las baldosas de gres exhiben un tono bastante cercano al verde oliva, lo cual supone que el color de las líneas marcadas es producto de la disolución de la hematita en el charco vítreo, tal y como lo indica la reacción [3.3]. Las líneas marcadas con densidades de energía más altas son de tonos más oscuros, debido tal vez a un aumento en la cantidad de hematita diluida o a una mayor absorción de la luz a causa de un posible aumento del volumen de material vitrificado en profundidad.

La experiencia de los ceramistas refiere que para lograr coloraciones verdes en los vidriados producidos en hornos, se requieren cantidades de Fe_2O_3 entre 0.5 y 2 %P/P. No obstante, tanto el grado de reducción del óxido en el horno como su posible reoxidación durante el enfriamiento también afectan el tono final de la fase vítrea. A fin de que la masa vítrea conserve bien su color verde y éste no se oxide originando un

cambio hacia el amarillo durante la solidificación, se requiere que el enfriamiento sea brusco o en condiciones reductoras [Matthes p.346]. En nuestro caso se satisface la primera condición, ya que en los proceso se vitrificación por láser las velocidades de enfriamiento son del orden de centenares de grados por microsegundo [Ready p.271].

Por lo visto hasta ahora, es de suponer que un aumento en el contenido de óxidos de hierro puede causar una subida en el tono verde de las líneas. Esto es lo que se aprecia en las líneas marcadas a igual densidad de energía en los tres tipos de baldosas de gres. Las líneas marcadas en las baldosas rojas [Fig. 3.7 (b)] son las que muestran los verdes más oscuros, ofreciendo un alto contraste con la superficie cerámica no modificada. Por el contrario, las líneas marcadas en las baldosas cremas [Fig. 3.7 (d)] son las que presentan los verdes más claros, mostrando un menor contraste con el resto de la superficie cerámica. Por su parte, las líneas marcadas en las baldosas rosas [Fig. 3.7 (c)], exhiben tonos intermedios entre aquellos de las líneas marcadas en las baldosas rojas y cremas.

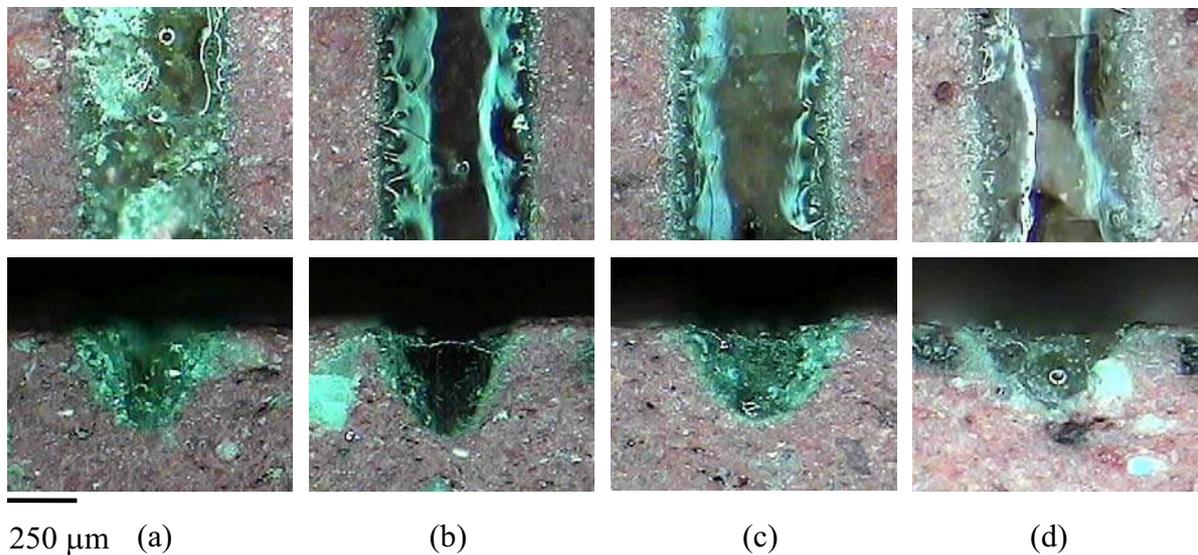


Fig. 3.7. Vista superior y transversal de líneas marcadas a 48 W y 30 mm/s en una baldosa (a) roja a temperatura ambiente, y en baldosas (b) roja, (c) rosa y (d) crema precalentadas a 350 °C.

A simple vista, todas las líneas marcadas en las baldosas a temperatura ambiente a densidades de energía superiores a 0.76 kJ/cm^2 (Tabla 3.2), se ven discontinuas debido a la presencia de poros que forman cavidades abiertas [Fig. 3.8 (a) y (b)]. Por debajo de 0.76 kJ/cm^2 las líneas marcadas no mostraron una cantidad apreciable de poros, pero su examen por microscopía óptica reveló la existencia de pequeñas burbujas atrapadas y pequeños poros [Fig. 3.8 (c)]. Estas pequeñas burbujas se forman durante el proceso de fusión en la interfase entre el charco vítreo y el material cerámico cuando el avance del frente de fusión libera el aire y/o el CO_2 atrapados en las microcavidades del cuerpo cerámico que se forman a causa de la cocción a la que son sometidas las baldosas en su proceso de fabricación.

Potencia [W]	Velocidad [mm/s]	Densidad de Energía [kJ/cm ²]
28	5-10	1.87-0.93
48	5-20	3.20-0.80
68	5-30	4.53-0.76

Tabla 3.2. Parámetros de marcado a los cuales las líneas marcadas a temperatura ambiente dejan de ser uniformes debido a la aparición de poros.

Las burbujas también se pueden originar a partir de la liberación de O_2 y CO_2 provenientes de las reacciones de descomposición de óxidos y carbonatos. Las burbujas ascienden rápidamente desde la interfase líquido-sólido hacia la superficie del charco por acción de las corrientes convectivas. Tales corrientes son inducidas por la variación de la tensión superficial resultantes de los gradientes de temperatura en el charco fundido [Triantafyllidis_3]. Durante la migración, las burbujas ascienden con diferentes velocidades y trayectorias dependiendo de su tamaño y de la viscosidad del líquido que las rodea. Durante el trayecto las burbujas pueden colisionar, dando lugar a un fenómeno de coalescencia para formar burbujas de mayor diámetro [Christopher, Satrape, Wei]. Cuando el charco comienza a enfriarse, su viscosidad se hace progresivamente mayor disminuyendo la movilidad de las burbujas. Es así, como

muchas de ellas quedan atrapadas en la fase vítrea y aquéllas que alcanzan la superficie justo antes de la solidificación son las que dan origen a los poros.

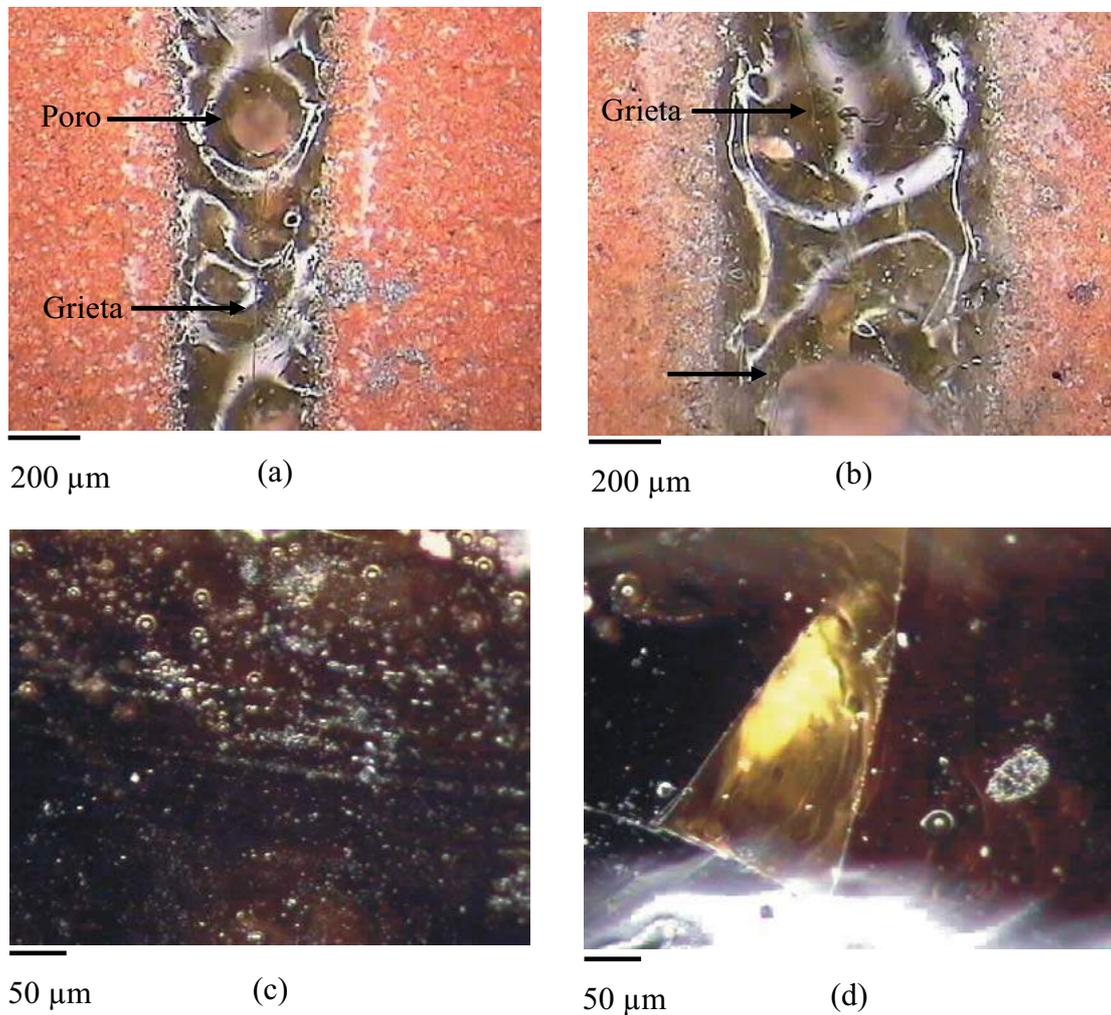


Fig. 3.8. Imágenes adquiridas por microscopía óptica de (a) una línea marcada a 8 W y 5 mm/s en una baldosa roja a temperatura ambiente, (b) una línea marcada a 28 W y 5 mm/s en una baldosa rosa a temperatura ambiente, (c) detalle de una zona con burbujas y (d) detalle de una zona con grietas con diferentes orientaciones.

El examen por microscopía óptica de las líneas permite observar que la distribución de tamaños y la cantidad de las burbujas cambia según los parámetros del proceso de marcado. Conforme la densidad de energía aumenta, las líneas muestran una reducción progresiva de la cantidad de burbujas y poros, que a la vez van

incrementando de tamaño. La formación de la gran cantidad de pequeñas burbujas atrapadas y de pequeños poros a bajas densidades de energía, es una consecuencia de las altas velocidades de enfriamiento y solidificación que impiden que las burbujas escapen hacia la superficie.

El aumento de la densidad de energía causa la reducción en la viscosidad del charco y el aumento de los gradientes térmicos, que conducen al aumento de las corrientes convectivas. Como consecuencia, la velocidad de migración, y por lo tanto de coalescencia, de las burbujas aumentan originando burbujas de un diámetro promedio mayor al de las burbujas formadas a bajas densidades de energía. Además, a altas densidades de energía se forma un mayor volumen de fase vítrea que solidifica más lentamente, de modo que se favorece la coalescencia entre burbujas. A pesar de que la alta densidad de energía facilita el escape de las burbujas hacia la superficie del charco, la velocidad de solidificación es demasiado alta, impidiendo que el líquido fluya para llenar los cráteres producidos por poros que se forman justo antes que la superficie termine de solidificar.

La observación microscópica también permite ver que estas mismas líneas contienen grietas (Fig. 3.8). La aparición de grietas en la fase vítrea de las líneas está asociada a las múltiples expansiones y contracciones que experimentan las diferentes fases del cuarzo y de los aluminosilicatos que se forman por los cambios de temperatura que tienen lugar durante los procesos de fusión y solidificación del material vítreo. Tales cambios volumétricos dan lugar a diferentes velocidades de expansión y contracción que conducen a la formación de grietas [Bradley, Lawrence_3, Pascual-Cosp, Triantafyllidis_2]. Además, la elevada velocidad a la que enfrían los materiales después del tratamiento láser resulta en una condición de choque térmico, que induce esfuerzos tensiles en la superficie [Bradley, Triantafyllidis_3]. Tanto la cantidad de grietas como su dirección de propagación están relacionadas con la velocidad de enfriamiento, la cual en procesos de vitrificación con láser es de alrededor de centenares de grados centígrados por microsegundo [Ready p.271]. Cuando la densidad de energía es baja, se forma un pequeño charco vítreo que, a causa de su baja masa térmica, se enfría y solidifica a velocidades tan altas que dejan la superficie expuesta a severas condiciones de choque térmico [Li]. Esto provoca que en las líneas poco profundas marcadas con densidades de energía bajas, se genere una gran cantidad

de grietas transversales y poco separadas entre si en una disposición muy regular. A medida que la densidad de energía aumenta se observa una reducción en el número de grietas formadas, que se ven más separadas y perdiendo perpendicularidad respecto a la dirección de desplazamiento del haz. Tal reducción en la cantidad de grietas, se produce porque con el aumento de la densidad de energía se forma un charco vítreo de mayor masa térmica, el cual enfría y solidifica a velocidades menores, disminuyendo por lo tanto, los esfuerzos térmicos inducidos [Lawrence_3, Li]. En las líneas marcadas a las densidades de energía más altas las pocas grietas que se generan, se extienden en diferentes orientaciones dentro de la fase vítrea.

Las burbujas atrapadas, los poros y las grietas actúan como centros de dispersión de la luz, afectando la apariencia y el tono de las líneas. El mismo tipo de defectos que presentan las líneas marcadas en este estudio, han sido también observados en zonas vitrificadas que se forman en materiales similares durante los procesos de corte y de marcado con láser [Lawrence_4, Minami, Pascual-Cosp, Zeren]. Estos trabajos refieren que la formación de estos defectos es difícil de evitar debido principalmente a los altos gradientes térmicos involucrados en los tratamientos con láser y a la naturaleza inhomogénea de los materiales cerámicos y arquitectónicos.

En la totalidad de las muestras tratadas, se observó también la presencia de un material redepositado en forma de un fino polvo blanco alrededor de las líneas marcadas, y en menor cantidad sobre éstas (Fig. 3.9). Aunque el material redepositado no es propiamente un defecto de la fase vítrea, éste también interfiere con la calidad visual de las líneas marcadas. La observación por microscopia óptica revela que este material consiste en pequeñas partículas de material vítreo con tamaños menores de 100 μm , que al depositarse una sobre otra dan la apariencia de un ser polvo muy fino de color blanco (Fig. 3.9). La formación de redeposición en forma de polvo o escamas de colores que van del blanco al gris oscuro ha sido también observada en el procesamiento con láser de otros materiales cerámicos de origen arcilloso [Minami]. Estas coloraciones pueden ser el resultado de un proceso oxidativo a altas temperatura de la superficie de las partículas vítreas durante su expulsión del charco fundido. La velocidad a la que son proyectadas las partículas es de varios metros por segundo, no obstante algunas partículas caen y retornan al substrato o son expulsadas por la pluma en dirección radial, dando origen al redeposición [Mendes].

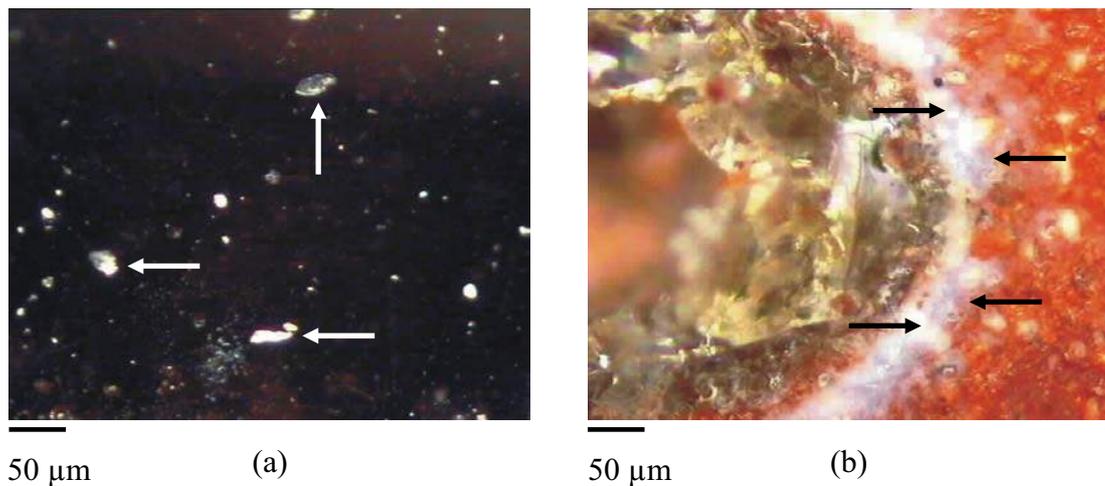


Fig. 3.9. Imágenes adquiridas por microscopía óptica. (a) Detalle de una zona de material redepositado sobre las líneas. (b) Redepósito fino alrededor de las líneas.

El aumento de la densidad de energía hace que se eleve la presión interna del plasma formado, ocasionando un aumento de la cantidad de partículas proyectadas y redepositadas. De hecho, durante el proceso de marcado de las distintas baldosas, se observó que la pluma y la emisión de partículas crecían con el aumento de la densidad de energía. Lo anterior coincide con el hecho que a medida que la densidad de energía aumenta las líneas exhiben una mayor cantidad de material redepositado, principalmente en los bordes.

En las muestras precalentadas a 350 °C (Fig. 3.4), la densidad de energía umbral requerida para marcar líneas visibles se correspondió con los mismos valores encontrados para las muestras marcadas a temperatura ambiente. Para valores superiores de densidad de energía las líneas resultantes son más homogéneas, oscuras y brillantes que las correspondientes a líneas marcadas sobre las muestras a temperatura ambiente a la misma densidad de energía (Fig. 3.7). La inspección tanto visual como por microscopía óptica de las líneas marcadas sobre las muestras precalentadas, mostró una apreciable reducción en la cantidad de defectos, aunque no se consiguió su completa eliminación. Además, la observación por microscopía óptica, reveló que la cantidad, tamaño y distribución de defectos en las líneas marcadas con precalentamiento varía con

la densidad de energía de una forma similar a como ocurre en las líneas marcadas a temperatura ambiente. Según estudios anteriores, para obtener superficies vítreas libres de burbujas, poros y/o grietas en los cerámicos procesados por láser, se requiere precalentar la muestra a temperaturas comprendidas entre los 1000 y 1260 °C [Bradley, Pascual-Cosp]. La eliminación satisfactoria de los defectos es posible calentando la pieza de trabajo antes, durante y después del procesamiento láser, con la ayuda de una fuente de calor externa (estufa eléctrica, flama oxi-acetilénica o láser auxiliar) [Bradley, Pascual-Cosp, Triantafyllidis_2]. No obstante, los resultados de nuestro trabajo indican que no es necesario llevar las piezas cerámicas hasta dichos valores de temperatura y que efectuar un precalentamiento de las piezas hasta 350 °C, justo antes del marcado, es más que suficiente para minimizar los defectos y obtener líneas vítreas de una buena calidad visual.

La reducción de la cantidad de defectos en la fase vítrea, fue posible gracias a que la mayor temperatura a la cual se encuentra la baldosa justo después del precalentamiento y durante el marcado, ayuda a reducir tanto los gradientes térmicos dentro del charco fundido como su velocidad de enfriamiento. De esta forma, el charco fundido permanece con baja viscosidad el tiempo suficiente para permitir que las burbujas generadas escapen más fácilmente a la atmósfera y como consecuencia el número de poros que se forman es mucho menor. Además, la disminución de los gradientes térmicos causa un alivio de los esfuerzos térmicos inducidos que conduce a la reducción de la cantidad de grietas generadas. Por otra parte, la reducción de la velocidad de enfriamiento favorece que muchas de las partículas vítreas proyectadas que caen a la superficie del charco sean reincorporadas, reduciendo la cantidad de redeposito sobre la superficie las líneas marcadas. La reducción de la cantidad de defectos conduce a la densificación y homogeneización de la fase vítrea, que es lo que causa que las líneas marcadas con precalentamiento luzcan lisas, oscuras y brillantes.

3.2.2. b. Estudio dimensional.

Como puede verse en la figura 3.10, tanto el ancho como la profundidad de las líneas dependen de la velocidad. Volviendo a las figuras 3.3 y 3.4, se puede comprobar que esto ocurre en la totalidad de las baldosas. Para estudiar como afectan los parámetros tecnológicos a las dimensiones de las líneas, tanto su ancho como su

profundidad se representaron versus la velocidad para todas las baldosas marcadas a temperatura ambiente y a 350 °C con diferentes potencias (Figs. 3.11 y 3.12). Se observa que con el aumento de la potencia del láser y/o la disminución en la velocidad de barrido se marcaron líneas más anchas y profundas. Para cada potencia, la disminución de la profundidad de las líneas marcadas es mayor que la disminución en el ancho a lo largo de todo el rango de velocidades empleadas. De este modo, la relación profundidad/ancho aumenta cuando la velocidad de barrido disminuye. El aumento de esta relación es más marcado conforme más alta es la potencia suministrada. Las líneas marcadas sobre las muestras precalentadas resultaron ser más anchas y profundas que las marcadas a iguales valores de potencia y velocidad en las muestras sin precalentar. No obstante, la ganancia en ambas dimensiones no es muy significativa.

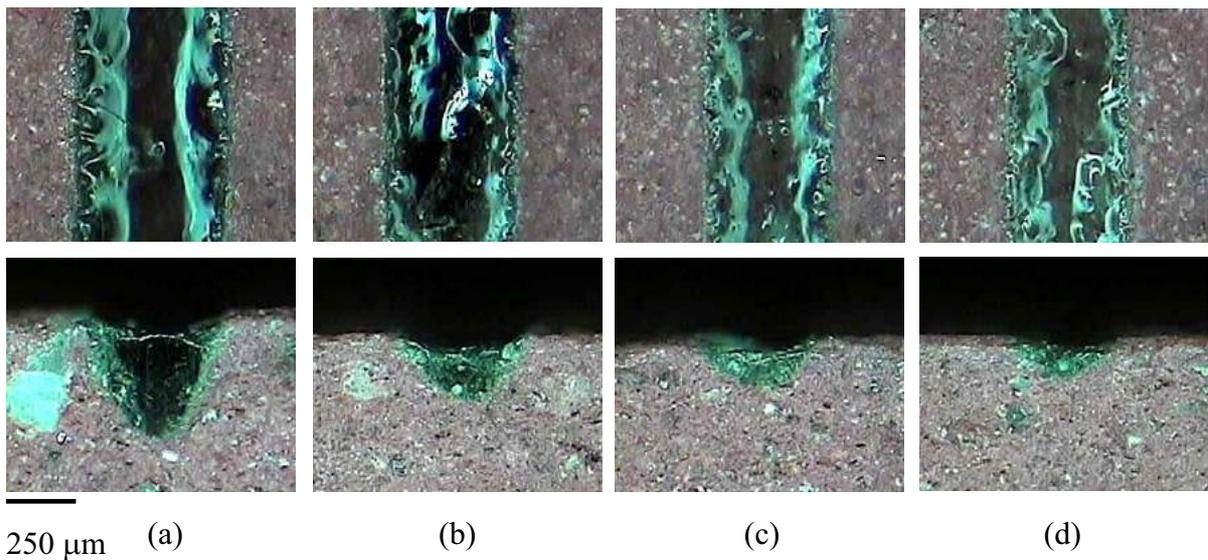


Fig. 3.10. Vista superior y transversal de líneas marcadas sobre una baldosa roja precalentada a 350 °C , usando una potencia de 48 W y velocidades de (a) 30, (b) 60, (c) 90 y (d) 120 mm/s.

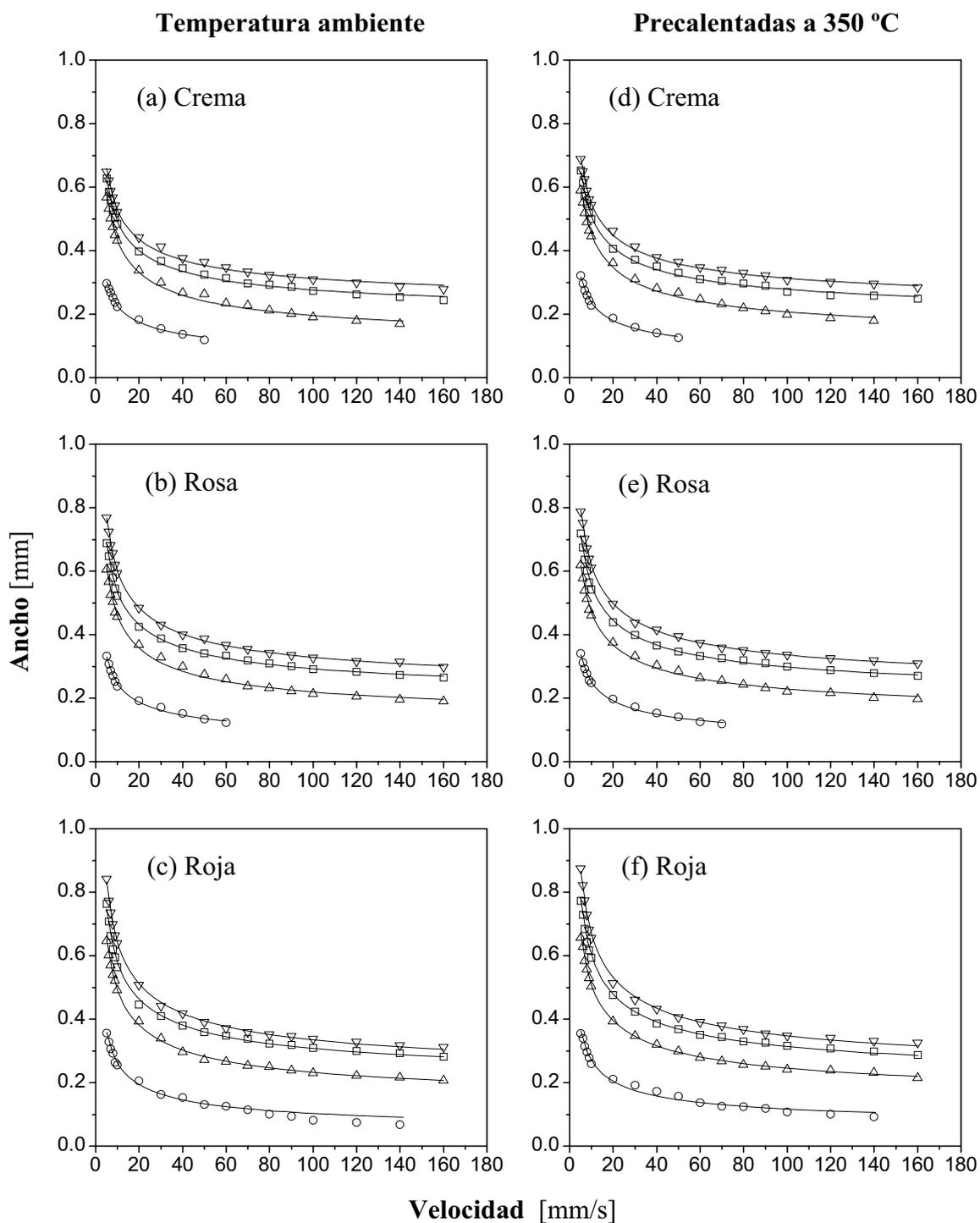


Fig. 3.11. Cambio del ancho con la velocidad para líneas marcadas a potencias de (○) 8, (△) 28, (□) 48 y (▽) 68 W en baldosas (a) crema, (b) rosa y (c) roja a temperatura ambiente y en baldosas (d) crema, (e) rosa y (f) roja precalentadas a 350 °C. Las líneas sólidas son ajustes a una función lineal del inverso de la raíz cuadrada de la velocidad.

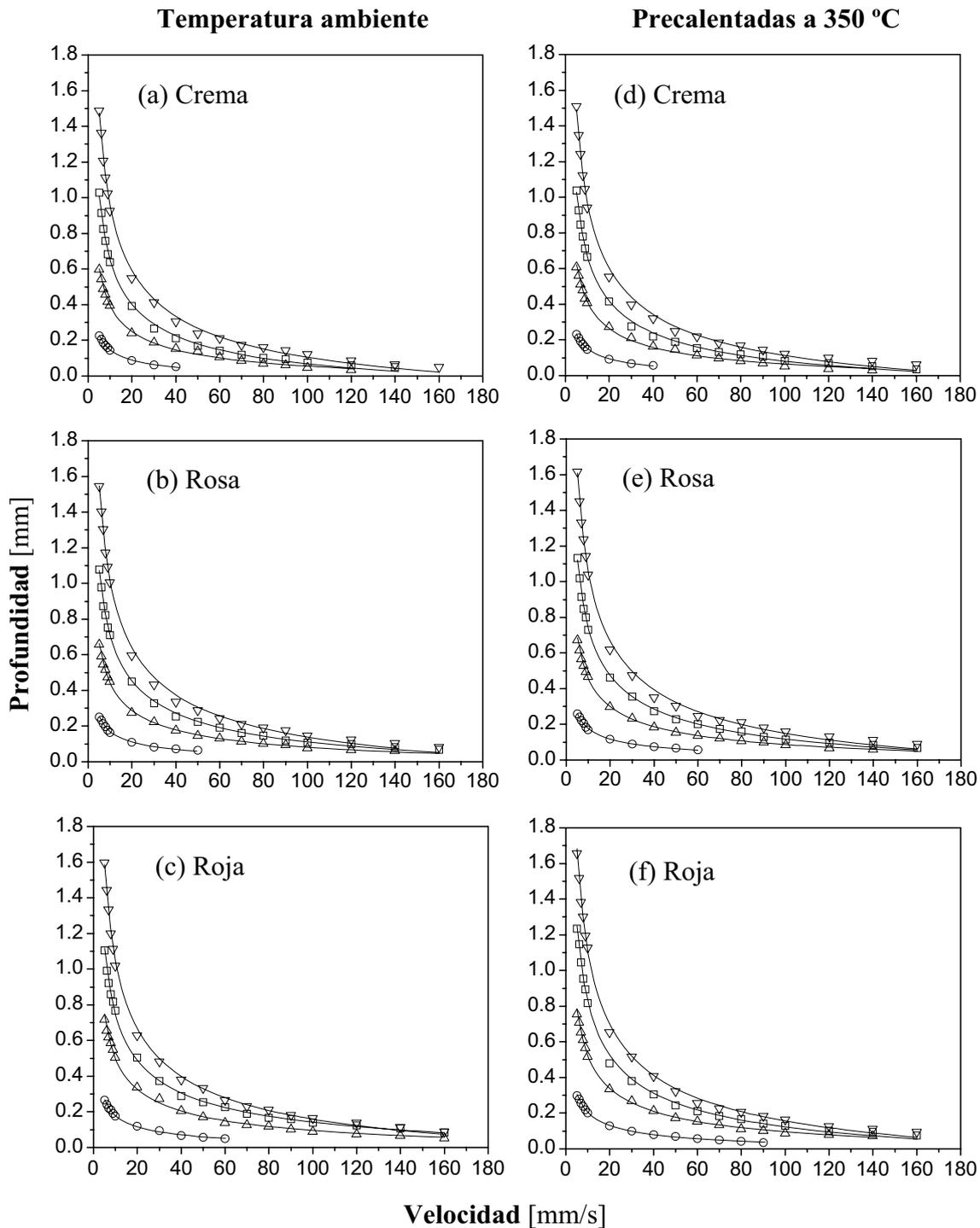


Fig. 3.12. Cambio de la profundidad con la velocidad para líneas marcadas a potencias de (○) 8, (△) 28, (□) 48 y (▽) 68 W en baldosas (a) crema, (b) rosa y (c) roja a temperatura ambiente y en baldosas (d) crema, (e) rosa y (f) roja precalentadas a 350 °C. Las líneas sólidas son ajustes a una función lineal del inverso de la raíz cuadrada de la velocidad.

Como ya se sabe, de la combinación de la potencia y la velocidad de marcado resulta una densidad de energía del haz que incide sobre las baldosas, causando un mayor o menor grado de vitrificación del material cerámico. Las figuras 3.13 y 3.14, muestran el cambio del ancho y la profundidad en función de la densidad de energía para las líneas marcadas a cada potencia en todas las baldosas. Puede verse que tanto el ancho como la profundidad crecen con el aumento de la densidad de energía. También se observa que la relación profundidad/ancho aumenta con la densidad de energía. Para los mismos valores de densidad de energía, los anchos y profundidades de las líneas marcadas a diferentes potencias no coinciden del todo. En la totalidad de las baldosas marcadas conforme la densidad de energía aumenta la profundidad de las líneas marcadas a altas potencias es cada vez mayor que la profundidad de las líneas marcadas a una potencia menor.

El volumen de material vítreo de cada línea puede ser conocido a partir del producto entre el área de su sección transversal y su longitud. Como la longitud de las líneas es constante, el estudio del área transversal es equivalente al estudio del volumen de material vitrificado. La figura 3.15 muestra la variación con la densidad de energía del área transversal de las líneas marcadas sobre las baldosas con y sin precalentamiento. Se puede ver que en ambos casos, el área de la sección transversal crece linealmente con la densidad de energía. El área de la sección transversal de las líneas marcadas a las diferentes potencias muestra una buena coincidencia a los mismos valores de densidad de energía. Por lo tanto, el área de la sección transversal y de aquí, el volumen por unidad de longitud de fase vítrea formada, son completamente determinados por la densidad de energía del haz incidente. No obstante, el ancho y la profundidad de cada línea, así como también la forma de su sección transversal, son determinados por una combinación particular de la potencia y la velocidad de barrido del haz. La sección transversal de las líneas marcadas en ambas condiciones térmicas varía de forma similar con los parámetros del láser. El área de la sección transversal es mayor en las líneas marcadas con precalentamiento que en las líneas marcadas a temperatura ambiente.

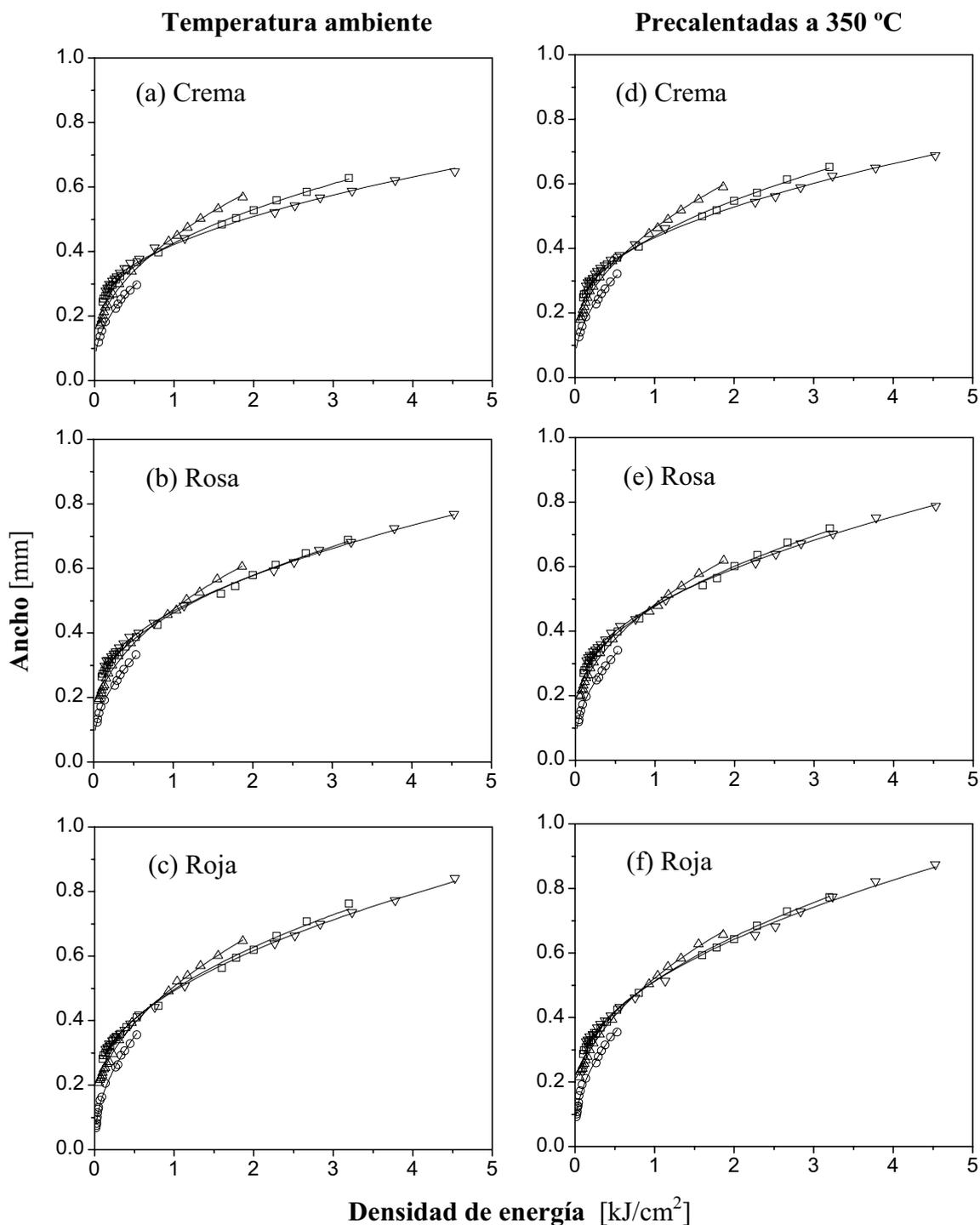


Fig. 3.13. Cambio del ancho con la densidad de energía para líneas marcadas a potencias de (○) 8, (△) 28, (□) 48 y (▽) 68 W en baldosas (a) crema, (b) rosa y (c) roja a temperatura ambiente y en baldosas (d) crema, (e) rosa y (f) roja precalentadas a 350 °C. Las líneas sólidas son ajustes a una función lineal de la raíz cuadrada de la densidad de energía.

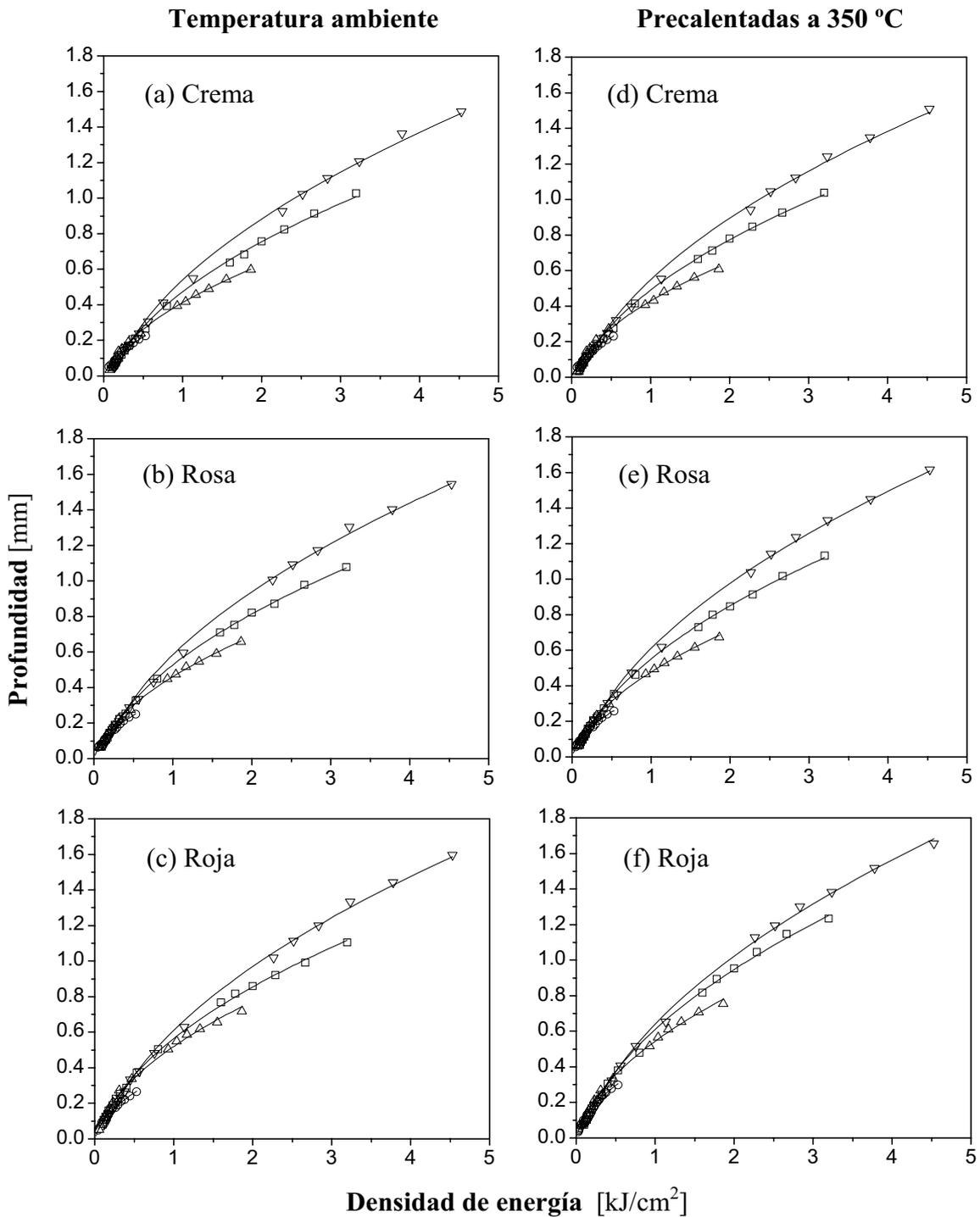


Fig. 3.14. Cambio de la profundidad con la densidad de energía para líneas marcadas a potencias de (○) 8, (△) 28, (□) 48 y (▽) 68 W en baldosas (a) crema, (b) rosa y (c) roja a temperatura ambiente y en baldosas (d) crema, (e) rosa y (f) roja precalentadas a 350 °C. Las líneas sólidas son ajustes a una función lineal de la raíz cuadrada de la densidad de energía.

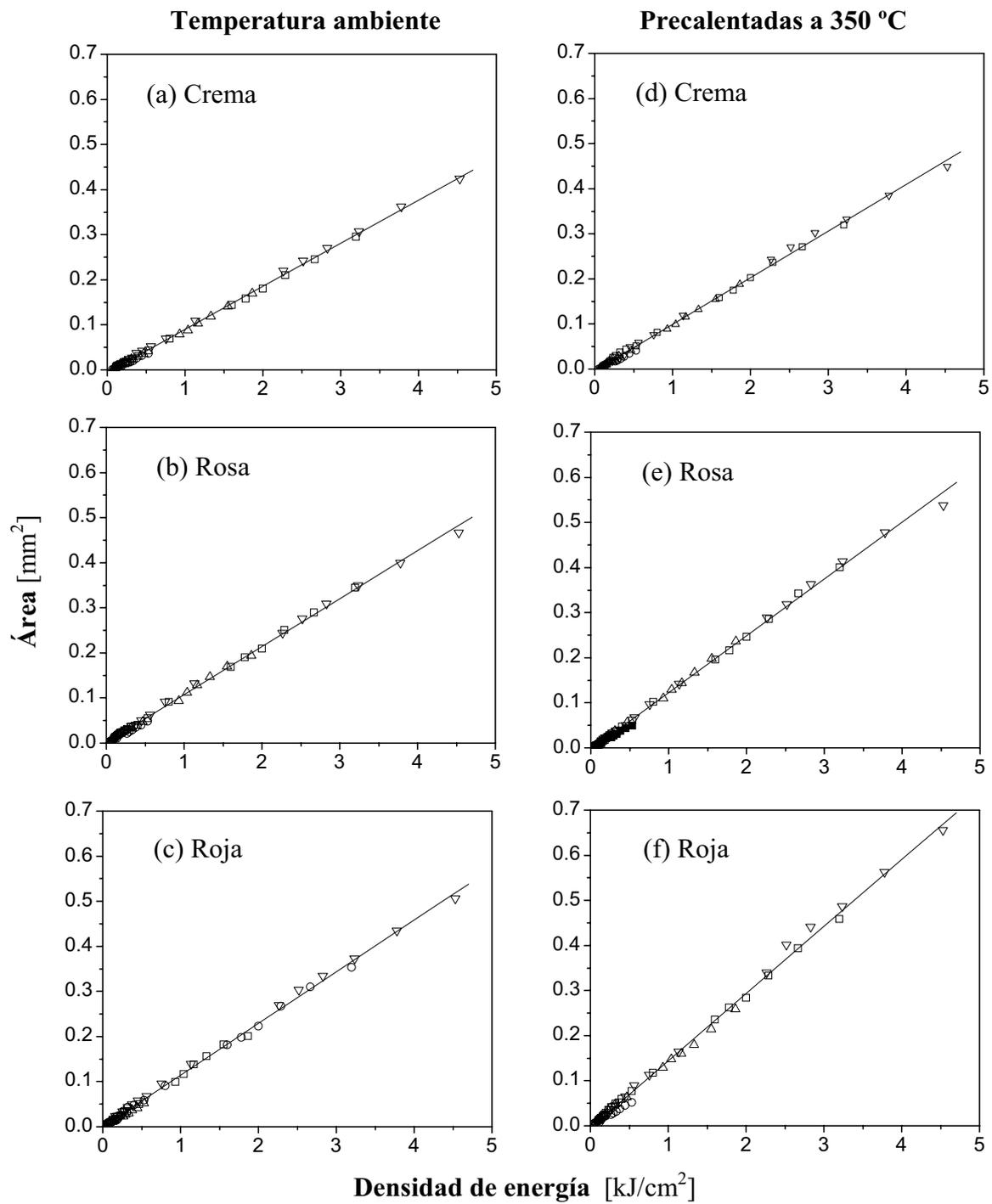


Fig. 3.15. Cambio del área de la sección transversal con la densidad de energía para líneas marcadas a potencias de (○) 8, (△) 28, (□) 48 y (▽) 68 W en baldosas (a) crema, (b) rosa y (c) roja a temperatura ambiente y en baldosas (d) crema, (e) rosa y (f) roja precalentadas a 350 °C. Las líneas sólidas son ajustes lineales.

El cambio de las dimensiones de las líneas respecto a los parámetros tecnológicos y físicos del proceso de marcado por láser, se puede entender a través de una explicación basada en los mecanismos de absorción de la radiación y de transferencia de calor que tienen lugar durante la interacción láser-materia, ya descrita en el capítulo 1. Por debajo de la densidad de energía umbral, el calor generado no es suficiente para fundir el material cerámico, de forma que no se obtiene ninguna marca.

A densidades de energía ligeramente por encima de la umbral, se forma el charco fundido, pero el ancho de las líneas es delimitado por la zona más intensa del spot del haz láser (Figs. 3.11 y 3.13), puesto que la cantidad de calor introducido no es suficiente para compensar las pérdidas por radiación y conducción, y consecuentemente no se produce un avance significativo del frente de fusión. De este modo las líneas que se consiguen marcar son poco profundas. A densidades de energía más altas, el calor adicional produce líneas más anchas y profundas. La sección transversal de las líneas muestra que el avance en profundidad del frente de fusión fue más rápido que el avance en ancho (Figs. 3.10 a 3.14). Esto puede ser causado por los mecanismos de transferencia de calor dentro del charco [Gruhn].

Además de que la superficie del charco pueda estar afectada por las pérdidas por radiación, las corrientes convectivas en el charco promueven la transmisión de calor hacia el fondo del charco. Esto ocurre cuando la derivada de la tensión superficial con la temperatura es positiva [Gruhn]. Además, el crecimiento en profundidad puede ser aumentado por otro efecto a densidades de energía muy altas, cuando se produce vaporización y se forma una delgada capa de vapor sobre la superficie del charco. El vapor desplaza el líquido hacia las paredes de la interfase sólido-líquido formando una depresión. Entonces, la radiación láser es absorbida más cerca de la interfase inferior. Tan pronto como el haz láser se desplaza a una nueva zona, el líquido, aún en estado viscoplástico, fluye llenando la depresión y solidificando como fase vítrea. Este mecanismo sería similar al que en soldadura por láser se conoce como modo “keyhole”, aunque en nuestro caso la depresión que forma el vapor no es tan pronunciada [Ready p.361].

En estudios relativos al marcado de baldosas de arcilla roja, U.K. Standard, con un láser de diodo de alta potencia para aplicaciones quirúrgicas, se desarrolló un modelo

unidimensional basado en el balance de flujo calórico en condiciones cuasi-estacionarias para predecir la profundidad de líneas marcadas [Lawrence_4, Peligrad_3]. El resultado del modelo predice una dependencia lineal de la profundidad del charco fundido respecto al parámetro $P_L / \sqrt{d \cdot v}$, el cual fue referido como energía específica, (“specific energy”). Para verificar si nuestros resultados estaban de acuerdo con este modelo, se representaron las medidas de profundidad versus la energía específica (Fig. 3.16). Se puede observar la existencia de una dependencia lineal para una potencia dada, pero para valores iguales de energía específica la profundidad de las líneas marcadas a las diferentes potencias no presenta coincidencia. De hecho, parece que los resultados experimentales del estudio con baldosas de arcilla roja, U.K. Standard, también conducen a un comportamiento similar [Lawrence_4, Peligrad_3]. Por lo tanto, la energía específica no parece ser un parámetro adecuado para predecir las dimensiones de las líneas marcadas en nuestro caso particular. Las gráficas de ancho y profundidad versus densidad de energía muestran que los puntos correspondientes a potencias diferentes presentan una mejor coincidencia y menos dispersión que aquellos de la figura 3.16.

De hecho, las diferencias de ancho y profundidad entre las líneas marcadas a la misma densidad de energía no son muy significativas. De esta forma, se puede decir que tanto el ancho como la profundidad de las líneas están más estrechamente relacionados con la densidad de energía que con la energía específica.

En cambio, a partir la figura 3.16, se puede ver claramente que existe una relación lineal entre la profundidad de las líneas y el inverso de la raíz cuadrada de la velocidad para cada serie en potencia. Efectivamente, los valores de profundidad para líneas marcadas a la misma potencia se ajustan bien a una función lineal del inverso de la raíz cuadrada de la velocidad (Fig. 3.12). Además de esto, el área de la sección transversal de las líneas sigue una relación de proporcionalidad con la densidad de energía. Así, si se piensa en el área de la sección transversal como el producto del ancho por la profundidad corregido con un factor geométrico, se puede esperar que, igualmente, el ancho siga una relación lineal con el inverso de la raíz cuadrada de la velocidad. En efecto esta correspondencia con funciones lineales del inverso de la raíz de la velocidad queda confirmada por la figura 3.11 a través de los ajustes sobre los

valores del ancho de las líneas marcadas a la misma potencia. Además, para cada serie en potencia tanto el ancho como la profundidad siguen una relación lineal con la raíz de la densidad de energía, como lo confirman los respectivos ajustes de las figuras 3.13 y 3.14. Solamente los anchos de las líneas marcadas a 8 W y velocidades mayores que 60 mm/s en las baldosas rojas no se ajustan bien a estas funciones. A tales densidades de energía tan bajas, las líneas son muy poco profundas y su ancho es determinado por la zona más intensa del spot del haz láser y no por los mecanismos de transferencia de calor que causan el avance del frente de fusión.

La composición química y mineral de las baldosas también influye sobre las dimensiones de las líneas. Tal y como se puede comprobar en las figuras 3.11, 3.12, 3.13 y 3.14, independientemente de la condición térmica inicial de las muestras, las líneas más anchas y profundas se marcaron en las baldosas rojas, en tanto que las líneas con menor ancho y profundidad fueron marcadas en las baldosas crema. Adicionalmente, se encontró que de acuerdo al contenido de hematita de las baldosas, la densidad de energía mínima que se requiere para marcar una línea distinguible a simple vista en las baldosas rojas es menor que la que se necesita para hacerlo en los otros dos tipos de baldosa, siendo en las baldosas crema donde se requiere aplicar la energía mínima más alta para marcar una línea distinguible a simple vista. Esto queda reflejado en el hecho que en las baldosas rojas, que son las que poseen el contenido más alto de hematita, la densidad de energía umbral es aproximadamente 0.083 kJ/cm^2 , en la baldosa rosa donde el contenido de hematita es algo más bajo se necesita alrededor de 0.13 kJ/cm^2 y en la baldosa crema que es la que presenta el contenido más bajo de este óxido tal como ya se vio en el capítulo 2, la densidad de energía umbral es del orden de 0.27 kJ/cm^2 . Se deduce entonces que cuanto mayor es el contenido de hematita en la baldosa, menor es la densidad de energía que se requiere para vitrificar el material cerámico. Esto podría ocurrir por dos razones, la primera es que el contenido creciente de hematita favoreciese la absorción de la radiación del láser de Nd:YAG (1064 nm), y la segunda es que a altas temperaturas los óxidos de hierro que entran en la composición de la cerámica, actúen como fundentes [Digitalfire, Rhodes p.201], y por ende la vitrificación sería mayor en aquellas baldosas donde el contenido de hematita es más elevado.

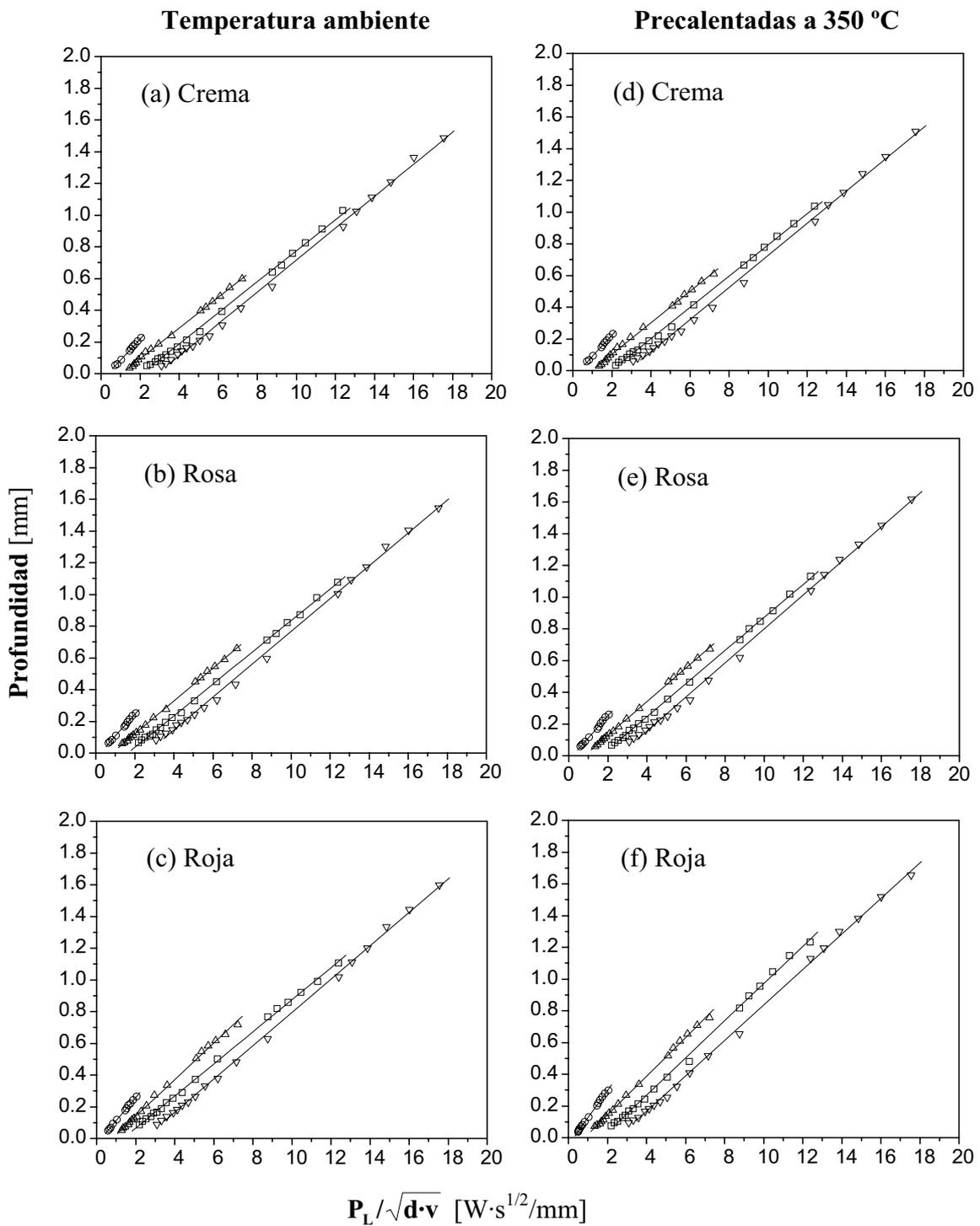


Fig. 3.16. Cambio de la profundidad con la energía específica para líneas marcadas a potencias de (○) 8, (△) 28, (□) 48 y (▽) 68 W en baldosas (a) crema, (b) rosa y (c) roja a temperatura ambiente y en baldosas (d) crema, (e) rosa y (f) roja precalentadas a 350 °C. Las líneas sólidas son ajustes lineales.

Aparte de lo anterior, el estudio dimensional permite ver que el precalentamiento de las baldosas también influye sobre las dimensiones de las líneas. En las figuras que van desde la 3.13 a la 3.15, se puede ver como para cada densidad de energía, el precalentamiento origina un ligero aumento del ancho, la profundidad y el área de la sección transversal de las líneas. Esto sucede porque después del precalentamiento las baldosas se encontraban a una temperatura superior, que conduce a una reducción de la energía necesaria para alcanzar el punto de fusión de los materiales arcillosos. La porción de energía que consigue ahorrarse es entonces aprovechada para vitrificar una cantidad adicional del material cerámico que constituye las baldosas. Así se consigue que la energía ahorrada se invierta en la formación de una cantidad extra de material vítreo. El mismo efecto del precalentamiento fue reportado tanto por Lee et al. como por Triantafyllidis et al. [Lee, Triantafyllidis_2] en sus estudios referentes al tratamiento láser de cerámicas basadas en alumina. Ellos encontraron que la profundidad de la superficie vítrea formada fue considerablemente mayor en las cerámicas que fueron continuamente calentadas con un láser auxiliar de diodo, que en aquéllas que no lo fueron.

3.2.3. Conclusión.

- Las líneas marcadas con láser en baldosas de gres para pavimento están constituidas por una fase vítrea de color verde que es producto de la fusión y posterior solidificación de los constituyentes cerámicos.
- El color verde en las líneas es originado por la dilución en la fase vítrea de los óxidos de hierro que forman parte de la carga mineral del gres. Estos óxidos fundidos se disocian produciendo iones Fe^{2+} y Fe^{3+} , cuya cantidad relativa determina el tono del verde final.
- Las líneas marcadas sobre las baldosas a temperatura ambiente con densidades de energía superiores a 0.76 kJ/cm^2 , resultaron discontinuas debido a la formación de burbujas, poros y grietas.

- El precalentamiento de las baldosas hasta una temperatura de aproximadamente 350 °C, produjo una notable reducción en la cantidad de defectos originados en las líneas, pero no su completa eliminación. Sin embargo, la reducción en la cantidad de defectos fue suficiente para que se produjera una densificación de la fase vítrea que condujo a que las líneas fueran más homogéneas, oscuras y brillantes que las correspondientes líneas marcadas a las mismas densidades de energía sobre las muestras a temperatura ambiente.
- El aumento de la potencia del haz y/o la disminución de su velocidad de barrido, ocasionan que se marquen líneas más anchas y profundas que presentan tonalidades verdes más oscuras. Tanto el ancho como la profundidad de las líneas se ajustan bien a una relación lineal del inverso la raíz cuadrada de la velocidad a una potencia dada.
- El ancho, la profundidad y el área de la sección transversal de las líneas crecen con el aumento de la densidad de energía del haz. Se encontró que la fase vítrea formada a una densidad de energía particular presenta siempre el mismo volumen por unidad de longitud, pero el ancho y la profundidad pueden ser diferentes dependiendo de la combinación específica de potencia y velocidad del haz. Sin embargo, la dispersión de los valores de ancho y profundidad para las líneas marcadas a la misma densidad de energía no es muy significativa. En el caso particular de los resultados obtenidos en este trabajo, esta dispersión es mucho menor para la densidad de energía que para la energía específica. Por lo tanto, la densidad de energía podría considerarse como un parámetro apropiado para predecir el ancho, la profundidad y el área de la sección transversal de las líneas marcadas con sistemas láser en baldosas de gres para pavimento.
- Además de la densidad de energía, la condición térmica inicial de las baldosas tiene un ligero efecto sobre el volumen por unidad de longitud de fase vítrea que se forma. Las líneas marcadas en las baldosas precalentadas resultaron ligeramente más anchas que aquéllas marcadas en las baldosas a temperatura ambiente a las mismas densidades de energía.

- Se encontró que cuanto mayor es el contenido de hematita de la baldosa de gres, más anchas y profundas son las líneas que se consigue marcar. Además, un mayor contenido de hematita en las baldosas otorga a las líneas marcadas tonalidades verdes más oscuras.
- En particular, las líneas marcadas en las baldosas rojas exhibieron los tonos verdes más oscuros ofreciendo un buen contraste con la superficie cerámica no tratada. Por el contrario, las líneas marcadas en las baldosas cremas mostraron tonos verdes muy claros que ofrecen un contraste bajo con la superficie cerámica no tratada.

3.3. MARCADO DE ÁREAS.

Muchos de los patrones gráficos tales como figuras y logotipos que emplea la industria cerámica para decorar o identificar sus productos están conformados en gran parte por áreas de diversa extensión y forma. Por eso, el marcado por vitrificación láser de patrones gráficos compuestos por áreas puede ser una aplicación interesante desde el punto de vista de la decoración de cerámicas de construcción e incluso de otros materiales arquitectónicos. A causa de la limitación del spot del haz láser para cubrir superficies mayores que su diámetro, las áreas de mayores dimensiones deben construirse a partir del marcado de líneas adyacentes, que en este apartado serán referidas como trazos para distinguirlas del marcado de líneas simples. Al desplazamiento que efectúa el haz a una nueva posición para marcar cada nuevo trazo se le denomina paso. Así, el paso da razón de la separación entre dos trazos adyacentes. Cuando el paso escogido llega a ser menor que el diámetro del spot del haz, se produce un solapamiento o superposición entre los trazos.

En este apartado se presentan los resultados del marcado de áreas por vitrificación sobre baldosas de gres para pavimento. El estudio que se presenta es cualitativo y tiene como objetivo observar las diferencias y similitudes entre las áreas que fueron marcadas con diferentes pasos. Además, se pretende identificar las condiciones y parámetros de proceso con los que se consigue marcar áreas geoméricamente bien definidas, asimismo de color y textura uniforme, de forma que

resulten visualmente atractivas para su aplicación en patrones vítreos marcados sobre cerámicas de gres.

3.3.1. Procedimiento experimental.

En el apartado 3.2.2.a, se encontró que los vitrificados más oscuros y que mostraban el mejor contraste con la superficie no tratada, corresponden a las baldosas de gres roja. Por esta razón, en los experimentos referentes al marcado de áreas se utilizaron como muestras baldosas rojas de gres. Con el láser operando en modo CW, se procedió a marcar sobre cada una de las muestras tres matrices conformadas por áreas de $2.5 \times 2.5 \text{ mm}^2$. En las tres matrices las columnas corresponden a potencias de 13, 31, 53 y 68 W, de izquierda a derecha, y las filas a velocidades crecientes de desplazamiento del haz, en sentido ascendente. En la primera matriz se marcaron las áreas utilizando velocidades de 10 a 100 mm/s con incrementos de 10 mm/s; en la segunda matriz se utilizaron velocidades de 150 a 600 mm/s con incrementos de 50 mm/s; y en la tercera matriz se utilizaron velocidades de 650 a 1100 mm/s con incrementos de 50 mm/s. En un primer experimento las matrices de áreas se marcaron sobre tres baldosas rojas diferentes a temperatura ambiente, utilizando un paso entre líneas de 100 μm para una primera cerámica, 200 μm para una segunda y 300 μm para una tercera. En un segundo experimento se marcó una matriz de áreas sobre una baldosa roja precalentada en una estufa eléctrica hasta una temperatura aproximada de 350 °C, medida mediante un termopar. Para confeccionar esta nueva matriz de áreas se utilizaron las mismas potencias, pero las velocidades de marcado en este caso fueron de 50 mm/s para la primera área y de 100 a 1200 mm/s las restantes con un incremento de 100 mm/s. Las áreas fueron marcadas con un paso entre líneas de 100 μm .

3.3.2. Resultados y discusión.

3.3.2.a. Estudio de la morfología y el color.

En la figura 3.17 se presentan las matrices de áreas marcadas sobre las baldosas rojas a temperatura ambiente con pasos de 100, 200 y 300 μm .

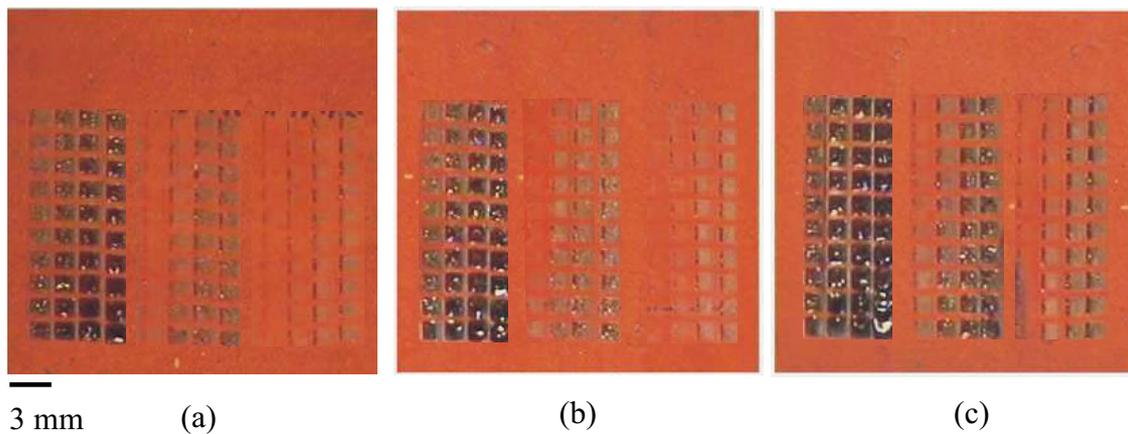


Fig. 3.17. Áreas marcadas a temperatura ambiente en diferentes condiciones de velocidad y potencia con un paso de (a) 300 μm , (b) 200 μm y (c) 100 μm .

Se observa que en cada una de las tres baldosas se marcaron áreas distinguibles por su tonalidad verde, más oscura cuanto mayor fue la potencia y menor fue la velocidad de marcado. En todas las baldosas se observa que las áreas marcadas con potencias y velocidades que derivan en densidades de energía iguales, poseen el mismo tono verde. A primera vista se observa que para la misma densidad de energía las áreas marcadas con el paso de 100 μm son más oscuras que las marcadas con el paso de 200 μm y con éste a su vez se marcan áreas más oscuras que con el paso de 300 μm . Además, para cada paso existe una densidad de energía mínima para poder marcar un área vítrea que sea claramente distinguishible. Estos valores de densidad de energía umbral son 12 J/cm^2 (13 W y 350 mm/s; 31 W y 850 mm/s) para el paso de 100 μm , 16 J/cm^2 (13 W y 250 mm/s; 31 W y 650 mm/s; 53 W y 1100 mm/s) para el paso de 200 μm y 23 J/cm^2 (31 W y 350 mm/s; 53 W y 750 mm/s; 68 W y 950 mm/s) para el paso de 300 μm . Por debajo de estos valores no se marca un área completa, pero se forma una línea vertical de material vítreo formada por la superposición de los puntos iniciales de cada uno de los trazos que conforman las áreas. Esto es debido a que durante el tiempo que el cabezal láser se desplaza desde el final de un trazo al inicio del siguiente, el Q-switch acusto-óptico se cierra y el medio activo se carga hasta un nivel energético máximo que depende de la potencia utilizada. Al iniciar cada nuevo trazo el haz descarga una mayor cantidad de energía acumulada produciendo vitrificación. Sin

embargo, cuando el haz se desplaza a altas velocidades, la densidad de energía cae hasta valores que son insuficientes para producir alguna vitrificación.

Con el aumento de la densidad de energía a partir de los valores ya citados se consiguió marcar áreas cada vez más visibles y con tonos más intensos. No obstante, las áreas marcadas con potencias y velocidades que conducen a densidades de energía cercanas al umbral, muestran una geometría irregular, ya que por su mayor longitud y tono, el lado conformado por los puntos iniciales de cada trazo resalta visualmente sobre el resto del área haciendo que estas áreas se vean poco atractivas. Tales efectos indeseables, pueden ser minimizados controlando los tiempos de cierre y apertura de los obturadores en la cavidad láser, de modo que la energía con la que el haz incide sea la misma desde el principio hasta el final de cada trazo. A densidades de energía cada vez mayores, las áreas son más regulares geométricamente y uniformes en tono. Esto ocurre porque con el aumento de la densidad de energía la cantidad de material vitrificado que se forma dentro del área es cada vez más cercana a la cantidad de material vítreo del lado conformado por los puntos de inicio de cada trazo. Este efecto se sigue observando hasta que se llega a un rango de densidad de energía dentro del cual las áreas marcadas son geométricamente regulares, brillantes y de tonos uniformes. Estos rangos corresponden a 29-129 J/cm² para 100 μm; 43-196 J/cm² para 200 μm y 48-252 J/cm² para 300 μm. Dentro de estos rangos se pueden encontrar áreas que habiendo sido marcadas con diferentes pasos y densidades de energía, presentan tonos bastante similares. Sin embargo, comparadas con las áreas marcadas con el paso de 100 μm, las áreas marcadas con los pasos de 200 y 300 μm se ven rayadas. En las áreas marcadas con el paso de 300 μm este efecto de rayado es más visible. El efecto óptico de rayado en las áreas es causado por el aumento de la separación entre trazos consecutivos conforme el paso aumenta. Más adelante, se explica con más detalle lo que sucede.

Densidades de energía superiores a las indicadas en cada uno de estos rangos permiten marcar áreas con tonos más intensos, pero la formación excesiva de poros les resta atractivo. La cantidad y tamaño de tales poros varía con la densidad de energía, siguiendo el mismo patrón descrito en el marcado de líneas, apartado 3.2.2.a. A densidades de energía aún mayores las áreas marcadas presentan una cavidad, que generalmente se ubica en el punto donde el haz láser finaliza el marcado. Las densidades de energía a partir de las cuales se observa la formación de esta cavidad son

0.35, 0.88 y 1.13 kJ/cm² para los pasos de 100, 200 y 300 μm, respectivamente. La formación de la cavidad obedece a la contracción de volumen que la fase vítrea sufre durante la solidificación (recordando que el material cerámico, es en algún grado poroso). Por otra parte, la presencia de una escasa cantidad de material redepositado como fino polvo blanco, sugiere que también se pudo volatilizar parte del material cerámico durante el proceso de marcado. El material volatilizado puede generar un plasma cuya presión de retroceso causaría que el material fundido fluya tras el haz conforme éste avanza. Las velocidades de enfriamiento y de solidificación son tan altas que impiden al material vítreo fluir lo suficientemente rápido para llenar la cavidad formada por el empuje del plasma, y por esta razón la cavidad se queda desplazada al punto donde se suspende el proceso de marcado.

En la figura 3.18 se presenta una vista ampliada de áreas marcadas con los pasos de 100, 200 y 300 μm en iguales condiciones de potencia y velocidad (22 y 43 J/cm²). En las fotografías se alcanza a distinguir los trazos que conforman las áreas marcadas a 100 mm/s, en especial para los pasos de 200 y 300 μm. Con el paso de 300 μm los trazos no se tocan, dejando entrever material cerámico sin modificar. Con el paso de 200 μm los trazos se ven unidos y con el paso de 100 μm casi ni se distinguen. Al aumentar la velocidad a 200 mm/s, los trazos de las áreas marcadas con los pasos de 200 y 300 μm se ven más tenues, mientras que en el área obtenida con el paso de 100 μm, apenas se alcanza a distinguir los trazos que la forman. Estas diferencias en el aspecto de las áreas marcadas con los diferentes pasos se debe a que cuanto menor es el paso, mayor es la superposición entre los trazos consecutivos, y mayor es también la energía transferida sobre un punto sometido a varias pasadas, lo cual conduce a la formación de un mayor volumen de material vítreo, que al solidificar más lentamente permite al material vítreo fluir más fácilmente, de modo que se produce una homogeneización de la superficie del área vítrea. En las áreas marcadas a 200 mm/s, la disminución de la densidad de energía, por el aumento de la velocidad, conduce a que el volumen de material cerámico vitrificado sea menor que el formado en las áreas marcadas a 100 mm/s, y por consiguiente su velocidad de solidificación es también mayor. Por esta razón, las áreas marcadas a 200 mm/s con el paso de 100 μm se ven rayadas, mientras que las áreas marcadas a 100 mm/s con el mismo paso ven más homogéneas.

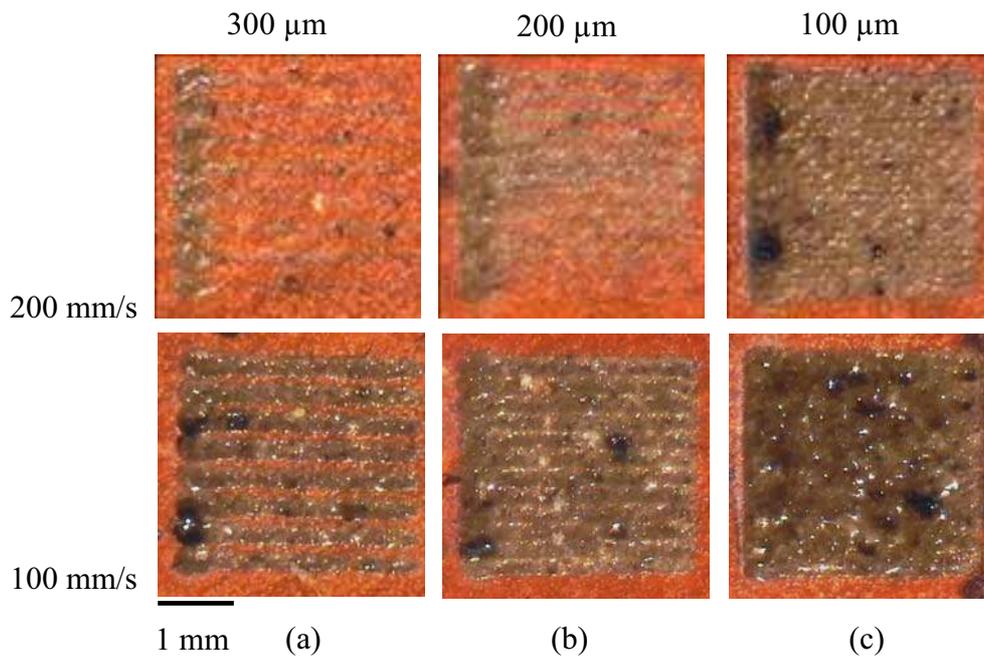


Fig. 3.18. Áreas marcadas a temperatura ambiente en modo CW a una potencia de 13 W con velocidades de 100 y 200 mm/s para los pasos de (a) 300 μm, (b) 200 μm y (c) 100 μm.

La figura 3.19 esquematiza el marcado de las áreas con los diferentes pasos utilizados. En esta figura se parte de la presunción que los trazos se marcan con un ancho igual al diámetro del spot del haz láser. Como tal, los trazos correspondientes al paso de 300 μm no se solaparían; trazos correspondientes al paso de 200 μm se solaparían en un tercio ($1/3$) de su ancho; mientras que los trazos correspondientes al paso de 100 μm, a excepción de los trazos inicial y final, lo harían dos veces en un tercio ($1/3$) de su ancho. Por lo tanto, es comprensible que en aquellas zonas de las áreas marcadas con pasos de 100 y 200 μm, sobre las cuales el haz efectuó un mayor número de pasadas, la energía transferida llegó a ser el doble y el triple de la energía transferida en las áreas marcadas con el paso de 300 μm, y esto lógicamente produce un incremento del volumen de material cerámico vitrificado en profundidad. Sin embargo, hay que tener presente que el ancho de cada uno de los trazos que conforman un área viene determinado por la densidad de energía, tal como ya se vio en el marcado de líneas, apartado 3.2.2.b. Consecuentemente, un incremento de la densidad de energía dio como resultado un mayor solapamiento de los trazos adyacentes como lo ilustra la figura 3.20.

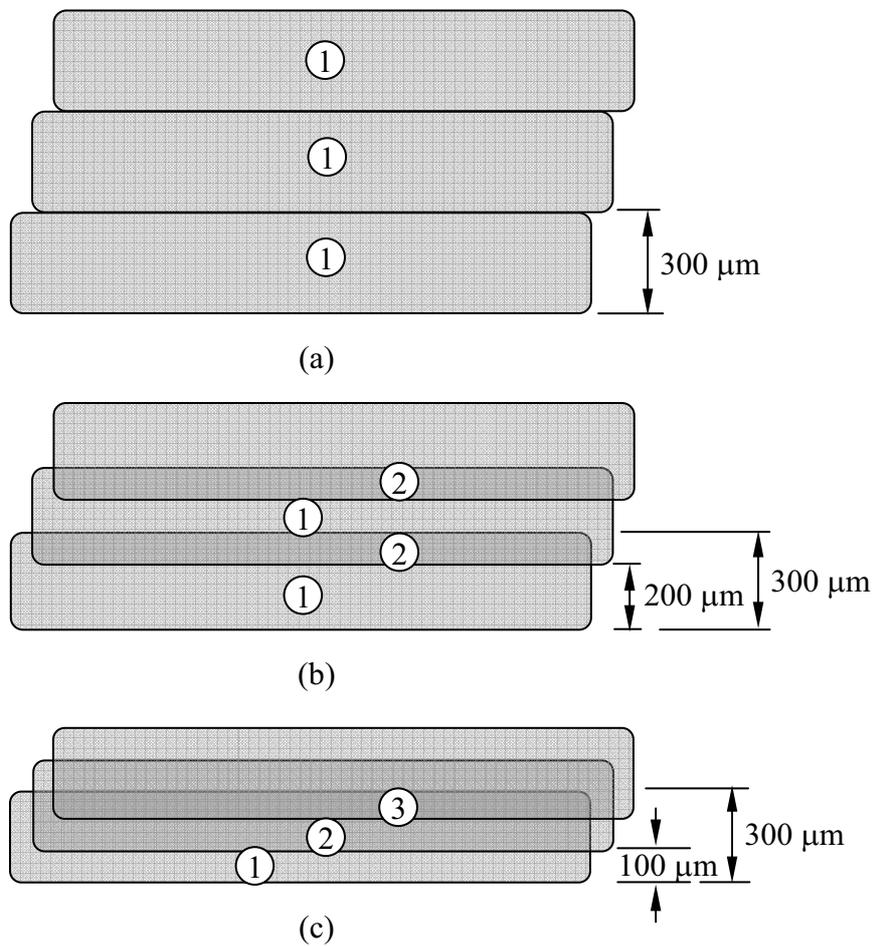


Fig. 3.19. Representación de las zonas de solapamiento de los trazos que conforman las áreas marcadas con pasos de (a) $300\ \mu\text{m}$, (b) $200\ \mu\text{m}$ y (c) $100\ \mu\text{m}$. Los números inscritos en círculos refieren las veces que el haz láser pasa sobre cada zona.

La figura 3.20 (a) representa la situación en la que con un paso determinado, se produce un solapamiento Y_0 entre trazos adyacentes de ancho W marcados a una densidad de energía dada. Seguidamente, la figura 3.20 (b) muestra como sin variar el paso, un aumento de la densidad de energía causa el crecimiento del ancho de cada trazo en una longitud $2\cdot\Delta W$. De este modo, la nueva región de solapamiento viene dada por $Y_1 = Y_0 + 2\cdot\Delta W$. De acuerdo con lo anterior, la combinación de distancia de solapamiento y densidad de energía favorecen la concentración de calor, promoviendo

el avance del frente de fusión y por ende la formación de un mayor volumen de material vitrificado, que es el que determina el tono del área marcada.

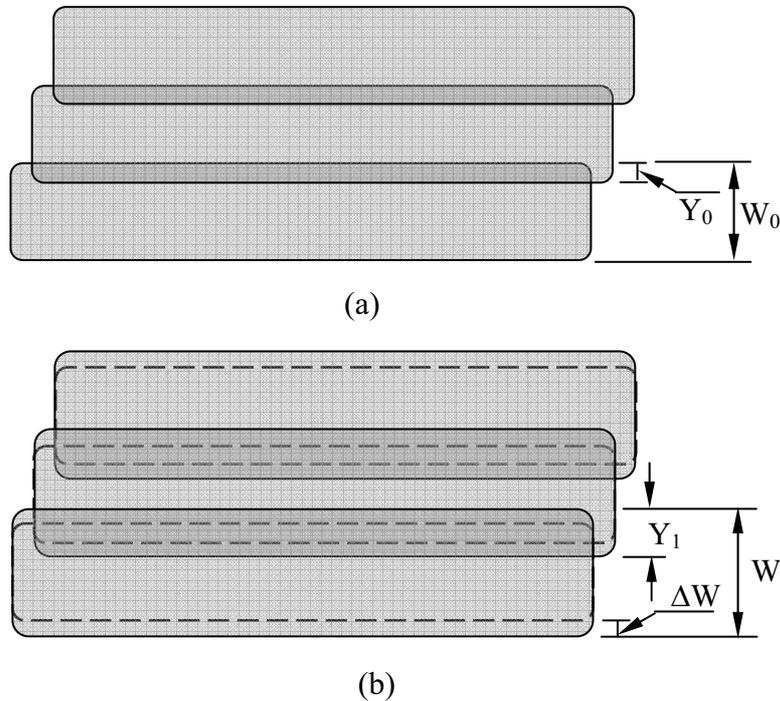


Fig. 3.20. Representación del efecto de la densidad de energía sobre las zonas de solapamiento de los trazos que conforman un área. En (a) trazos de ancho W_0 , originan una zona de solapamiento con ancho Y_0 . En (b) el aumento de la densidad de energía causa que cada trazo aumente de ancho en $2\Delta W$, dando origen a zonas de solapamiento con un ancho mayor Y_1 .

Las áreas marcadas a densidades de energía iguales pero con diferentes pasos, muestran tonos diferentes, que son más oscuros cuanto menor es el paso. Por lo tanto, si se quiere marcar un área usando un paso de 200 o 300 μm que presente el mismo tono, similar, que un área marcada con un paso de 100 μm , se requerirá emplear densidades de energía más altas. Sin embargo, el consumo de energía es aproximadamente el mismo, ya que contra mayor es el paso utilizado, menor es el número de trazos requeridos para construir el área. En la tabla 3.3 se presentan el tiempo de marcado (t_m) y el consumo energético (C_E) de dos series de áreas. Cada serie agrupa áreas que

habiendo sido marcadas con los pasos de 100, 200 y 300 μm a diferentes potencias y/o velocidades, presentan un aspecto bastante similar.

El cálculo del tiempo de marcado se obtiene a partir de la siguiente ecuación,

$$t_m = \frac{l \cdot N^{\circ} \text{ trazos}}{v} \quad [3.4]$$

Donde l es la longitud de cada trazo (2.5 mm) y v es la velocidad de marcado. El número de trazos es de 23, 12 y 8 para los pasos de 100, 200 y 300 μm , respectivamente. El consumo energético (C_E) es el producto entre el tiempo de marcado (t_m) y la potencia.

Serie N°	Paso [μm]	Potencia [W]	Velocidad [mm/s]	t_m [s]	C_E [J]
1	100	13	250	0.23	3.0
	200	31	300	0.10	3.1
	300	53	350	0.06	3.0
2	100	13	100	0.58	7.5
	200	13	60	0.50	6.5
	300	13	40	0.50	6.5

Tabla 3.3. Tiempos de marcado t_m y consumo energético (C_E) para áreas de iguales características visuales marcadas con los pasos de 100, 200 y 300 μm a diferentes potencias y velocidades.

Como se puede ver en la tabla 3.3 para cada serie de áreas, el consumo energético es aproximadamente el mismo y las diferencias en el tiempo que se tarda en marcar un área no es muy apreciable. Aún así, parece que marcando las áreas con el

paso de 300 μm , se consigue un pequeño ahorro de tiempo y de consumo de energía, respecto al marcado de áreas con pasos menores. De todas formas, aunque el color de las áreas obtenidas es bastante similar, sus texturas no son iguales, ya que las áreas marcadas con el paso de 300 μm exhiben un rayado horizontal, mientras que las áreas marcadas con el paso de 100 μm lucen mucho más lisas. Por lo tanto, la selección del paso que se debe utilizar para marcar un área queda supeditada al tono y la textura que se quiere lograr.

Anteriormente se discutió en el marcado de líneas que el precalentamiento conduce a una densificación de la fase vítrea formada como consecuencia de la reducción de la cantidad de defectos. La figura 3.21 muestra que las áreas marcadas sobre la baldosa precalentada a 350 °C son más homogéneas, oscuras y brillantes que las áreas marcadas con las mismas potencias y velocidades en las baldosas a temperatura ambiente.

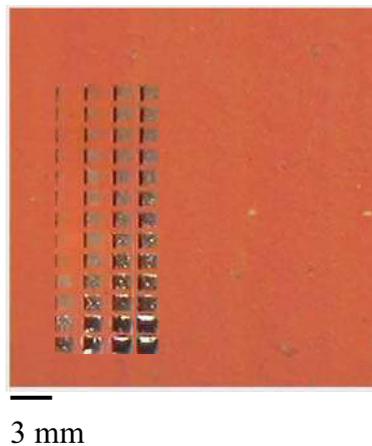


Fig. 3.21. Áreas marcadas con precalentamiento a 350 °C, para un paso de 100 μm , en diferentes condiciones de velocidad y potencia.

La mejora que introduce el precalentamiento puede verse con mayor claridad en la figura 3.22. En ésta se muestra una ampliación de las áreas marcadas tanto a temperatura ambiente como con precalentamiento a 350 °C de áreas marcadas con un paso de 100 μm para la potencia de 31 W y velocidades de 50, 100 y 200 mm/s. Se

puede apreciar que las áreas marcadas con la misma velocidad son bastante similares en tono y brillo. No obstante las áreas marcadas en la baldosa precalentada son más homogéneas y tiene los bordes mejor definidos que aquéllas marcadas en la baldosa a temperatura ambiente.

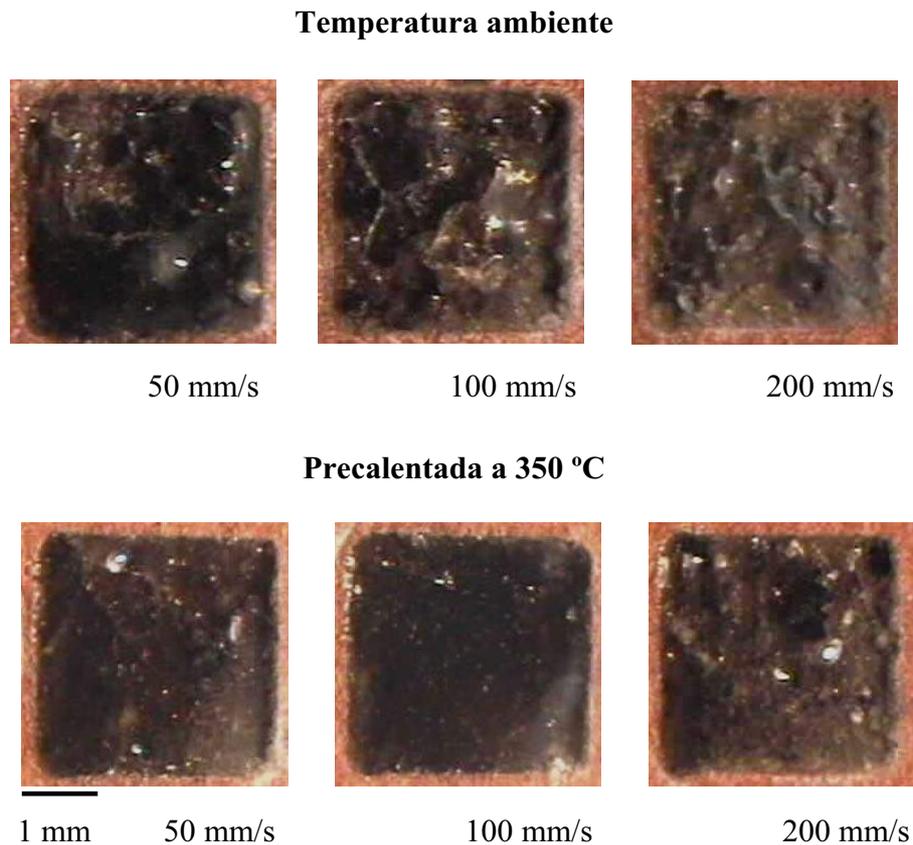


Fig. 3.22. Áreas marcadas con una potencia de 31 W y velocidades de 50, 100 y 200 mm/s con un paso 100 μ m en baldosas a temperatura ambiente y precalentadas a 350 °C.

Tanto para las baldosas precalentadas como para las que no lo fueron, se observó que algunas de las áreas contienen puntos o islas de color negro inmersos en la fase vítrea (Fig. 3.18). Estos puntos son producto de la transformación de las partículas superficiales de Fe_2O_3 a FeO o Fe_3O_4 [Matthes p.216]. Se alcanza a ver que las partículas transformadas se diluyen un poco en la fase vítrea. La dilución total del óxido dentro de la fase vítrea subiría ligeramente el tono verde de las áreas de forma

homogénea. Sin embargo, esto no es posible debido a las altas velocidades de enfriamiento y solidificación de las fases vítreas formadas en el marcado láser.

3.3.3. Conclusión

- Para cada baldosa se observó que las áreas marcadas con potencias y velocidades que derivan en densidades de energía iguales, poseen el mismo tono. Además, con el aumento de la densidad de energía se logra vitrificar un mayor volumen de material cerámico en profundidad, lo que conduce a que el tono de las áreas sea más oscuro.
- Para la misma densidad de energía con el paso de 100 μm se marcaron las áreas más oscuras, mientras que con el paso de 300 μm se marcaron las áreas más claras.
- La combinación particular del paso y la densidad de energía determina el volumen de material vitrificado, influyendo por lo tanto sobre el tono del área marcada.
- Según sea el paso utilizado existe un rango de densidades de energía para el cual las áreas marcadas son geométricamente regulares y lucen brillantes y de tonos uniformes.
- Es posible marcar áreas que tengan el mismo tono utilizando diferentes combinaciones de potencia, velocidad y paso. Sin embargo, sus texturas no son iguales. Por lo tanto, la selección del paso que se debe utilizar para marcar un área queda supeditada a la textura que se quiere lograr.
- Marcando las áreas con el paso de 300 μm , se consigue un pequeño ahorro de tiempo y de consumo de energía, respecto al marcado de áreas con pasos menores. No obstante, la ganancia tanto en tiempo como en consumo de energía no es muy apreciable.

- Las áreas marcadas sobre la baldosa precalentada son más homogéneas, oscuras y brillantes que las áreas marcadas con la misma densidad de energía en las baldosas a temperatura ambiente. Además, tienen los bordes mejor definidos.

CAPÍTULO 4

MARCADO DE CERÁMICAS DE GRES POR VITRIFICACIÓN LÁSER CON APORTE DE MATERIAL.

En el capítulo 3 se vio que el tono verde de las líneas marcadas depende del contenido de hematita (Fe_2O_3) de las baldosas. Debido al bajo contenido de hematita de las baldosas crema, tanto las líneas como las áreas que fueron marcadas por vitrificación láser en este tipo de cerámicas, exhiben un tono verde claro que ofrece un bajo contraste con la superficie no modificada. Por esta razón es conveniente encontrar un método que permita mejorar el contraste de los motivos marcados en este tipo de baldosas. Se evidenció que contra más alto es el contenido de hematita, más oscuras son las líneas que se obtienen y mejor es su contraste con la superficie cerámica sin modificar. Adicionalmente, en ese mismo capítulo se observó que las partículas superficiales de hematita que entran en contacto con el haz láser y quedan embebidas en las líneas, sufren una transformación en la que su color rojo cambia a negro. Todo ello constituye una pista importante en la búsqueda para mejorar el contraste de las líneas marcadas en las baldosas crema. Así pues, una opción que parece factible para marcar patrones gráficos de buen contraste en las baldosas crema consiste en el aporte superficial de cierta cantidad de hematita. El objetivo planteado en este capítulo es el estudio de las líneas y áreas marcadas en baldosas crema cuando su superficie se recubre con hematita como paso previo al marcado láser.

4.1. MARCADO DE LÍNEAS.

4.1.1. Procedimiento experimental.

Este estudio fue efectuado sobre baldosas de gres crema de dimensiones iguales a las ya descritas en el capítulo 3. Dos baldosas fueron recubiertas con una suspensión acuosa de hematita sintética, a la que se adicionó un 10 %P/P de vehículo serigráfico para mejorar su adherencia a la superficie de la muestra. El recubrimiento de las baldosas se hizo mediante pulverización con un aerógrafo para obtener un depósito con espesor aproximadamente uniforme de entre 17 y 20 μm en toda la superficie y sin grumos. Seguidamente, las muestras fueron secadas en el interior de un horno a una temperatura de 100 °C. Con el láser operando en modo CW, se procedió a marcar una matriz de líneas de 5 mm sobre cada una de las muestras. En este caso la matriz fue confeccionada empleando potencias de 16, 25, 35 y 46 W, de izquierda a derecha y velocidades de desplazamiento del haz comprendidas entre 20 y 1200 mm/s, en sentido ascendente. La velocidad se varió utilizando incrementos de 20 mm/s para el rango de 20 a 100 mm/s y de 100 mm/s para el rango de 100 a 1200 mm/s. En este experimento una de las muestras fue marcada a temperatura ambiente, en tanto que la otra fue precalentada a una temperatura de 170 °C, para observar si se lograba alguna mejora. Después del marcado cada muestra fue lavada con abundante agua, frotando vigorosamente la superficie de la baldosa con un cepillo de fibras plásticas a fin de eliminar la hematita no alterada en el marcado.

4.1.2. Resultados y discusión.

Durante el marcado de las muestras recubiertas se observó la formación de una pluma, cuya forma y volumen varió con la potencia y la velocidad de una manera similar a la descrita en el capítulo 3. La pluma también estuvo acompañada de la proyección de partículas incandescentes. El aumento de la potencia produjo un aumento del volumen y la luminosidad de la pluma, mientras que el aumento de la velocidad causó que la pluma se alargara en la dirección de incidencia del haz. El aumento de la potencia causó un incremento del número de proyecciones, mientras que el aumento de la velocidad produjo una reducción de éstas. Sin embargo, en este caso la pluma fue más intensa que en el marcado sin aporte de material, mostrando incluso el

desprendimiento de humo para las potencias más altas y las velocidades más bajas. La formación de este humo puede atribuirse a un proceso de combustión del vehículo serigráfico y/o al desprendimiento de gases generados por reacciones de transformación de la hematita.

La figura 4.1 muestra el aspecto de las matrices de líneas marcadas tanto en la baldosa a temperatura ambiente como en la baldosa precalentada.

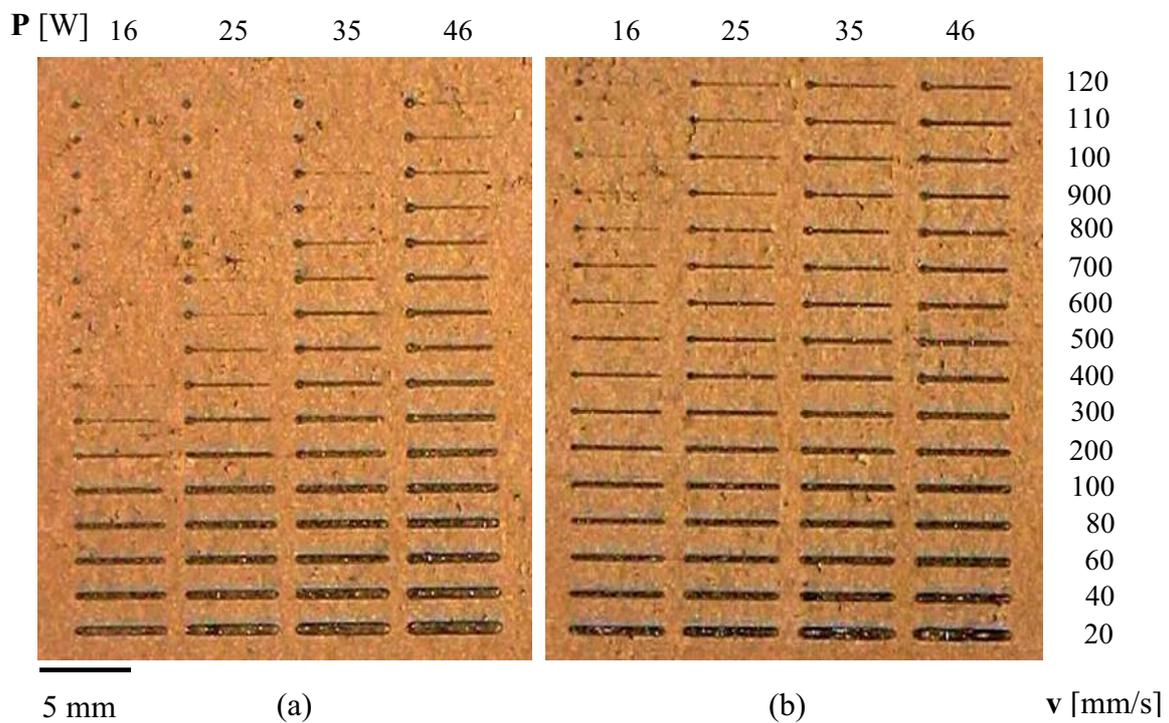


Fig. 4.1. Matrices de líneas marcadas sobre las cerámicas crema recubiertas con hematita (a) a temperatura ambiente y (b) precalentada a 170 °C.

En ambas muestras, con el aumento de la potencia y/o la disminución de la velocidad se consiguió marcar líneas cada vez más anchas y negras. Se observa que las líneas marcadas en ambas condiciones térmicas son de color negro y ofrecen un buen contraste visual con la superficie cerámica inalterada. Al comparar las líneas marcadas en las dos muestras, es fácil ver que las líneas marcadas en la baldosa precalentada son más negras y contrastadas que las marcadas en la baldosa a temperatura ambiente con

las mismas condiciones de potencia y velocidad. Además, con el precalentamiento se consiguió aumentar la velocidad máxima a la que es posible marcar con cada potencia. En las líneas que fueron marcadas en ambas baldosas es posible distinguir islas de color negro inmersas en una fase vítrea de color verde. Estas islas de óxido fundido son de mayor tamaño en las líneas marcadas sobre la baldosa precalentada que en las líneas marcadas en la baldosa a temperatura ambiente utilizando las mismas condiciones de potencia y velocidad.

El color negro de las líneas es debido a que la hematita (Fe_2O_3) de color rojo se reduce completamente a wustita (FeO) o parcialmente a magnetita (Fe_3O_4), ambos, óxidos de color negro. En procesos que involucran aumento de la temperatura, la hematita se reduce espontáneamente por liberación de oxígeno al alcanzar los $1100\text{ }^\circ\text{C}$ [Digitalfire, Matthes p.35]. Además, la irradiación con un láser de IR, puede inducir un proceso de fotorreducción de la hematita [Costa, Maunit, Möncke]. En el capítulo anterior, se vio que cuando pequeñas cantidades de óxidos de hierro se diluyen en el vitrificado, sufren una disociación originando iones Fe^{2+} y Fe^{3+} que producen la coloración verde de las líneas. No obstante, la situación que ahora se da en las líneas marcadas con aporte de hematita es distinta, ya que la cantidad de ésta que se reduce y funde es tan alta que cuando se incorpora al charco fundido lo satura. Por esta razón, el óxido fundido no se disocia completamente en sus iones o experimenta una disociación muy baja, otorgando a las líneas una coloración negra. Si el espesor de la capa de hematita es aproximadamente el mismo en toda la superficie de la baldosa, la cantidad del óxido fundido que se incorpora al charco vítreo, debería en principio ser la misma para todas las líneas marcadas. Por lo tanto, el óxido se diluiría con mayor facilidad en aquellas líneas en las que las condiciones de marcado originan la formación de un mayor volumen de fase vítrea. En la figura 4.2 se muestra que, efectivamente, en las líneas marcadas a altas potencias y/o bajas velocidades, al formarse un mayor volumen de fase vítrea, el óxido fundido se diluye en un grado más alto que en aquellas líneas marcadas a bajas potencias y/o altas velocidades, en las cuales el volumen de fase vítrea formado tiene una menor capacidad para diluir el óxido incorporado, originando su saturación. Cuando la potencia es muy baja y/o la velocidad muy alta, la densidad de energía resultante es muy baja, de modo que el volumen de vitrificado formado no es suficiente para diluir la totalidad del óxido fundido. En estas condiciones las partículas del óxido que se funden se agrupan formando islas de óxido fundido, cuyo tamaño y

distribución varían de acuerdo a la potencia y velocidad de marcado empleadas (Fig. 4.3).

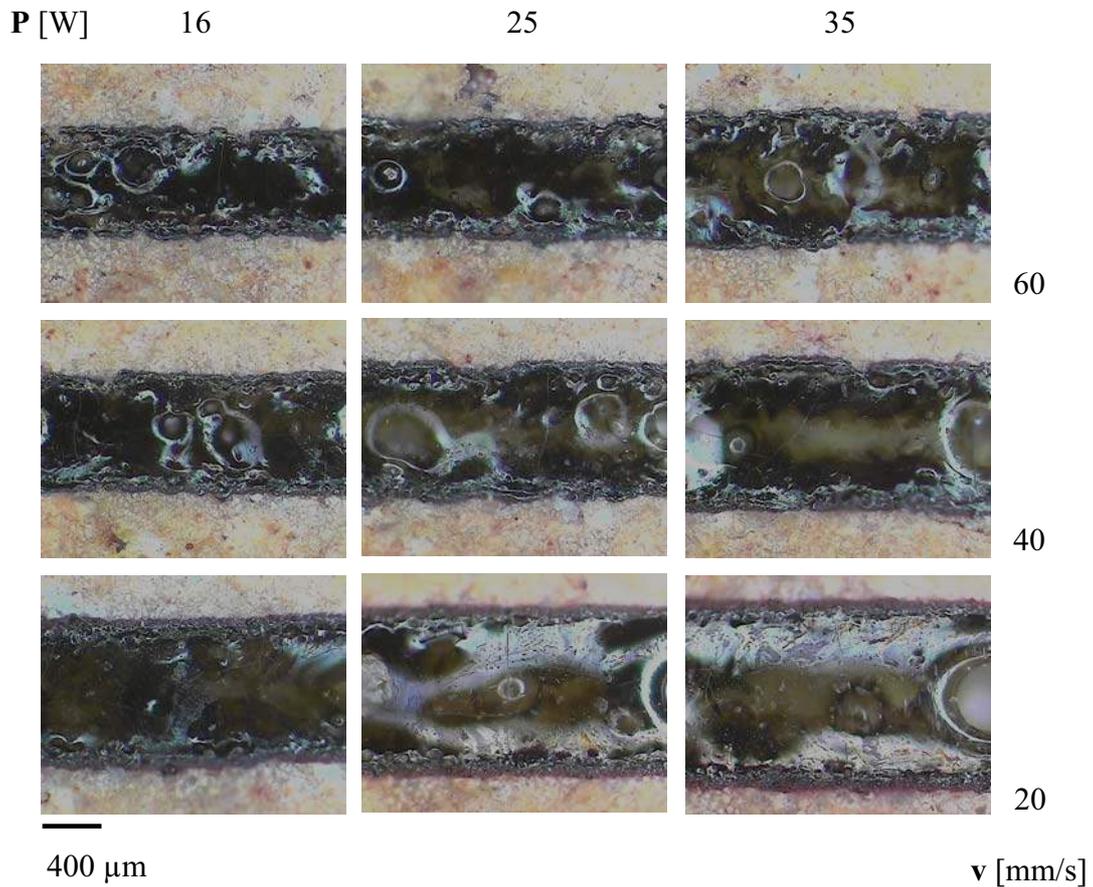


Fig. 4.2. Líneas marcadas a velocidades de 20, 40 y 60 mm/s con potencias de 16, 25 y 35 W en una baldosa crema precalentada a 170 °C, en las cuales puede observarse la dilución del óxido reducido en el vitrificado.

La figura 4.4 presenta imágenes de líneas marcadas bajo diferentes condiciones de potencias y velocidad que derivan en la misma densidad de energía. Se observa que para cada par de líneas marcadas a la misma densidad de energía, la cantidad de islas por unidad de longitud y su distribución de tamaños es aproximadamente igual. Esto pone de manifiesto que la incorporación y distribución del óxido fundido en las líneas marcadas viene fundamentalmente controlada por la densidad de energía.

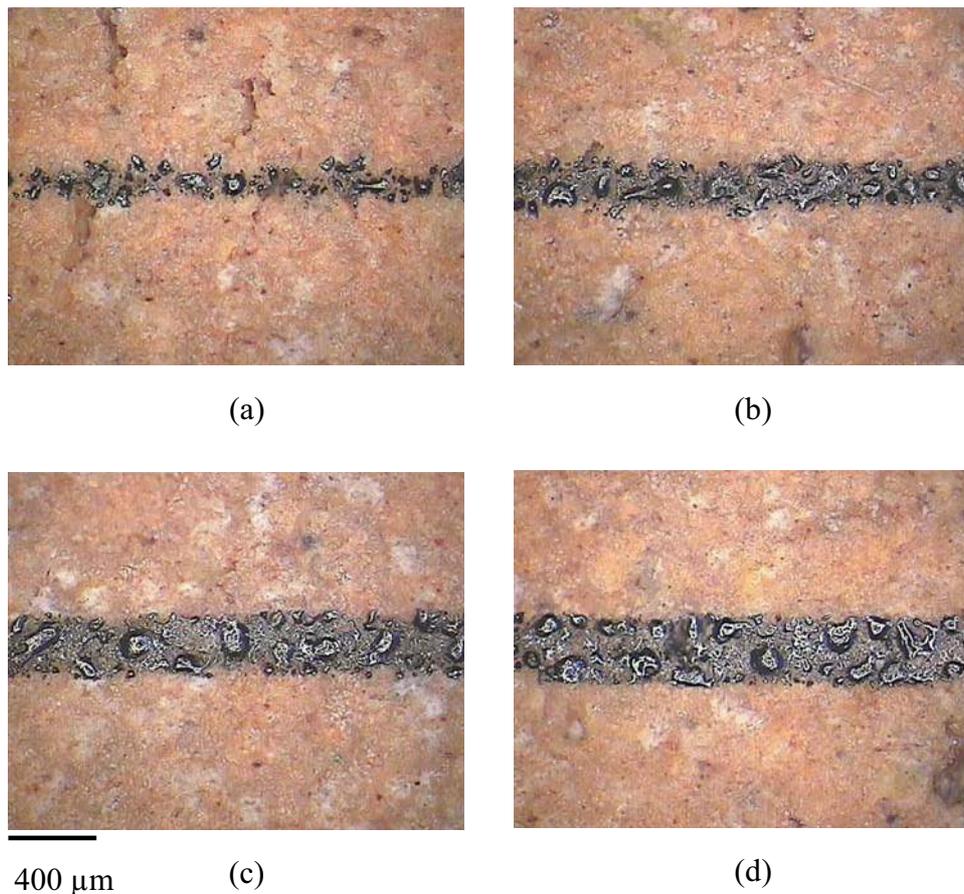


Fig. 4.3. Líneas marcadas a una velocidad de 600 mm/s para potencias de (a)16, (b) 25, (c) 35 y (d) 46 W en la baldosa crema precalentada a 170 °C, en las cuales puede observarse las islas del óxido reducido que se forman.

Por lo visto hasta el momento, se puede decir que a una densidad de energía relativamente baja se logra reducir la hematita, a la vez que la capa depositada de ésta se funde junto con un pequeño volumen del material cerámico más superficial. Debido a la tensión superficial con los medios que lo rodean, el óxido fundido tiende a adoptar la forma de islas. Con el aumento de la densidad de energía, se funde un mayor volumen del material cerámico, el cual actúa como medio colector de las partículas de óxido que son reducidas y fundidas, facilitando así el fenómeno de coalescencia que conduce al aumento del tamaño de las islas. Adicionalmente, el aumento del calor generado por el aumento de la densidad de energía retarda la solidificación de las islas, favoreciendo la coalescencia entre las más cercanas para formar islas de mayor tamaño, lo cual conduce

a una reducción de su número por unidad de superficie. Esto ocurre hasta que a cierta densidad de energía, se forma un volumen de material cerámico fundido suficiente para diluir parcialmente el óxido. También se debe considerar que como consecuencia del aumento de la densidad de energía, la dilución del óxido en el charco de material cerámico fundido se ve favorecida tanto por el aumento de las corrientes convectivas en el charco, como por la reducción de su velocidad de enfriamiento.

Al inicio de este apartado, ya se comentó que las líneas marcadas en la muestra precalentada son más negras que las líneas marcadas en la muestra a temperatura ambiente. En la figura 4.5 se presentan líneas marcadas en ambas muestras en las mismas condiciones de potencia y velocidad. Se puede observar que en las líneas marcadas con precalentamiento, el óxido se incorporó y diluyó a lo largo de todo el charco vítreo de una forma más homogénea que en las líneas marcadas a temperatura ambiente.

La figura 4.6 muestra la sección transversal de líneas marcadas en ambas muestras en las mismas condiciones de potencia y velocidad. Se aprecia que el óxido también se incorpora en profundidad. De nuevo se observa que la incorporación del óxido es mayor en aquellas líneas marcadas sobre la muestra precalentada que en las líneas marcadas en la muestra a temperatura ambiente. El incremento de la incorporación del óxido en las líneas marcadas en la muestra precalentada puede deberse a que el estado térmico de la baldosa después del precalentamiento permite alcanzar el punto de fusión del material cerámico más rápidamente. Esto supone el ahorro de una parte de la energía láser, que es aprovechada en fundir una cantidad extra de material cerámico y por consiguiente en la formación de un mayor volumen de material en el cual el óxido fundido se diluye mejor. La alta temperatura de la baldosa ayuda a reducir tanto las viscosidades del charco y del óxido fundido como sus velocidades de solidificación, favoreciendo en esta forma la dilución del óxido. En este punto cabe anotar que durante el precalentamiento la hematita que recubría la baldosa sufrió un cambio de color del rojo al marrón, posiblemente como consecuencia de una ligera reducción por desprendimiento de oxígeno al aumentar su temperatura [Digitalfire, Matthes p.35].

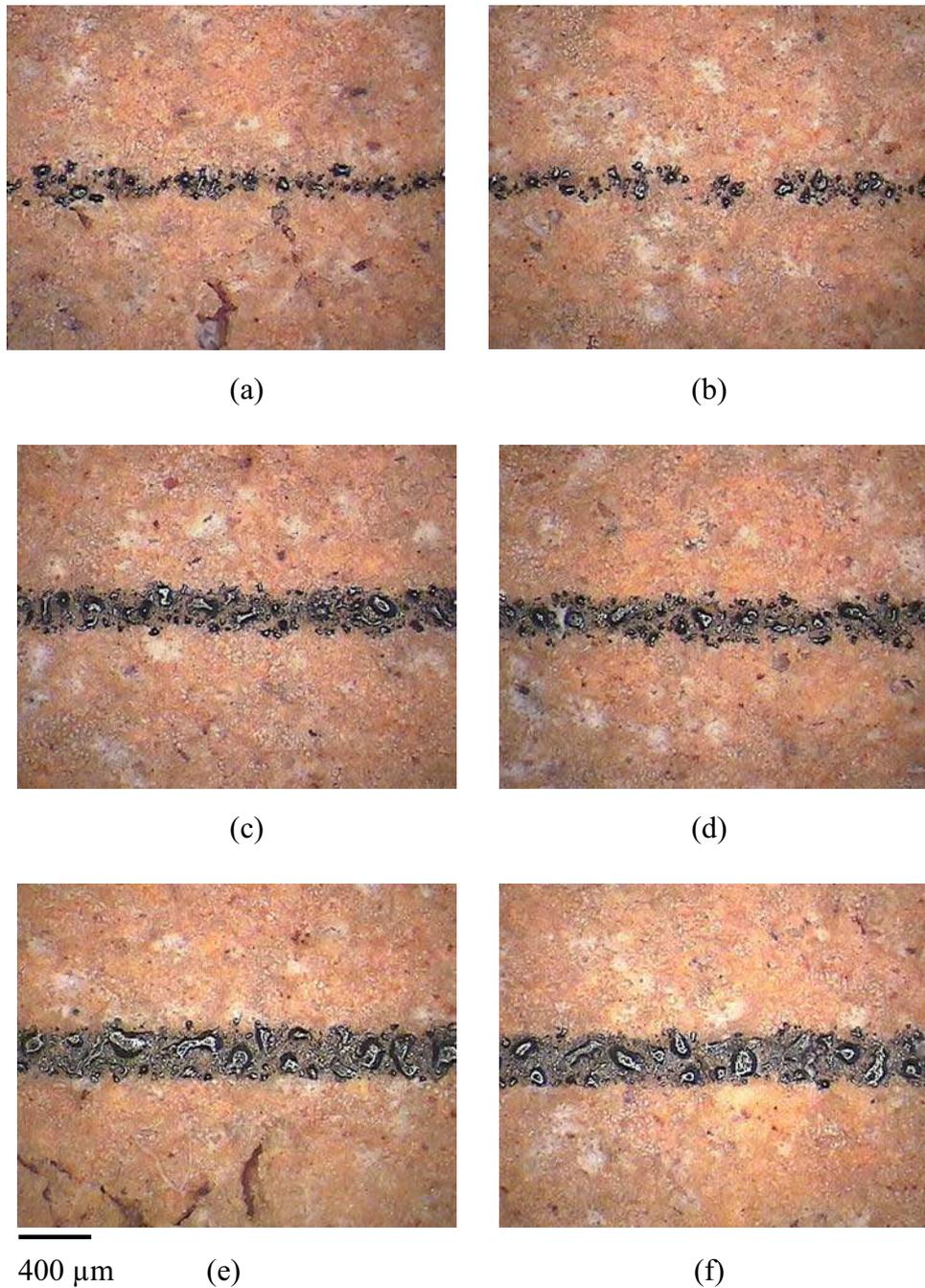
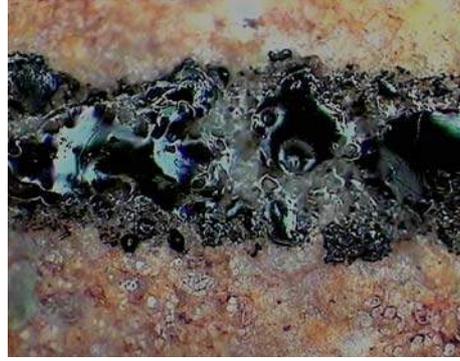


Fig. 4.4. Islas de óxido reducido formadas en líneas marcadas en una baldosa precalentada a 170 °C, a densidades de energía de: 8 J/cm² para (a) 700 mm/s y 16 W y (b) 1100 mm/s y 25 W; 12 J/cm² para (c) 700 mm/s y 25 W y (d) 1000 mm/s y 35 W; y 17 J/cm² para (e) 500 mm/s y 25 W y (f) 700 mm/s y 35 W.

Temperatura ambiente



40 mm/s



80 mm/s

Precalentada a 170 °C



400 μm 40 mm/s



80 mm/s

Fig. 4.5. Líneas marcadas a velocidades de 40 y 80 mm/s con una potencia de 16 W en una baldosa crema a temperatura ambiente y en una baldosa crema precalentada a 170 °C.

Siendo así, la hematita se encontraría en un estado de prerreducción y con una temperatura más alta que permitiría fundir más pronto que a temperatura ambiente, formando un líquido de baja viscosidad que se incorpora y diluye fácilmente en el charco del material cerámico fundido [Digitalfire]. No obstante, no se puede descartar que en la muestra precalentada el espesor depositado de la capa de hematita fuese un poco mayor que en la muestra no precalentada. Consecuentemente, la cantidad de hematita transformada y fundida también sería mayor en la muestra precalentada.

Temperatura ambiente



20 mm/s



60 mm/s

Precalentada a 170 °C



400 μ m 20 mm/s



60 mm/s

Fig. 4.6. Secciones transversales de líneas marcadas a velocidades de 20 y 60 mm/s con una potencia de 46 W en una baldosa crema a temperatura ambiente y en una baldosa crema precalentada a 170 °C.

Vistos los resultados presentados en este apartado se puede decir que, el marcado por vitrificación con aporte de hematita, supone una solución al bajo contraste visual que se consiguió marcando las baldosas de gres crema sin aporte de material.

4.1.3. Conclusión.

- Recubriendo las baldosas crema con hematita se consigue marcar líneas de color negro que ofrecen un alto contraste visual con la superficie cerámica inalterada.
- El color negro de las líneas es debido a la incorporación en el vitrificado de wustita o magnetita proveniente de la reducción de la hematita. Estos óxidos saturan el vitrificado ya que hay más cantidad de la que el charco puede diluir.
- Las líneas marcadas en condiciones de potencia y velocidad que conducen a densidades de energía bajas, están formadas por islas de óxido reducido y fundido, ya que el escaso volumen de vitrificado que se forma en estas condiciones es insuficiente para diluirlo.
- En líneas marcadas con potencias y velocidades que derivan en la misma densidad de energía, la cantidad de islas por unidad de longitud y su distribución de tamaños es aproximadamente igual, poniendo de manifiesto que la incorporación y distribución del óxido fundido en las líneas marcadas es controlada por la densidad de energía.
- A potencias iguales, en la baldosa precalentada se consiguió marcar líneas a velocidades más altas que en la baldosa no precalentada. Además, las líneas marcadas con precalentamiento son más negras y brillantes. Esto se debe a que el calor almacenado por la baldosa después del precalentamiento, ayuda a reducir la viscosidad y la velocidad de solidificación del material vítreo, permitiendo una dilución más homogénea del óxido en su interior.

4.2. MARCADO DE ÁREAS.

4.2.1. Procedimiento experimental.

Para realizar este estudio, una baldosa crema se recubrió por pulverización con una capa de hematita de aproximadamente 19 μm de espesor. La técnica de depósito empleada fue la misma descrita en el apartado 4.1.1 y el espesor se midió mediante perfilometría. Después de su secado en el horno la muestra fue precalentada hasta 170 °C, y seguidamente se marcó sobre su superficie una matriz de áreas de $2.5 \times 2.5 \text{ mm}^2$ con el láser operando en modo CW. La matriz fue confeccionada en columnas que corresponden a potencias de 16, 25, 35 y 46 W, de izquierda a derecha, y en filas que comprenden velocidades entre 200 y 1200 mm/s con incrementos de 100 mm/s, en sentido ascendente. El paso entre trazos consecutivos para todas las áreas fue 100 μm . Finalizado el marcado, la baldosa fue lavada para eliminar de la superficie la hematita inalterada.

4.2.2. Resultados y discusión.

La figura 4.7 presenta una vista de las áreas marcadas sobre la baldosa, una vez lavada y secada. A simple vista, se observan áreas negras, cuya apariencia cambia dependiendo de los parámetros de marcado del láser. Para todas las potencias, el aumento de la velocidad hace cada vez más notorio el contraste entre el lado formado por los puntos iniciales de cada trazo y el resto del área. Las áreas marcadas a potencias bajas y velocidades altas se ven de un color negro bastante uniforme en toda su extensión. Para la potencia de 16 W, se observa que las áreas marcadas a velocidades por encima de 700 mm/s son cada vez más tenues. Conforme la potencia va aumentando y/o la velocidad disminuyendo comienza a formarse una superficie de material vitrificado de color verde que contiene pequeñas islas de color negro muy cercanas unas de otras, que mantienen una distribución bastante regular. Con cada nuevo aumento de la potencia y/o disminución de la velocidad, las áreas que se marcan son cada vez más verdes y brillantes, pero también, las islas de color negro van creciendo en tamaño, a la vez que decrece su número. Las combinaciones de potencia y velocidad a partir de las cuales se observa este fenómeno se presentan en la tabla 4.1.

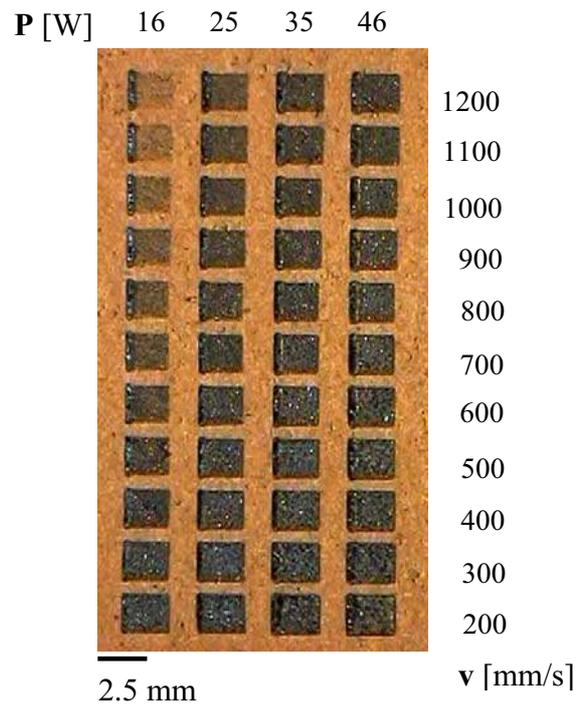


Fig. 4.7. Matriz de áreas marcadas sobre la cerámica crema recubierta con hematita y precalentada hasta 170 °C.

Potencia [W]	Velocidad [mm/s]	Densidad de energía [J/cm ²]
16	300	18
25	500	17
35	700	17
46	900	17

Tabla 4.1. Relación de las potencias y velocidades que conducen a la densidad de energía mínima a la que se forma un área vítrea de color verde que contiene islas de color negro.

La figura 4.8 presenta una serie de imágenes de áreas marcadas a diferentes velocidades y una misma potencia. En estas imágenes se aprecia como a bajas velocidades las áreas están constituidas por material vítreo de color verde, en el cual se encuentra embebido el óxido reducido (magnetita y/o wustita) formando una red de islas interconectadas entre si. Las áreas marcadas a velocidades cada vez mayores, muestran una reducción en el volumen de material vítreo formado y un aumento en la cantidad de islas del óxido que a la vez presentan una reducción en su tamaño.

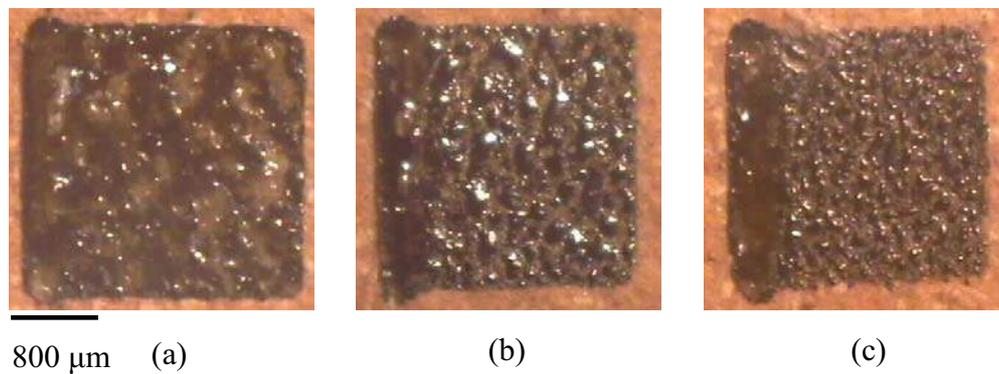


Fig. 4.8. Áreas marcadas sobre baldosas crema recubiertas con hematita y precalentadas hasta 170 °C. Las imágenes corresponden a áreas marcadas a velocidades de (a) 200, (b) 600 y (c) 1000 mm/s con una potencia de 35 W y un paso de 100 μm .

La figura 4.9 presenta imágenes de áreas marcadas bajo diferentes condiciones de potencias y velocidad que derivan en la misma densidad de energía. Se puede ver que en las áreas obtenidas con la misma densidad de energía, la cantidad de islas por unidad de superficie y su distribución de tamaños es aproximadamente igual.

Las observaciones que se desprenden de las figuras 4.8 y 4.9, coinciden con las realizadas en el apartado anterior en cuanto a que el grado de incorporación del óxido fundido y su distribución son gobernados por la densidad de energía a la que se efectúa el marcado.

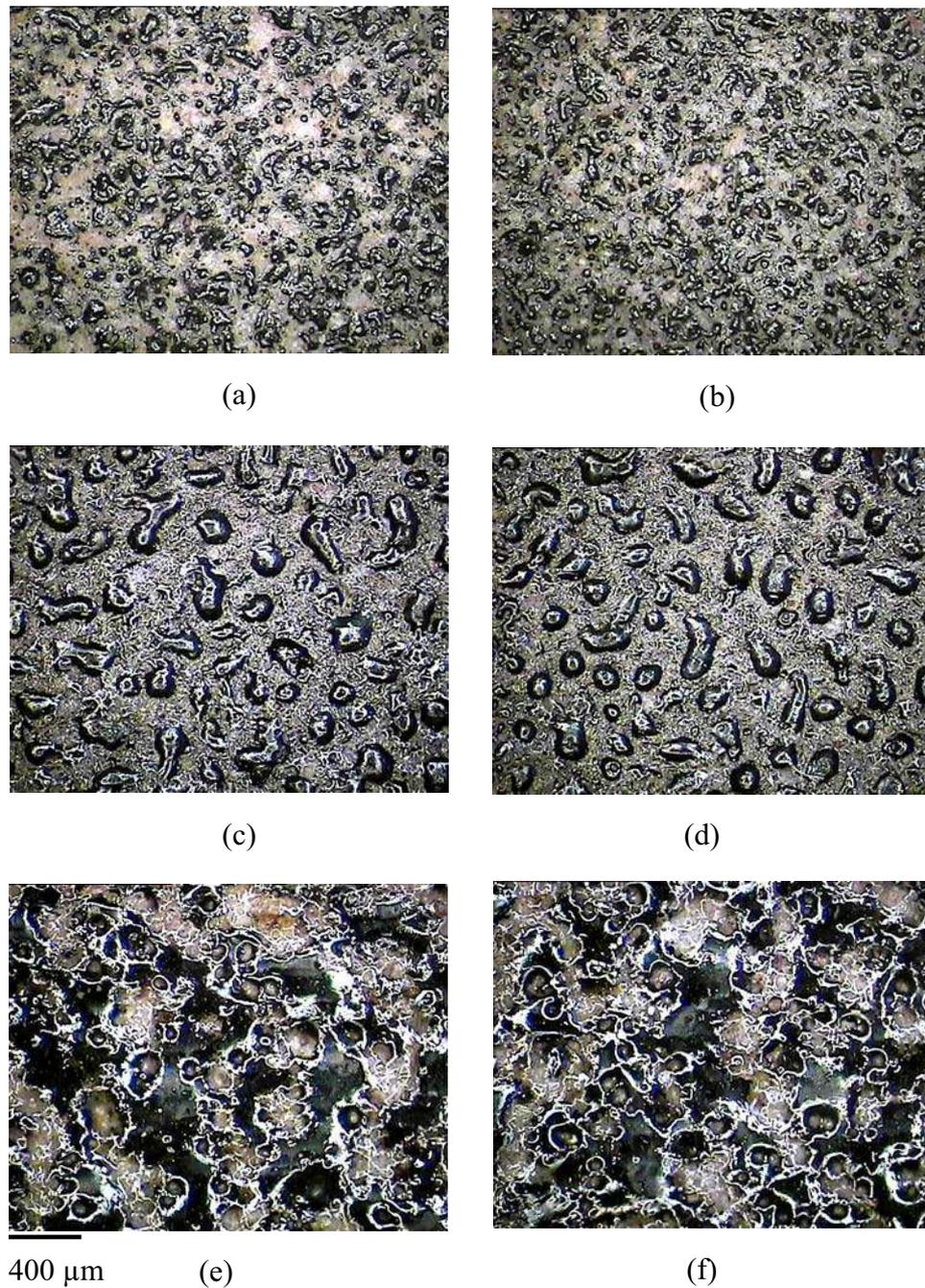


Fig. 4.9. Islas de óxido reducido formadas en áreas marcadas en una baldosa precalentada a 170 °C, a densidades de energía de 8 J/cm² para (a) 700 mm/s y 16 W y (b) 1100 mm/s y 25 W; 13 J/cm² para (c) 900 mm/s y 35 W y (d) 1200 mm/s y 46 W; y 39 J/cm² para (e) 300 mm/s y 35 W y (f) 400 mm/s y 46 W.

De acuerdo a lo observado en estas dos figuras y como ya se había comentado para las líneas marcadas en baldosas de gres crema recubiertas con hematita, con una densidad de energía baja se forma una apreciable cantidad de pequeñas islas distribuidas de forma bastante regular. Con el aumento de la densidad de energía el número de islas formadas por unidad de superficie es menor, pero su tamaño promedio crece a consecuencia de la coalescencia entre islas cercanas de menor tamaño. Cuando la densidad de energía es suficiente para fundir un considerable volumen de material cerámico, las islas de óxido se diluyen hasta interconectarse formando una red de óxido fundido inmersa en un área vítrea. A densidades de energía aun más altas la dilución del óxido en el vitrificado puede llegar a ser completa y el color del área dependerá de la cantidad de la hematita reducida que se incorpore al charco de material fundido. Si la cantidad de óxido aportado es baja, su grado de dilución será alto, confirmando a los vitrificados obtenidos, tonos verdes similares a los mostrados por las baldosas de gres marcadas sin aporte superficial (capítulo 3), de lo contrario se producirá la saturación del vitrificado por el óxido fundido originando un color negro.

Tanto las líneas como las áreas marcadas en las baldosas recubiertas con hematita y precalentadas después, muestran la formación de una cantidad de poros más alta que la que tiene lugar en las líneas y áreas marcadas en las baldosas precalentadas sin ningún tipo de recubrimiento (capítulo 3). Esto puede deberse bien a que durante la reducción de la hematita, se genera un gran volumen de gases, o bien a que la temperatura de precalentamiento en este caso fue menor, y por lo tanto el tiempo disponible para que el charco vítreo fluyera llenando los poros fue también menor.

4.2.3. Conclusión.

- Las áreas marcadas en las baldosa crema recubierta con hematita, están formadas por material vítreo en el cual se ven embebidas islas de óxido reducido.
- La cantidad de estas islas por unidad de superficie y su distribución de tamaños es aproximadamente la misma para las potencias y velocidades que conducen a una densidad de energía igual. Por lo tanto, la densidad de energía controla la forma como el óxido reducido se incorpora y distribuye en el área marcada.

- El aumento de la densidad de energía causa la formación de islas de óxido de mayor tamaño y la reducción de su número por unidad de superficie, ya que al aumentar el calor generado, se disminuye la velocidad de solidificación, favoreciendo la coalescencia.
- Los resultados de este capítulo permiten concluir que, el marcado por vitrificación láser con aporte de hematita, es una buena solución al bajo contraste visual que muestran las líneas y áreas marcadas por vitrificación láser con el resto de la superficie cerámica.

CAPÍTULO 5

ESMALTADO DE AZULEJOS MEDIANTE REVESTIMIENTO CON LÁSER.

En el capítulo 3 se estudio el marcado con láser de baldosas de gres, el cual fue logrado por la vitrificación del material cerámico. En el capítulo 4 se estudió igualmente el marcado por vitrificación de baldosas de gres, pero en este caso la superficie de la muestra fue recubierta previamente con una capa de hematita. En cierta forma, el marcado así realizado se asemeja bastante a los procesos de revestimiento con láser en cerámicos y otros materiales [Lawrence_5, Pei, Qian, Triantafyllidis_4, Wu]. En una forma similar, la superficie esmaltada de varios azulejos se recubrió con barnices coloreados, que posteriormente fueron fundidos con el láser originando un nuevo vidriado coloreado en aquéllas zonas que interactuaron con el haz. Este proceso, que en este trabajo ha sido denominado como esmaltado de azulejos con láser, es el estudiado en el presente capítulo. Al igual que en los dos capítulos anteriores, el objetivo es estudiar las características de las líneas marcadas, tratando de esclarecer el efecto que sobre éstas ejercen los parámetros de marcado del láser, los constituyentes y el espesor de los barnices depositados.

5.1. MARCADO DE LÍNEAS.

5.1.1. Procedimiento experimental.

Las muestras, azulejos de esmalte blanco de $5 \times 15 \text{ cm}^2$ de área y 0.6 cm de espesor promedio, se limpiaron con etanol para quitar de la superficie cualquier residuo

de grasa y suciedad. Posteriormente, tal como se explicó en el capítulo 2, las muestras fueron recubiertas por su lado esmaltado con un barniz que contiene un óxido colorante. Para la elaboración de los barnices se utilizó una mezcla de pigmento mineral y una frita, la cual fue molturada en un crisol de porcelana hasta conseguir su completa homogeneización. Seguidamente, se adicionó un 40 %P/P de vehículo serigráfico para mejorar la adherencia al sustrato y se ajustó con agua hasta obtener un barniz homogéneo, sin grumos y con la fluidez apropiada para ser pulverizado sobre la muestra. La composición elemental de los constituyentes de cada barniz utilizado se incluye en la tabla 5.1.

Referencia	Composición del barniz [%P/P]
VA5	5 %P/P de pigmento verde + 95 %P/P de frita alcalina.
VB5	5 %P/P de pigmento verde + 95 %P/P de frita borácica.
VB10	10 %P/P de pigmento verde + 90 %P/P de frita borácica.
VP5	5 %P/P de pigmento verde + 95 %P/P de frita plúmbica.
VP10	10 %P/P de pigmento verde + 90 %P/P de frita plúmbica.
NP10	10 %P/P de pigmento negro + 90 %P/P de frita plúmbica.
AP10	10 %P/P de pigmento azul + 90 %P/P de frita plúmbica.
RP10	10 %P/P de pigmento rojo + 90 %P/P de frita plúmbica.
YP10	10 %P/P de pigmento amarillo + 90 %P/P de frita plúmbica.
Nota: Para todos los barnices, el 100 %P/P de la mezcla sólida se aglutinó con un 40 %P/P de vehículo serigráfico y se disolvió con agua hasta lograr la fluidez adecuada para su pulverización.	

Tabla 5.1. Composición porcentual de los barnices utilizados para recubrir la superficie de los azulejos.

El recubrimiento de las muestras se realizó mediante pulverización con aerógrafo, aplicando múltiples capas del barniz hasta que el recubrimiento adquirió el espesor deseado.

Con el láser operando en modo CW, se procedió a marcar una misma matriz de líneas de 5 mm sobre cada una de las muestras secas y a temperatura ambiente. En esta matriz las columnas corresponden a potencias de 12, 16, 20, 25, 30 y 35 W, de izquierda a derecha, y las filas a velocidades de desplazamiento del haz entre 5 y 200 mm/s, en sentido ascendente. La velocidad se varió utilizando incrementos de 1 mm/s para el rango de 5 a 10 mm/s y de 20 mm/s para el rango de 20 a 200 mm/s. Después del marcado, como último paso, las muestras fueron lavadas con abundante agua, frotando vigorosamente la superficie de la baldosa con un cepillo de fibras plásticas a fin de eliminar el exceso de barniz que no fue alterado por el haz láser.

En la tabla 5.2 se muestra los barnices utilizados, según el orden en el que se presentan los experimentos realizados para estudiar el efecto de los parámetros láser, del espesor recubrimiento y de la composición de cada barniz sobre las características y propiedades de las líneas esmaltadas.

5.1.2. Resultados y discusión.

Durante el marcado de las muestras recubiertas con los distintos barnices se observó la formación de una pluma que estuvo acompañada de la proyección de partículas incandescentes. A medida que la potencia y la velocidad del haz aumentaban, la pluma iba alargándose en la dirección de incidencia del haz. La pluma mostró características comunes con la pluma observada en marcado de las baldosas de gres recubiertas con hematita en cuanto a intensidad y desprendimiento de humos, tal y como se vio en el capítulo 4. La formación de este humo puede atribuirse al desprendimiento de gases generados por reacciones de transformación de los constituyentes de los barnices, en especial del vehículo serigráfico.

Experimento N°	Barniz	Espesor [μm]	Objetivo del estudio
1	VP5	6	Efecto de los parámetros láser.
	VB10	25	
2	VP5	25	Efecto del tipo de fritas.
	VA5	25	
	VB5	25	
3	VA5	6	Efecto del espesor del recubrimiento.
		12	
		19	
	VP5	25	
		6	
		13	
		19	
25			
4	VB5	13	Efecto de la concentración del pigmento
		25	
	VB10	11	
		25	
	VP5	13	
		25	
		13	
VP10	25		
5	NP10	13	Respuesta del tipo de pigmento colorante.
	VP10	13	
	AP10	13	
	RP10	13	
	YP10	13	

Tabla 5.2. Composición y espesor de los recubrimientos utilizados en los diferentes experimentos realizados.

5.1.2.a. Dependencia con los parámetros láser.

La figura 5.1 muestra el aspecto general de las líneas marcadas en azulejos recubiertos con diferentes espesores de los barnices VP5 y VB10. Después de que las muestras hayan sido lavadas, se puede observar que sobre su superficie se han marcado líneas de color verde, cuyo tono y ancho varían en función de la potencia y la velocidad de marcado. El color verde de las líneas es causado por la incorporación y dilución en el esmalte refundido del azulejo del óxido crómico (Cr_2O_3) utilizado como colorante en el barniz. El Cr_2O_3 es de color verde y generalmente tiñe los vidriados de este mismo color [Chavarría p.9, Constant p.40, Rhodes p.203].

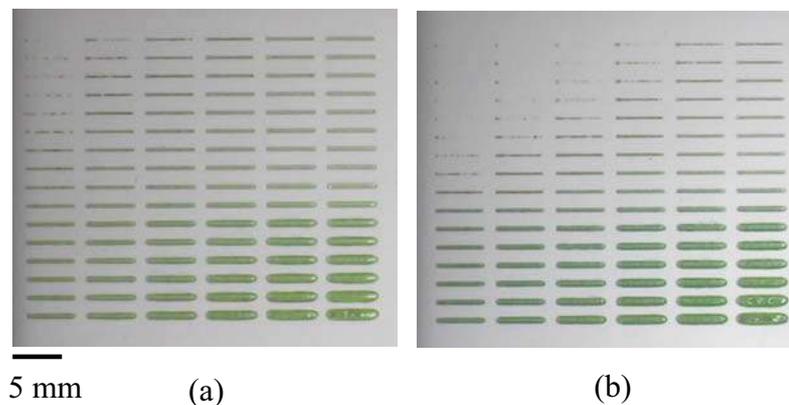


Fig. 5.1. Líneas marcadas sobre azulejos recubiertos con (a) una capa de $6.0 \mu\text{m}$ de barniz VP5 y (b) una capa de $25.0 \mu\text{m}$ de barniz VB10.

Pese a que las muestras fueron recubiertas con distintos espesores de barnices que difieren en composición química y porcentual, las líneas resultantes muestran una evolución dimensional similar respecto a la potencia y velocidad de marcado. En ambas muestras, el aumento de la potencia y/o la disminución de la velocidad causan un aumento en el ancho de las líneas. Potencias muy bajas y/o velocidades muy elevadas conducen a densidades de energía que son suficientes para fundir el barniz depositado, pero no para fundir el esmalte sustrato, consecuentemente el barniz fundido no se adhiere al esmalte sustrato y es eliminado durante el lavado de la muestra, de modo que no se consigue marcar ninguna línea. Con un aumento de la densidad de energía se

consigue fundir el recubrimiento y una delgada capa superficial del esmalte sustrato. Sin embargo, pequeñas diferencias en el espesor del recubrimiento o inestabilidades del haz, causan que la fusión del esmalte sustrato sea parcial. Sólo en aquellas zonas donde se fundió el esmalte sustrato se crea una unión con el barniz fundido, lo cual resulta en líneas discontinuas y/o con bordes irregulares. Conforme se marca con densidades de energías mayores, se consigue fundir volúmenes cada vez mayores, tanto del barniz como del esmalte sustrato, de modo que se obtienen líneas uniformes de un mayor ancho.

En el capítulo 4, se encontró que en las baldosas de gres recubiertas con hematita, la forma como el óxido reducido se incorpora y diluye en el material vítreo fundido es controlado por la densidad de energía resultante de cada combinación de potencia y velocidad del haz láser. Por lo tanto, es lógico suponer que la incorporación y dilución del óxido crómico esté también controlada por la densidad de energía. A fin de verificar la influencia de la densidad de energía en la incorporación del pigmento verde en el esmalte fundido y por ende sobre el tono de las líneas, se realizó un estudio comparativo por medio de la microscopía óptica entre pares de líneas marcadas en condiciones de potencia y velocidad diferentes, pero que conducen a la misma densidad de energía (Tabla 5.3 y Figs. 5.2 y 5.3).

Fotografía	Potencia media [W]	Velocidad de barrido [mm/s]	Densidad de energía [kJ/cm²]
1A	12	60	0.067
2A	20	100	0.067
1B	25	100	0.083
2B	35	140	0.083
1C	20	40	0.17
2C	30	60	0.17
1D	12	8	0.50
2D	30	20	0.50
1E	20	6	1.1
2E	30	9	1.1

Tabla 5.3. Relación de las imágenes de líneas marcadas con potencias y velocidades que derivan en densidades de energía iguales (Figs. 5.2 y 5.3).

Las figuras 5.2 y 5.3 muestran el aspecto de las líneas marcadas a densidades de energía iguales en las muestras recubiertas con los barnices VP5 y VB10, respectivamente.

Se puede ver que para un mismo recubrimiento, el pigmento se distribuyó de una forma bastante similar en las líneas marcadas a densidades de energía iguales. Además, se ve que en la muestra recubierta con el barniz VB10, las líneas discontinuas corresponden a densidades de energía por debajo de 67 J/cm^2 , mientras que en la muestra que fue recubierta con el barniz VP5, las líneas dejan de ser continuas para valores de densidad de energía inferiores a 38 J/cm^2 , tal y como se puede comprobar con ayuda de la figura 5.1. Esto quiere decir que, la densidad de energía requerida para marcar líneas continuas y regulares con el barniz VP5 es menor que la necesaria para conseguir el mismo resultado con el barniz VB10. Las razones por las cuales sucede esto tienen que ver con consideraciones tales como el tipo de frita utilizada, la cantidad de pigmento en el barniz y el espesor de la capa depositada, pero el estudio de estos factores se deja para los subsiguientes apartados de este capítulo.

En ambas figuras, también es posible observar que las líneas continuas, resultantes de densidades de energía lo suficientemente altas, están conformadas por dos zonas de fusión separadas y claramente distinguibles. La zona central de las líneas está formada por un material transparente de color verde y aspecto vítreo, alrededor del cual se halla un material igualmente de aspecto vítreo, pero que exhibe un tono verde más intenso. Esta zona circundante exhibe un tono verde más intenso que la zona central, debido a que el grado de dilución del pigmento en el escaso material vítreo formado es muy bajo.

La figura 5.4 muestra la sección transversal de líneas marcadas a 30 W y 8 mm/s sobre muestras recubiertas con diferentes espesores de los barnices VP5 y VB10. En ambas imágenes, se puede apreciar que la zona vítrea central penetra en la capa del esmalte sustrato, mientras que la zona que la rodea se encuentra por encima de la superficie del esmalte sustrato. Esto lleva a pensar que la zona vítrea central es un producto de la fusión, mezcla y solidificación del barniz aplicado y del esmalte sustrato. Asimismo, se deduce que la zona circundante está compuesta por una porción del barniz depositado que se fundió por efecto de la difusión lateral calor. El calor difundido es

suficiente para fundir una delgada capa superficial del esmalte sustrato que proporciona adherencia a la capa de barniz vidriada.

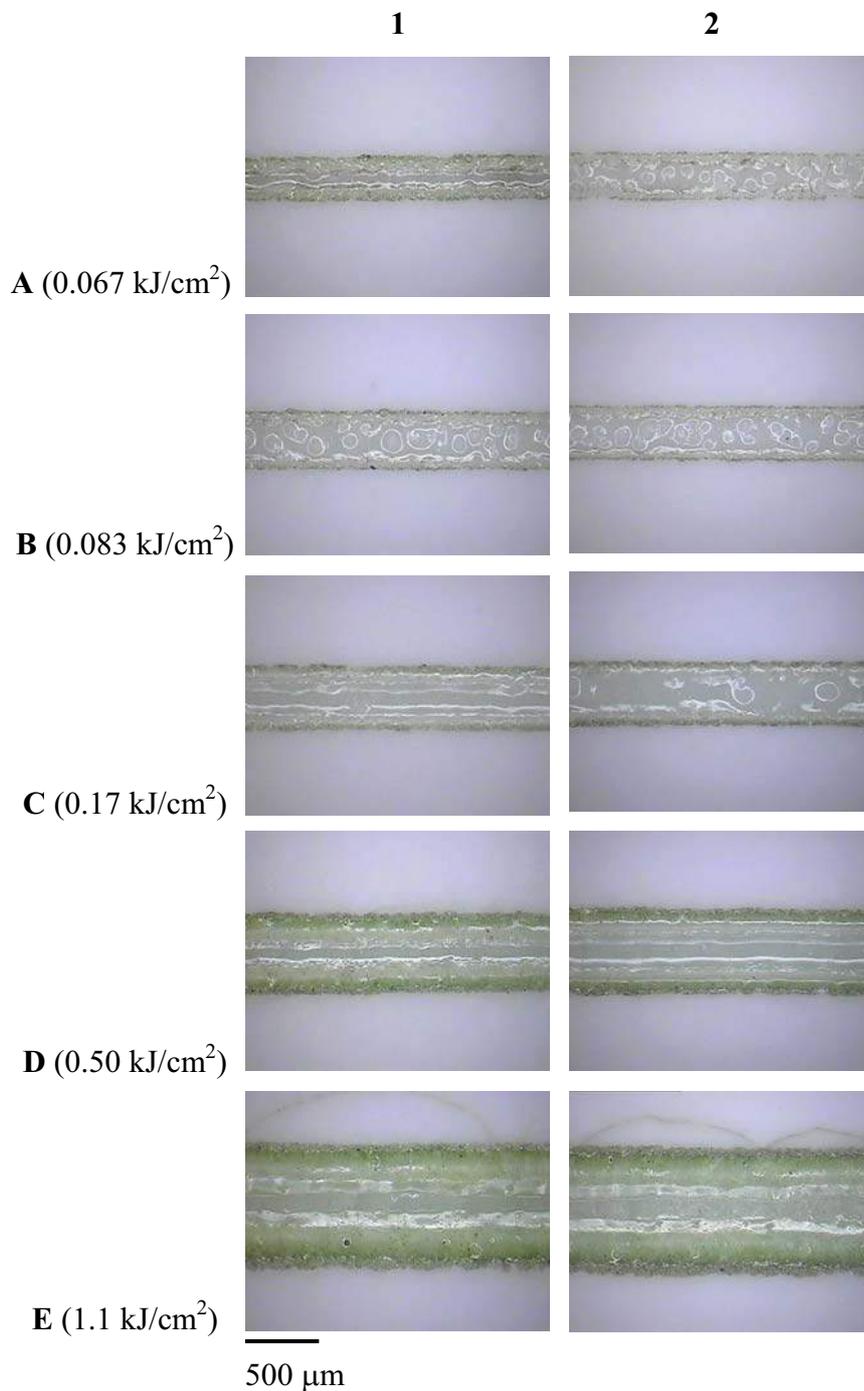


Fig. 5.2. Series de líneas marcadas a densidades de energía iguales en un azulejo recubierto con una capa de $6\mu\text{m}$ del barniz VP5. Ver la tabla 5.3 para consultar las potencias y velocidades que derivan en densidades de energía iguales.

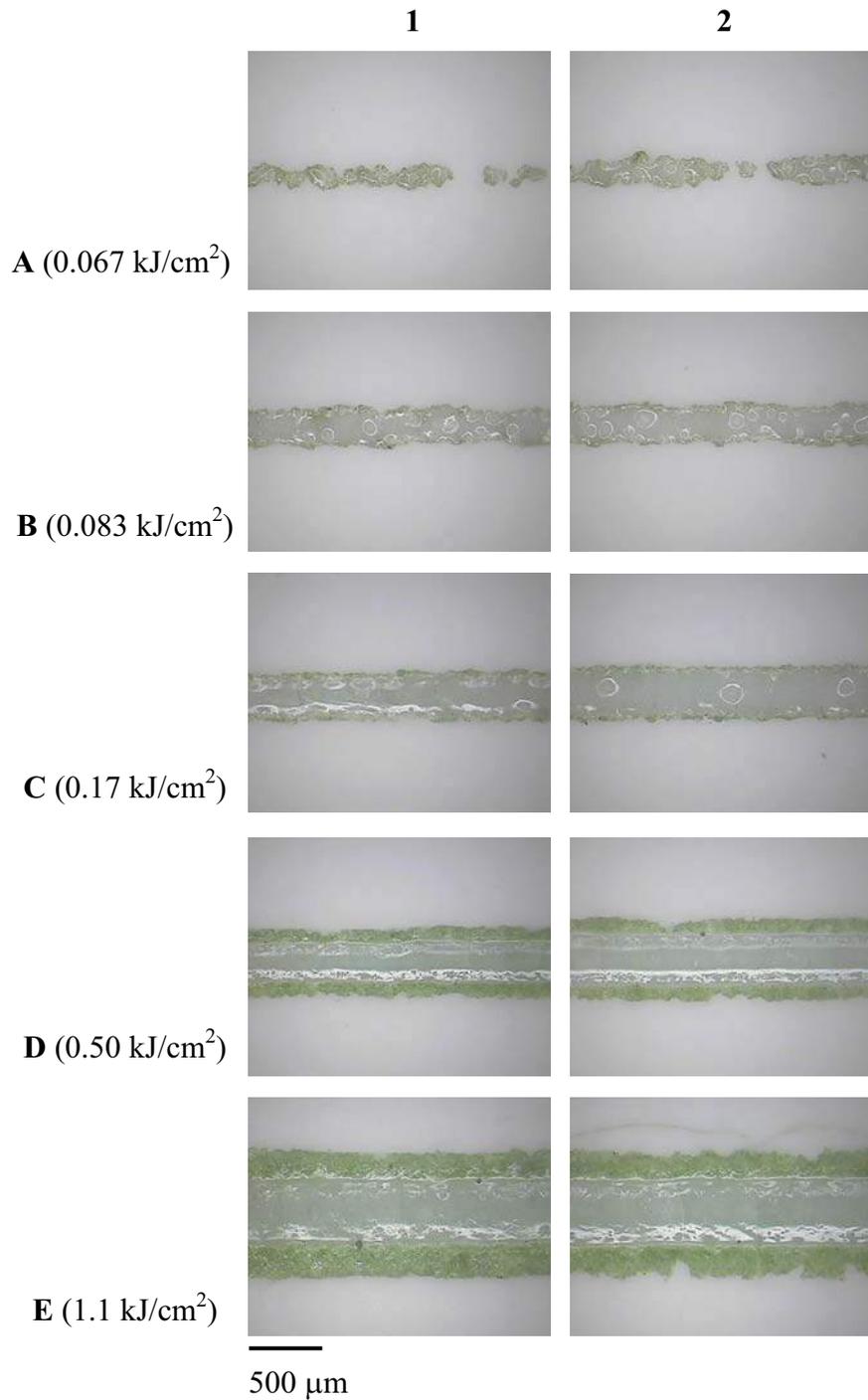


Fig. 5.3. Series de líneas marcadas a densidades de energía iguales en un azulejo recubierto con una capa de 25 μm del barniz VB10. Ver la tabla 5.3 para consultar las potencias y velocidades que derivan en densidades de energía iguales.

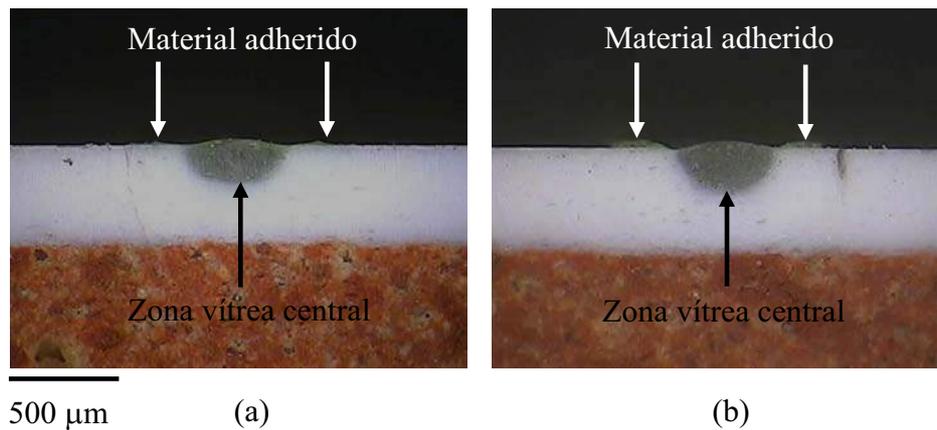


Fig. 5.4. Sección transversal de líneas marcadas a la potencia de 30 W y una velocidad de 8 mm/s en las muestras recubiertas con capas de (a) 6 µm del barniz VP5 y (b) 25 µm del barniz VB10.

Por otra parte, la variación de la potencia y la velocidad causa un cambio en el tono de las líneas que se ven más o menos oscuras dependiendo de cada combinación particular de potencia y velocidad. Este efecto de cambio de tono es más notorio en las líneas marcadas con el barniz VP5 que en las líneas marcadas con el barniz VB10. En ambas muestras se puede ver que las líneas de tonos más claros son las marcadas con las densidades de energía más altas mientras que las líneas de tonos más oscuros son las marcadas con las densidades de energía más bajas. Esto ocurre porque el volumen de vidriado que se produce con altas densidades de energía es mayor que el producido con bajas densidades de energía, y consecuentemente diluye el pigmento en un mayor grado. Adicionalmente, el aumento de la densidad de energía causa la reducción en la viscosidad del charco de esmalte fundido y el aumento de los gradientes térmicos, que conducen al aumento de las corrientes convectivas favoreciendo la dilución del pigmento.

Tanto en las figura 5.2 como en la figura 5.3, se puede ver que para las densidades de energía inferiores a 0.17 kJ/cm^2 , aparecen pequeños espacios vacíos en las líneas. Dichos espacios se originan por la irrupción en el vidriado de burbujas de gas generadas por la fusión y descomposición de los componentes del barniz. La alta velocidad de solidificación del vidriado formado, impide que éste fluya para llenar los

espacios que dejan las burbujas al estallar. A estas densidades de energía, el vidriado está formado casi en su totalidad por la fusión de los componentes de cada barniz y una delgada capa superficial del esmalte sustrato, la cual actúa como anclaje del nuevo vidriado.

Al principio de este apartado se vio que las líneas obtenidas con ambos barnices, presentan diferencias en cuanto al tono y la velocidad máxima hasta la cual es posible marcar. Estas diferencias muy posiblemente son determinadas tanto por el espesor final del recubrimiento, como por el tipo de frita y la proporción de pigmento utilizados en la elaboración de cada barniz. Consecuentemente, en los siguientes apartados de este capítulo, se estudia el efecto de estos tres factores sobre las características de las líneas.

5.1.2.b. Efecto de la frita.

A fin de evaluar como influye el tipo de frita que incorpora cada barniz en las características de las líneas y en la velocidad máxima de marcado, se realizó un estudio sobre las líneas marcadas en azulejos recubiertos con espesores iguales de tres barnices con diferentes fritas (Tabla 5.2). Las tres matrices de líneas obtenidas después del marcado y lavado de las muestras se presentan en la figura 5.5.

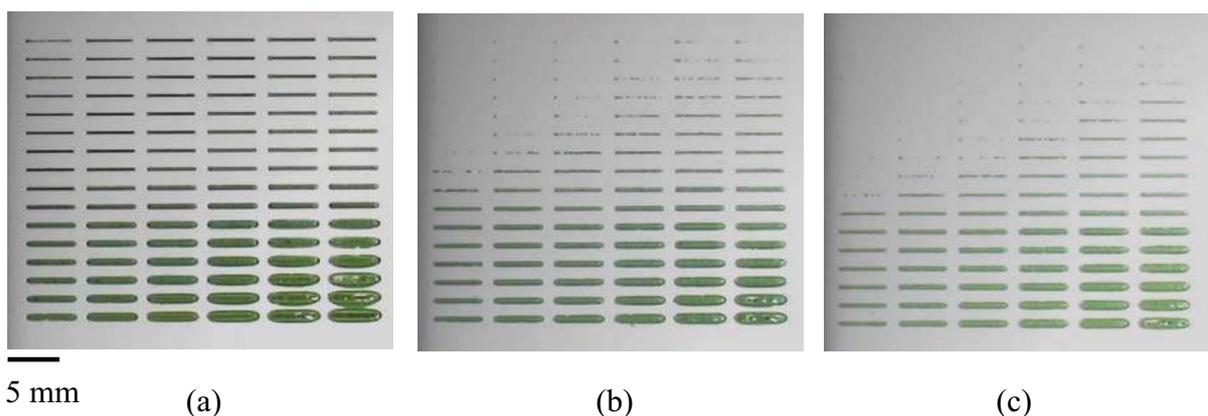


Fig. 5.5. Líneas marcadas en azulejos recubiertos con capas de 25 μm de los barnices de espesores (a) VP5, (b) VA5 y (c) VB5.

Se observa que en la muestra recubierta con el barniz VP5 se consiguió marcar la totalidad de las líneas, en tanto que en las muestras recubiertas con los barnices VA5 y VB5 no se llegaron a marcar todas las líneas. Para este espesor en particular de 25 μm , se encontró que la densidad de energía mínima que se requiere para marcar una línea de buena calidad visual en las muestras recubiertas con los barnices VA5 y VB5 es aproximadamente 12 J/cm^2 en ambos casos. Este resultado, sugiere que en barnices coloreados con un mismo pigmento, ambas fritas poseen un poder fundente muy similar.

La figura 5.6 muestra las imágenes de microscopía óptica de líneas marcadas con los tres barnices a velocidades de 8, 20, 80, 140 y 200 mm/s con una potencia de 25 W. Es posible ver que existe una pequeña diferencia de ancho entre las líneas marcadas con los tres barnices a las mismas condiciones de potencia y velocidad. Las líneas marcadas con el barniz VP5 son más anchas que las líneas marcadas con los otros dos barnices, siendo las líneas marcadas con el barniz VA5, ligeramente más anchas que aquéllas marcadas con el barniz VB5. Además, se ve que las líneas marcadas con el barniz VP5 siguen siendo continuas para las velocidades por encima de aquella a la que las líneas marcadas con los barnices VA5 y VB5 dejan de serlo. Todo esto posiblemente también sea consecuencia del poder fundente de cada frita. Para corroborar esta observación se tomaron medidas del ancho, profundidad de penetración y área de la sección transversal de las líneas marcadas a 30 W con cada uno de estos barnices y se graficaron en función de la densidad de energía. La figura 5.7 muestra el ancho de las líneas con y sin material adherido en sus lados. En ambos casos se ve que las líneas marcadas con el barniz VP5 son bastante más anchas que las líneas marcadas con los otros dos barnices, mientras que las líneas marcadas con el barniz VA5 son ligeramente más anchas que las líneas marcadas con el barniz VB5. La figura 5.8 presenta el ancho correspondiente al material adherido a los lados de las líneas. Como puede verse, la menor cantidad de material adherido corresponde a las líneas marcadas con el barniz VP5, las cuales son las más anchas, en tanto que la mayor cantidad de éste se da para las líneas marcadas con el barniz VB5, que a su vez son las menos anchas. Esto quiere decir que evidentemente la frita plúmbica posee un poder fundente muy superior al de las fritas alcalina y borácica, el cual le confiere la capacidad de marcar líneas a más altas velocidades.

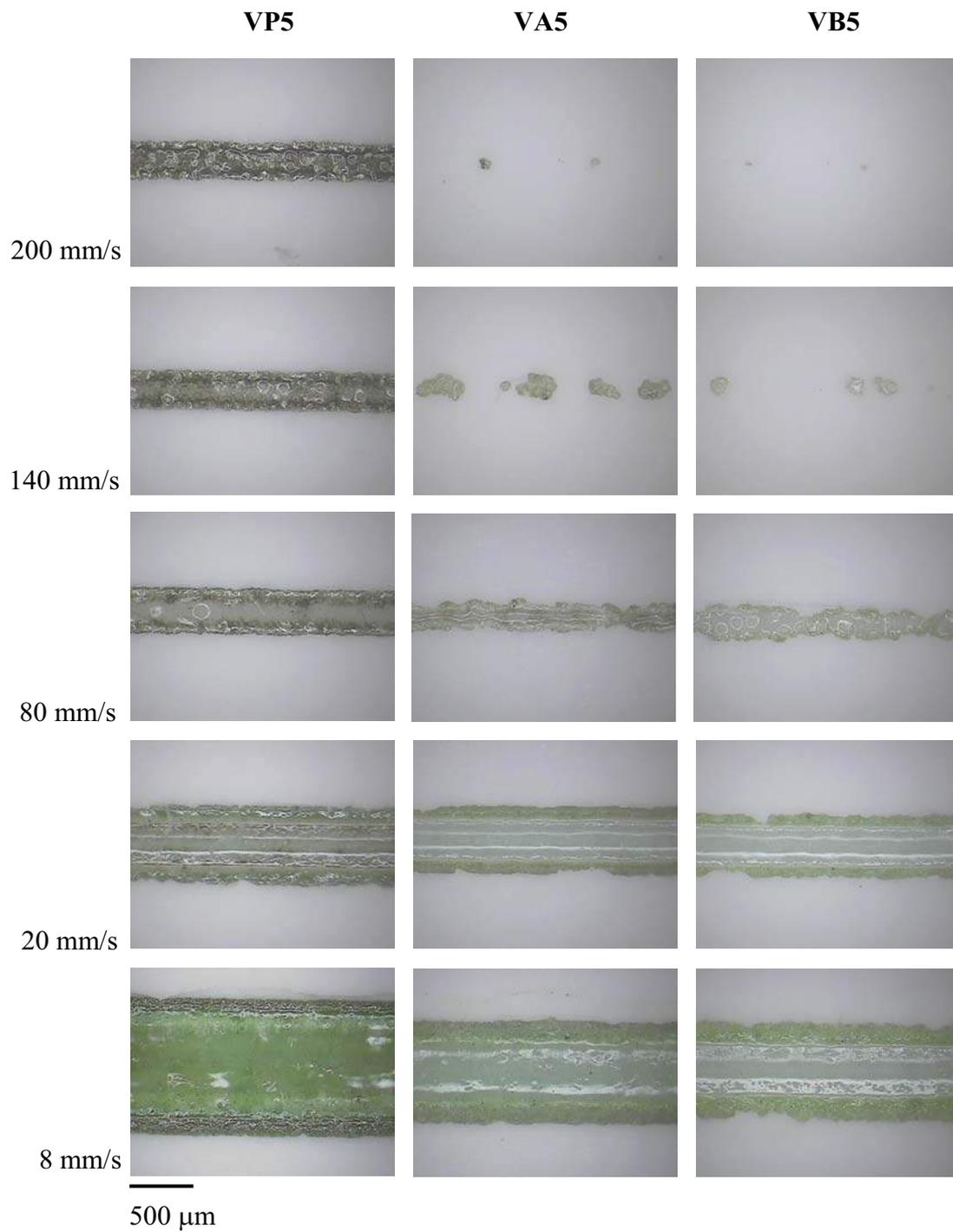


Fig. 5.6. Detalle de las líneas marcadas a velocidades de 8, 20, 80, 140 y 200 mm/s con una potencia de 25 W en los azulejos recubiertos con capas 25 μ m de espesor de los barnices VP5, VA5 y VB5.

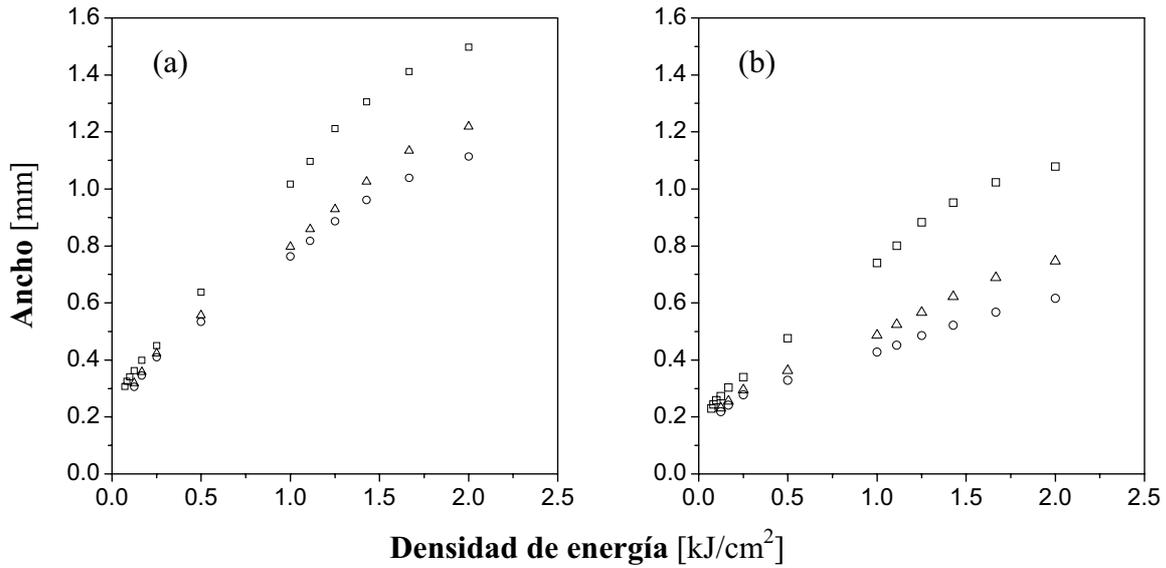


Fig. 5.7. Ancho en función de la densidad de energía para líneas marcadas a 30 W en azulejos recubiertos con capas de 25 μ m de espesor de los barnices (\square) VP5, (\triangle) VA5 y (\circ) VB5. (a) Ancho de las líneas marcadas y (b) ancho de las líneas sin considerar el material adherido a los bordes.

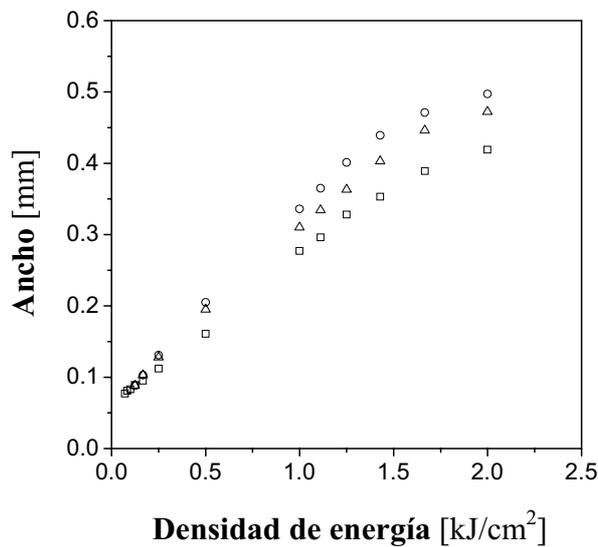


Fig. 5.8. Ancho del material adherido a los bordes en función de la densidad de energía para líneas marcadas a 30 W en azulejos recubiertos con capas de 25 μ m de espesor de los barnices (\square) VP5, (\triangle) VA5 y (\circ) VB5.

El poder fundente de las fritas plúmbica, alcalina y borácica queda de nuevo manifiesto al comparar la profundidad de penetración alcanzada por las líneas marcadas sobre las muestras recubiertas con los tres barnices (Fig. 5.9). Se observa que las líneas marcadas en la muestra recubierta con el barniz VP5 son más profundas que las líneas marcadas en las muestras marcadas con las otras dos fritas, mientras las líneas marcadas con el barniz VA5 son más profundas que las líneas marcadas con el barniz VB5.

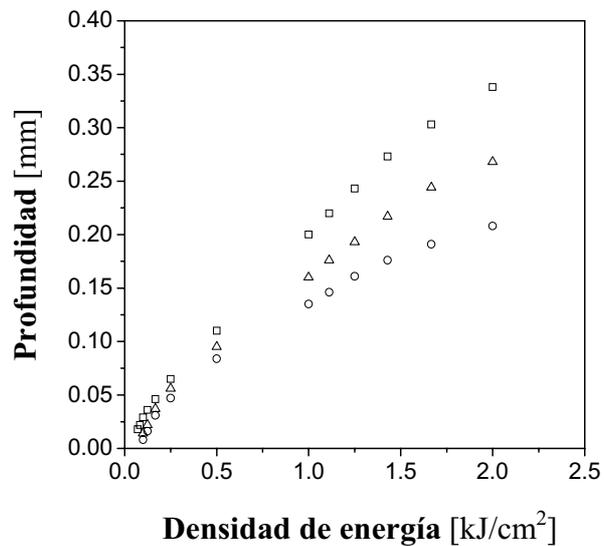


Fig. 5.9. Profundidad de penetración en función de la densidad de energía para líneas marcadas a 30 W en azulejos recubiertos con capas de 25 μm de espesor de los barnices (\square) VP5, (\triangle) VA5 y (\circ) VB5.

La figura 5.10 muestra el cambio del área de la sección transversal de las líneas con la densidad de energía. Al igual que se había visto en el capítulo 3 para las baldosas de gres, el área de la sección transversal crece como una función lineal de la densidad de energía. El área de la sección transversal de las líneas da una idea del volumen por unidad de longitud del vidriado formado con cada barniz para cada combinación de potencia y velocidad de marcado, y por lo tanto puede ser considerado una buena medida del grado de poder fundente de cada frita. Sin embargo, hay que considerar también que estas fritas, debido a sus diferencias en composición mineral, pueden

absorber la radiación láser en diferente grado, lo cual se traduciría en la formación de diferentes volúmenes de vidriado.

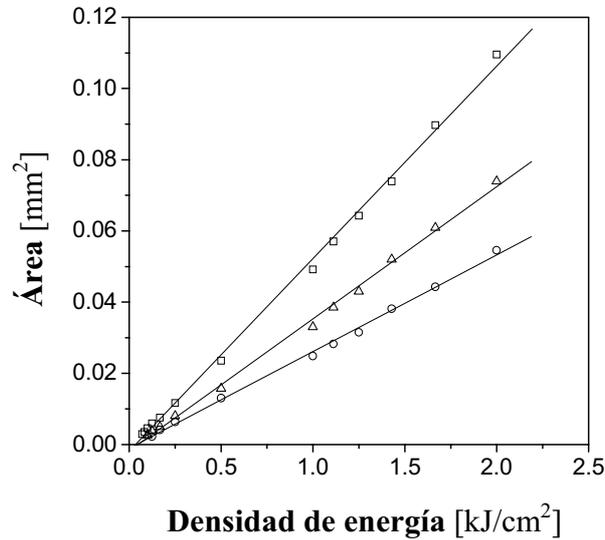


Fig. 5.10. Área de la sección transversal en función de la densidad de energía para líneas marcadas a 30 W en azulejos recubiertos con capas de 25 μm de espesor de los barnices (\square) VP5, (\triangle) VA5 y (\circ) VB5.

Para verificar esta suposición, se recubrieron vidrios portaobjetos con barnices de cada frita sin pigmento añadido y con un espesor de capa de aproximadamente 8 μm . Una vez estuvieron secos y a temperatura ambiente, éstos se posicionaron sobre una termopila y se irradiaron con el láser a una potencia de 8 W. Durante la irradiación se midió la potencia con la que incidió el haz sobre la superficie de la termopila después de atravesar cada sustrato recubierto. La potencia de la radiación que atraviesa la capa del recubrimiento se puede calcular con la siguiente ecuación:

$$P_T = \frac{P_R}{P_V} \times 100 \quad [5.1]$$

Donde P_T es el porcentaje de radiación transmitida a través de la capa de recubrimiento, que en este caso son las diferentes fritas, P_V es la potencia de la radiación que atraviesa

el vidrio portaobjetos sin recubrir y P_R es la potencia de la radiación que atraviesa el vidrio portaobjetos recubierto. A partir de estas medidas se encontró que en efecto, la frita plúmbica absorbe la radiación láser en un 9.0 % más que la frita alcalina, y que esta última absorbe la radiación láser en un 7.0 % más que la frita borácica. Esto también explicaría las diferencias en ancho y profundidad entre las líneas marcadas con estos tres tipos de barniz, ya que contra más radiación absorba el barniz, mayor será la energía de la que se dispone para fundir el esmalte sustrato y formar un mayor volumen de vidriado.

Por otra parte, volviendo a la figuras 5.5 y 5.6 es posible ver que para las mismas condiciones de potencia y velocidad las líneas marcadas con los tres esmaltes exhiben diferentes tonalidades de verde. Las líneas marcadas con el barniz VP5 muestran los tonos más oscuros, las líneas marcadas con el barniz VA5 son de un tono menos oscuro, y las líneas marcadas con el barniz VB5 son las que presentan los tonos más claros. Como se puede apreciar en estas imágenes, las líneas marcadas con las mismas condiciones de potencia y velocidad con el barniz plúmbico incorporan y diluyen el pigmento en un grado más alto que las líneas marcadas con los otros dos barnices, en tanto que las líneas marcadas con el barniz alcalino lo hacen en un grado más alto que las líneas marcadas con el barniz borácico, aunque la diferencia es muy ligera. Considerando que los azulejos utilizados en los experimentos provienen de un mismo fabricante y lote, sus capas de esmalte deben poseerla misma composición química, y es de esperar que el efecto de los elementos constituyentes del esmalte sustrato sobre el tono de las líneas obtenidas sea el mismo en todas las muestras empleadas. Sin embargo, el tono es diferente, lo cual induce a pensar que las diferencias en el tono son debidas a que cada frita produce una modificación química diferente en el óxido crómico [Constant p.41, Matthes p.496, Rhodes p.203].

5.1.2.c. Efecto del espesor del recubrimiento.

Para conocer como influye el espesor del barniz depositado sobre la superficie de los azulejos en las características de las líneas y en la velocidad máxima de marcado, se realizó un estudio sobre las líneas marcadas en azulejos recubiertos con diferentes espesores de dos barnices distintos, tal como figura en la tabla 5.2. Las figuras 5.11 y

5.12 muestran el aspecto de las matrices de líneas marcadas en azulejos recubiertos con diferentes espesores de los barnices VA5 y VP5, después de haber sido lavadas.

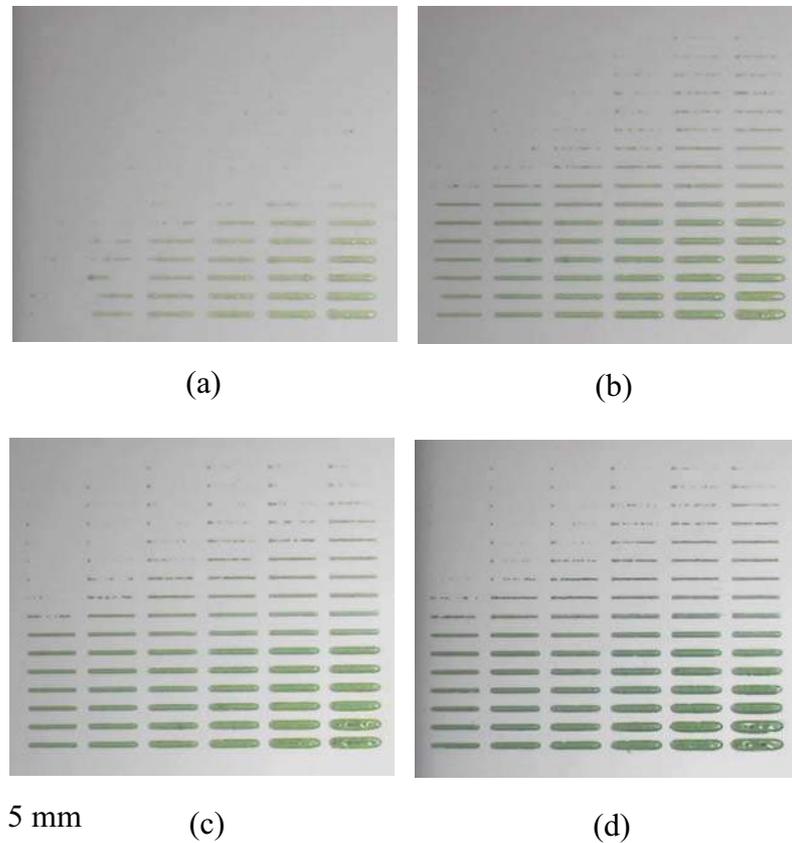


Fig. 5.11. Líneas marcadas en azulejos recubiertos con capas de (a) 6.0 μm , (b) 12 μm , (c) 19 μm y (d) 25 μm de espesor del barniz VA5.

En ambos casos se observa que cuanto mayor es el espesor del barniz que recubre la muestra, más intenso es el tono verde que exhiben las líneas resultantes. Este incremento de la tonalidad con el espesor depositado, es el resultado de la incorporación y dilución en el esmalte fundido de una mayor cantidad del pigmento contenido en el volumen del recubrimiento que se funde en la zona de interacción con el haz láser (ver esquema en la figura 5.13). Aunque el contenido del pigmento en el barniz es constante, 5 %P/P en ambos barnices, la aplicación de múltiples capas de barniz para aumentar el espesor del recubrimiento conlleva un aumento de la concentración del pigmento por

unidad de superficie irradiada respecto a un recubrimiento formado por la aplicación de un menor número de capas del barniz.

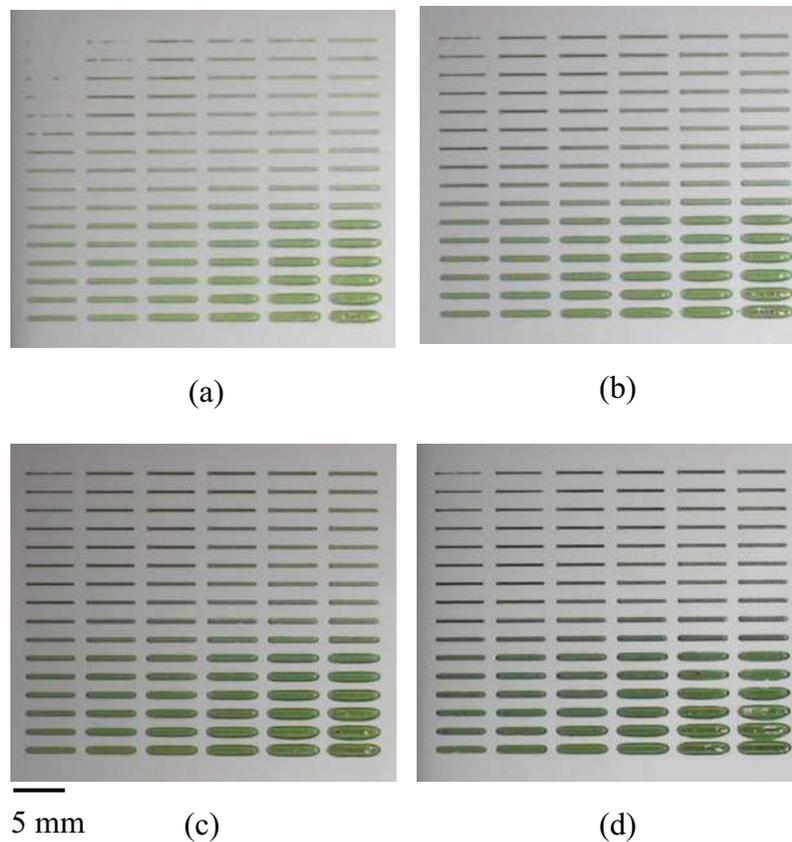


Fig. 5.12. Líneas marcadas en azulejos recubiertos con capas de (a) 6 μm , (b) 13 μm , (c) 19 μm y (d) 25 μm de espesor del barniz VP5.

De la observación de las figuras 5.11 y 5.12, también se desprende que cuanto mayor es el espesor del barniz depositado, más altas son las velocidades a las cuales es posible marcar con cada potencia. Este aumento en la velocidad máxima a la cual se consigue marcar líneas uniformes y claramente distinguibles está asociado a la formación de un mayor volumen de vidriado. El aumento del volumen vidriado podría deberse a que con el aumento del espesor depositado se aporta una cantidad mayor de la frita disponible para formar el vidriado; o bien a que la mayor concentración de pigmento favorezca una mayor absorción de la radiación láser. Esto también se ve en la figura 5.14 que muestra la sección transversal de líneas marcadas 30 W y 10 mm/s en la

muestra recubierta con capas de 13 μm , 19 μm y 25 μm de espesor del barniz VP5. Se puede ver que al aumentar el espesor depositado, se forma un mayor volumen de vidriado.

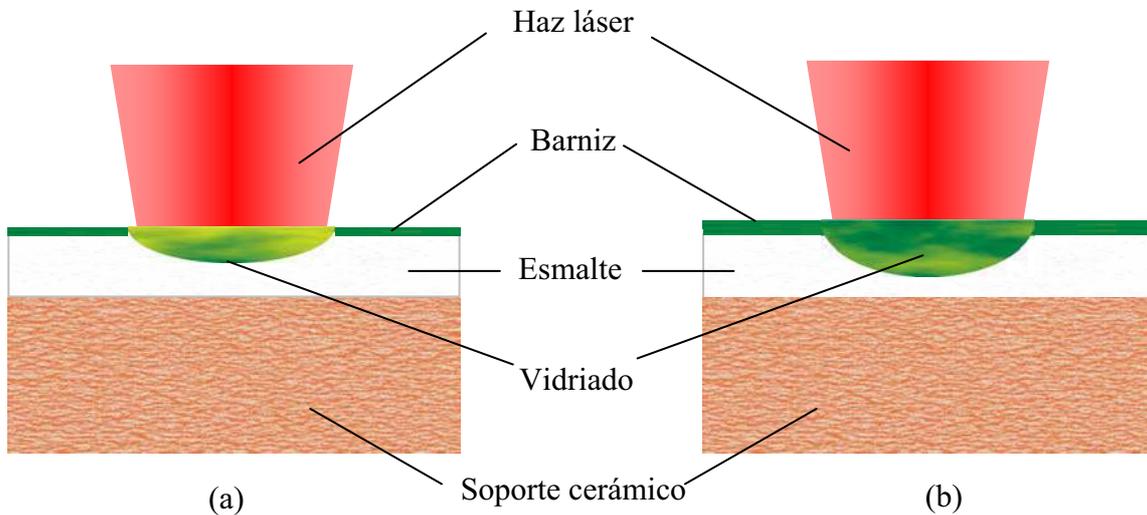


Fig. 5.13. Representación del grado de incorporación y dilución del pigmento contenido en capas de un mismo barniz con espesores (a) E_{B1} y (b) $E_{B2} > E_{B1}$. En ambas situaciones el haz láser incide sobre las muestras con la misma densidad de energía.

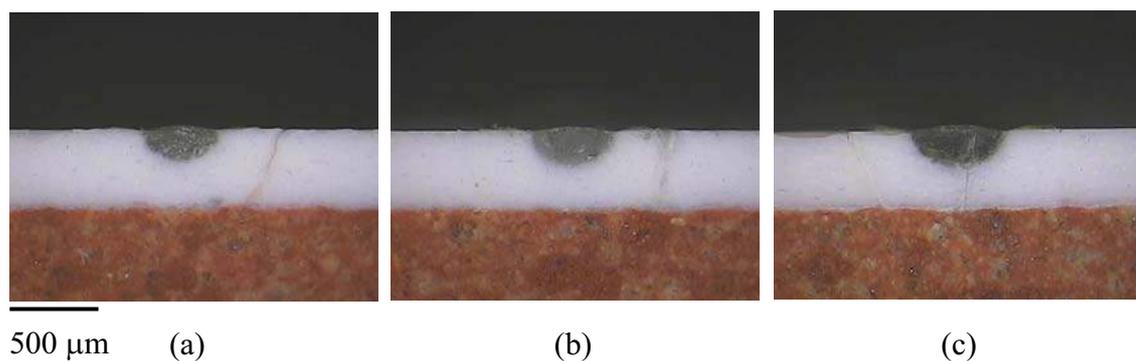


Fig. 5.14. Sección transversal de líneas marcadas a la potencia de 30 W y una velocidad de 10 mm/s en muestras recubiertas con capas de (a) 13 μm y (b) 19 μm y (c) 25 μm de espesor del barniz VP5.

De acuerdo con lo visto en este apartado, el aumento del espesor del recubrimiento no sólo produce líneas de tonos más intensos, sino que además posibilita marcarlas a mayores velocidades para una potencia determinada. Sin embargo, existe un espesor máximo a partir del cual ya no es posible conseguir ganancia alguna en la velocidad de marcado tal como lo muestra la tendencia vista en la figura 5.11. Resulta lógico suponer que el depósito de un espesor mayor que el espesor máximo, puede conllevar una reducción de la velocidad límite de marcado para cada potencia, puesto que se podría fundir todo el recubrimiento sin lograr una fusión del esmalte sustrato que actúa como anclaje al barniz fundido. Lo anterior puede entenderse con mayor facilidad con ayuda de la figura 5.15, en la cual se esquematiza el marcado en una muestra recubierta con el espesor máximo (E_{BM}) y otra recubierta con un espesor en exceso (E_{BE}). En ambas situaciones se parte del supuesto que el haz láser incide con la misma densidad de energía sobre ambas muestras.

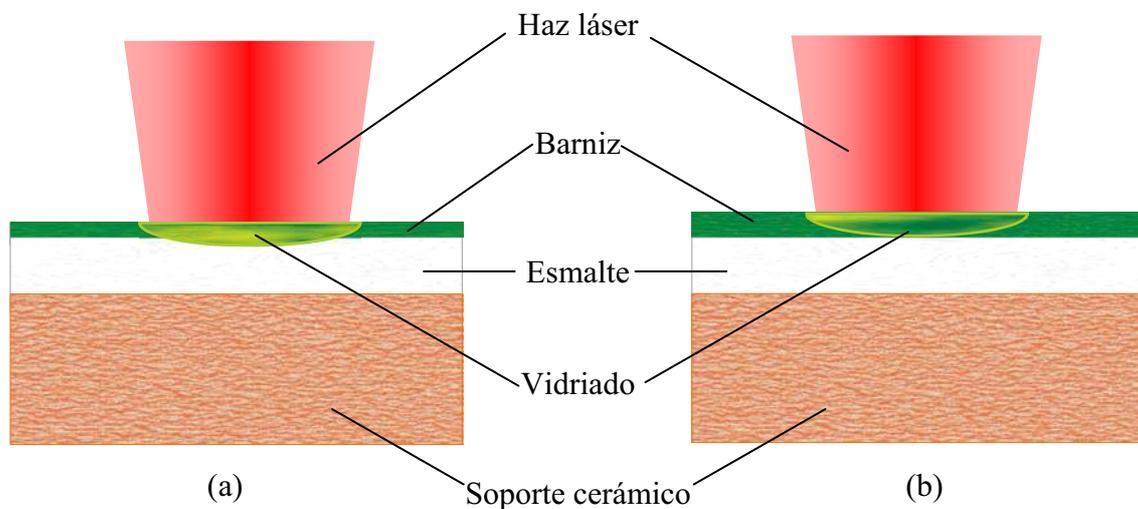


Fig. 5.15. Representación de los vidriados formados en azulejos recubiertos con capas del mismo barniz con espesores (a) E_{BM} y (b) $E_{BE} > E_{BM}$. En ambas situaciones el haz láser incide sobre las muestras con la misma densidad de energía. En la situación (a) se logra fundir superficialmente el esmalte del azulejo, mientras que en la situación (b) solamente se funde el barniz depositado.

En el caso que la muestra haya sido recubierta con el espesor máximo, se espera que una parte de la energía con la que el haz incide se consuma en fundir el recubrimiento y otra parte en fundir el esmalte sustrato, de forma que cuando ambas fases solidifican quedan íntimamente unidas, proporcionando una adherencia suficiente al nuevo vidriado, mientras que en el caso que la muestra se recubra con un espesor excesivo, ha de esperarse que la mayor parte o casi toda la energía con la que el haz láser incide se consuma en fundir el barniz y ya no quede energía para producir la fusión del esmalte sustrato, que se traduciría en la pérdida de adherencia. De este modo el barniz fundido, no quedaría anclado al esmalte sustrato y se desprendería cuando la muestra fuese lavada.

En este punto es conveniente aclarar que el espesor máximo aprovechable para marcar a la máxima velocidad dependerá de la composición del barniz utilizado para recubrir la superficie del azulejo.

5.1.2.d. Efecto de la concentración del pigmento.

En el apartado anterior se discutió que un aumento en el espesor del recubrimiento conlleva a un aumento de la cantidad de pigmento que se incorpora al esmalte fundido, dando como resultado un aumento en el tono de las líneas marcadas. Para evaluar el efecto real de la cantidad de pigmento sobre las características de las líneas, se recubrieron algunas muestras con los barnices VB5, VB10, VP5 y VP10 hasta obtener los espesores que se indican en la tabla 5.2. Las figuras 5.16 y 5.17 muestran el aspecto de las matrices de líneas resultantes. En la figura 5.16 se observa que en las muestras recubiertas con el barniz VB10 se marcaron líneas a velocidades superiores a las alcanzadas en las muestras recubiertas con el barniz VB5. En cambio, la figura 5.17 muestra que para ambos espesores depositados de los barnices VP5 y VP10, se consiguió que las líneas se marcaran en todo el rango de velocidad y potencia.

La figura 5.18, muestra las imágenes de microscopía óptica de líneas marcadas a una velocidad de 10 mm/s con la potencia de 16 W en las muestras recubiertas con los espesores de 13 y 25 μm de los barnices borácicos y plúmbicos coloreados con un 5 %P/P y un 10 %P/P de pigmento verde.

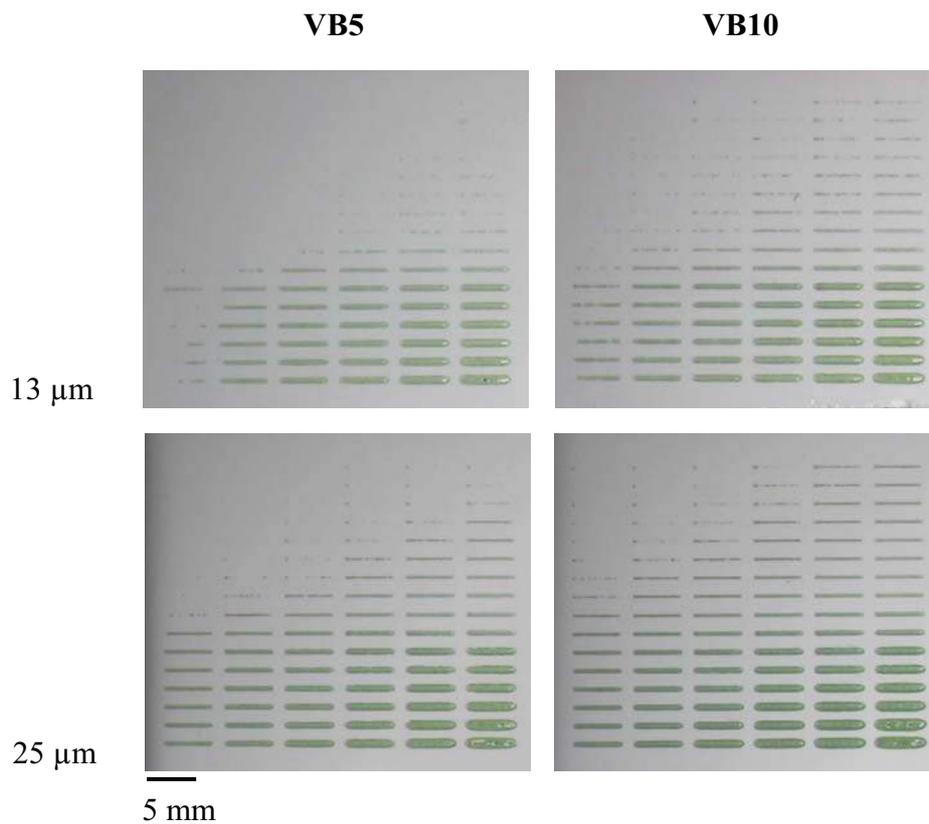


Fig. 5.16. Líneas marcadas en azulejos recubiertos con capas de 13 y 25 μm espesor de los barnices VB5 y VB10.

Se observa que para un mismo espesor, las líneas marcadas con los barnices que se colorearon con el 10 %P/P de pigmento exhiben un tono ligeramente más intenso, que aquéllas marcadas con los barnices que se colorearon con el 5 %P/P de pigmento. Además, se alcanza a distinguir que las líneas marcadas con los barnices coloreados con el 10 %P/P de pigmento son levemente más anchas que aquéllas marcadas con los barnices coloreados con el 5 %P/P de pigmento. De acuerdo con su alto contenido de fritada debería esperarse que los barnices VB5 y VP5 originaran un volumen de vidriado mayor que los barnices VB10 y VP10, permitiendo por consiguiente que las líneas marcadas fuesen también más anchas. El hecho que ocurra lo contrario, indica que al aumentar el contenido de pigmento, se incrementa la absorción de la radiación láser por parte del barniz. También es posible ver que las líneas marcadas en las muestras recubiertas con 25 μm de los barnices con el 5 %P/P de pigmento presentan un tono

más intenso que las líneas marcadas en las muestras recubiertas con 13 μm de los barnices con el 10 %P/P de pigmento, todo y que la cantidad de pigmento aportado es aproximadamente la misma. Por otra parte, se ven bastante similares en ancho. Estos dos resultados sugieren que para aumentar el tono de las líneas marcadas es mejor aumentar el espesor depositado que la concentración de pigmento en el barniz.

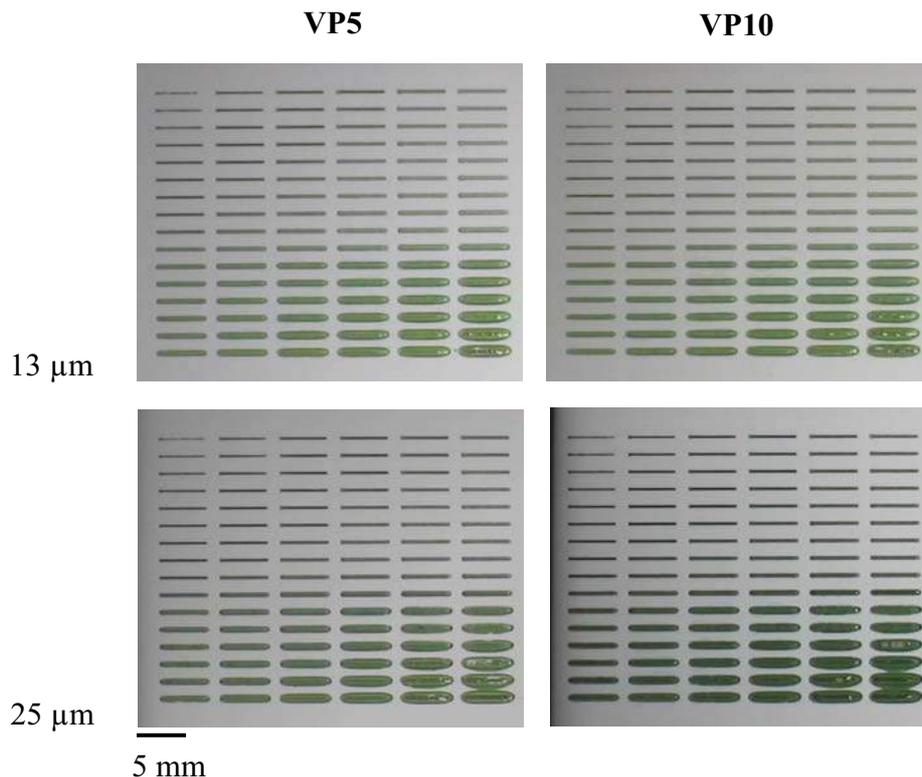


Fig. 5.17. Líneas marcadas en azulejos recubiertos con capas de 13 y 25 μm espesor de los barnices VP5 y VP10.

Según lo visto hasta el momento, para obtener la máxima eficiencia del proceso de esmaltado de azulejos mediante láser, lo más provechoso es recubrir las piezas con barnices que incorporen la frita plúmbica en su composición. Además, se encontró que tanto el tono de las líneas como la velocidad pueden aumentarse, aplicando sobre el azulejo mayores espesores del barniz. La aplicación de barniz con alto contenido de pigmento también posibilita un aumento en el tono de las líneas y una ganancia en la

velocidad máxima a la que éstas pueden ser marcadas, pero su efecto es menor que el logrado con un aumento del espesor del recubrimiento.

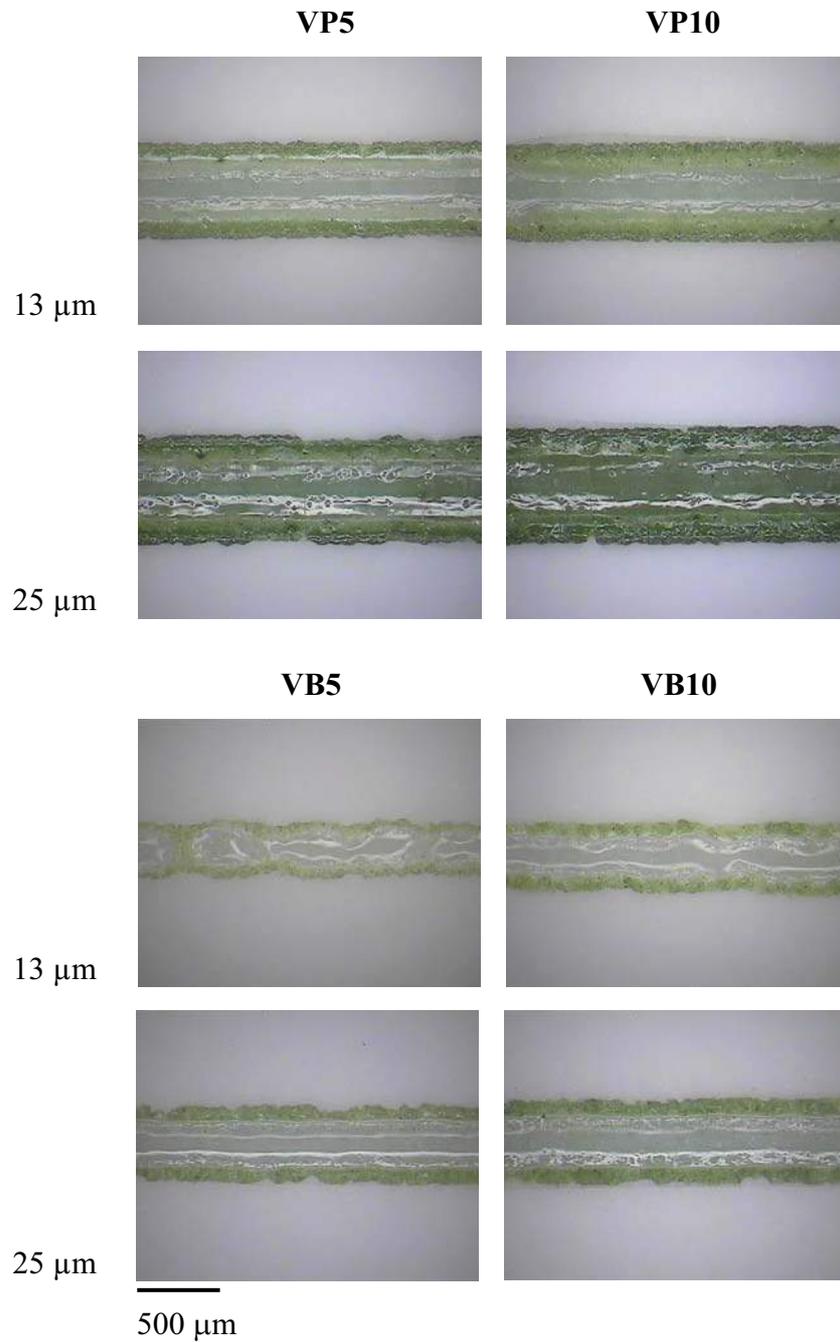


Fig. 5.18. Detalle de las líneas marcadas a 10 mm/s y 16 W en los azulejos recubiertos con capas de 13 y 25 μm de los barnices VP5, VP10, VB5 y VB10.

5.1.2.e. Respuesta del pigmento al proceso de marcado.

En los apartados anteriores se ha estudiado el efecto de los parámetros de marcado láser, del tipo de fritas, el espesor del recubrimiento y el contenido de pigmento sobre las características de las líneas marcadas.

En este apartado se presenta un estudio sobre la respuesta al proceso de marcado de diferentes pigmentos adicionados a barnices plúmbicos como medio colorante. Los barnices empleados y los espesores depositados pueden ser consultados en las tablas 5.1 y 5.2 respectivamente. Cabe anotar que las líneas marcadas con estos barnices muestran características similares a las descritas en los apartados previos para las líneas marcadas con los barnices coloreados con el pigmento verde.

La figura 5.19 muestra el aspecto de las matrices de líneas marcadas en los azulejos recubiertas con los diferentes barnices coloreados después ser lavados. Se observa que se marcaron líneas en todo el rango de potencias y velocidades utilizadas. En las muestras recubiertas con los barnices NP10, VP10 y AP10 se marcaron respectivamente líneas negras, verdes y azules que son bastante uniformes en tono, mientras que en las muestras recubiertas con los barnices RP10 y YP10 se marcaron líneas de rojos y amarillos bastante tenues. También es posible ver en todas las muestras que unas pocas líneas marcadas a altas velocidades con potencias por debajo de 20 W muestran un oscurecimiento que en el caso del rojo y amarillo tiende al negro.

En la figura 5.20 se presentan imágenes de microscopía óptica de líneas marcadas a velocidades de 5, 20, 80, 140 y 200 mm/s con la potencia de 16 W. Se observa que las líneas marcadas a bajas velocidades están conformadas por una zona vítrea central rodeada de material parcialmente fundido que se adhiere a sus bordes. Para cada color es posible distinguir una progresión de tonos entre el centro y los bordes de las líneas. En el centro donde se fundió el mayor volumen del esmalte sustrato, el tono es más claro a consecuencia de la mayor dilución del pigmento. Hacia los bordes el tono se intensifica a razón de un menor grado de dilución. En la periferia del material adherido, el tono es muy fuerte, y en el caso de los barnices RP10 y YP10 se torna casi negro. Conforme aumenta la velocidad de marcado, el volumen de esmalte sustrato fundido es cada vez menor a consecuencia de una disminución de la densidad de energía

con la que incide el haz láser. Es así como el grado de dilución del pigmento en el charco formado es cada vez menor y por lo tanto los colores de las líneas resultantes son más intensos. Las líneas marcadas a 13 W y a velocidades entre 140 y 200 mm/s se ven bastante oscuras y su tono se asemeja al de la periferia del material adherido a los bordes de las líneas marcadas a velocidades más bajas. Esto es especialmente notorio en el caso de las muestras recubiertas con los barnices RP10 y YP10, tal como ya se había comentado en la descripción de la figura 5.19.

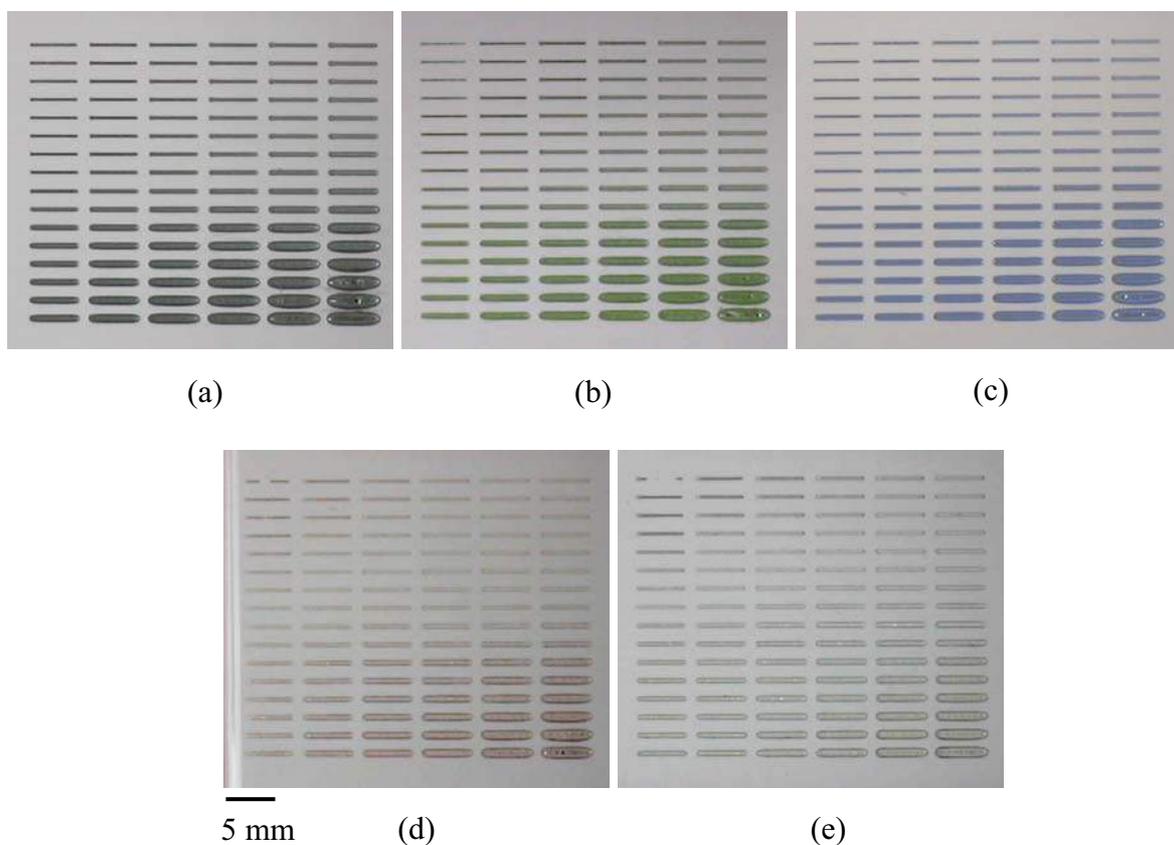


Fig. 5.19. Líneas marcadas en azulejos recubiertos con capas de 13 μm de los barnices (a) NP10, (b) VP10, (c) AP10, (d) RP10 y (e) YP10.

Cuando la potencia es muy baja y la velocidad muy alta, la densidad de energía resultante con la que el haz incide sobre la muestra recubierta, puede ser suficiente para fundir la capa de barniz y una pequeña porción del esmalte sustrato confiriéndole una buena adherencia al vidriado formado. En estas condiciones de irradiación, el poco

volumen de vidriado que se forma posee una menor capacidad para diluir el pigmento, causando una saturación en el vidriado que puede ser la responsable del oscurecimiento que exhiben estas líneas. Algo similar puede haber ocurrido en la periferia del material adherido a las líneas marcadas a menor velocidad, donde por efectos de difusión de calor, el vidriado estará compuesto por el barniz fundido y un pequeño espesor del esmalte sustrato.

Por otra parte, el oscurecimiento que presentan tanto el vidriado formado a altas velocidades como la periferia del material adherido, también puede deberse a que el óxido de plomo de los barnices se metalice en presencia de un ambiente reductor originando tonos grises y/o negros [Lynggaard p.151, Rhodes p. 175].

En la figura 5.20 también es posible observar en mayor detalle que las líneas marcadas con los barnices NP10, VP10 y AP10 reproducen bien los colores de los pigmentos negro, verde y azul que incorporan estos barnices, mientras que por el contrario las líneas marcadas con los barnices RP10 y YP10 no muestran los esperados colores rojo y amarillo de los pigmentos utilizados en la preparación de estos barnices.

Los barnices NP10, VP10 y AP10 se prepararon utilizando pigmentos colorantes que incluyen en su composición óxidos metálicos muy estables y que poseen un alto poder colorante. El barniz NP10 fue elaborado con un pigmento que incorpora óxidos de cromo, hierro, cobalto, níquel y manganeso, los cuales individualmente y en altas concentraciones confieren a los vidriados tonos cercanos, al pardo o negro. Con la combinación en proporciones adecuadas de estos óxidos se consigue reforzar el color negro en la mayoría de los vidriados [Matthes p.323]. El barniz VP10 fue elaborado con un pigmento constituido prácticamente en su totalidad por óxido de cromo verde (Cr_2O_3), el cual en adiciones del 0.5 a 2.0 %P/P en barnices plúmbicos cocidos a temperaturas por encima de 1000 °C origina tonos verdes muy intensos [Cooper p.9, Matthes p.69]. El barniz AP10 fue elaborado con un pigmento que contiene óxido de cobalto (Co_2O_3), el cual gracias a su elevado poder colorante produce en casi todos los esmaltes una coloración azul intensa con adiciones del 0.25 a 0.50 %P/P, pero con adiciones de óxido de cinc (ZnO) permite obtener un tono azul celeste [Lynggaard p.134, Matthes p.82, Rhodes p.202].

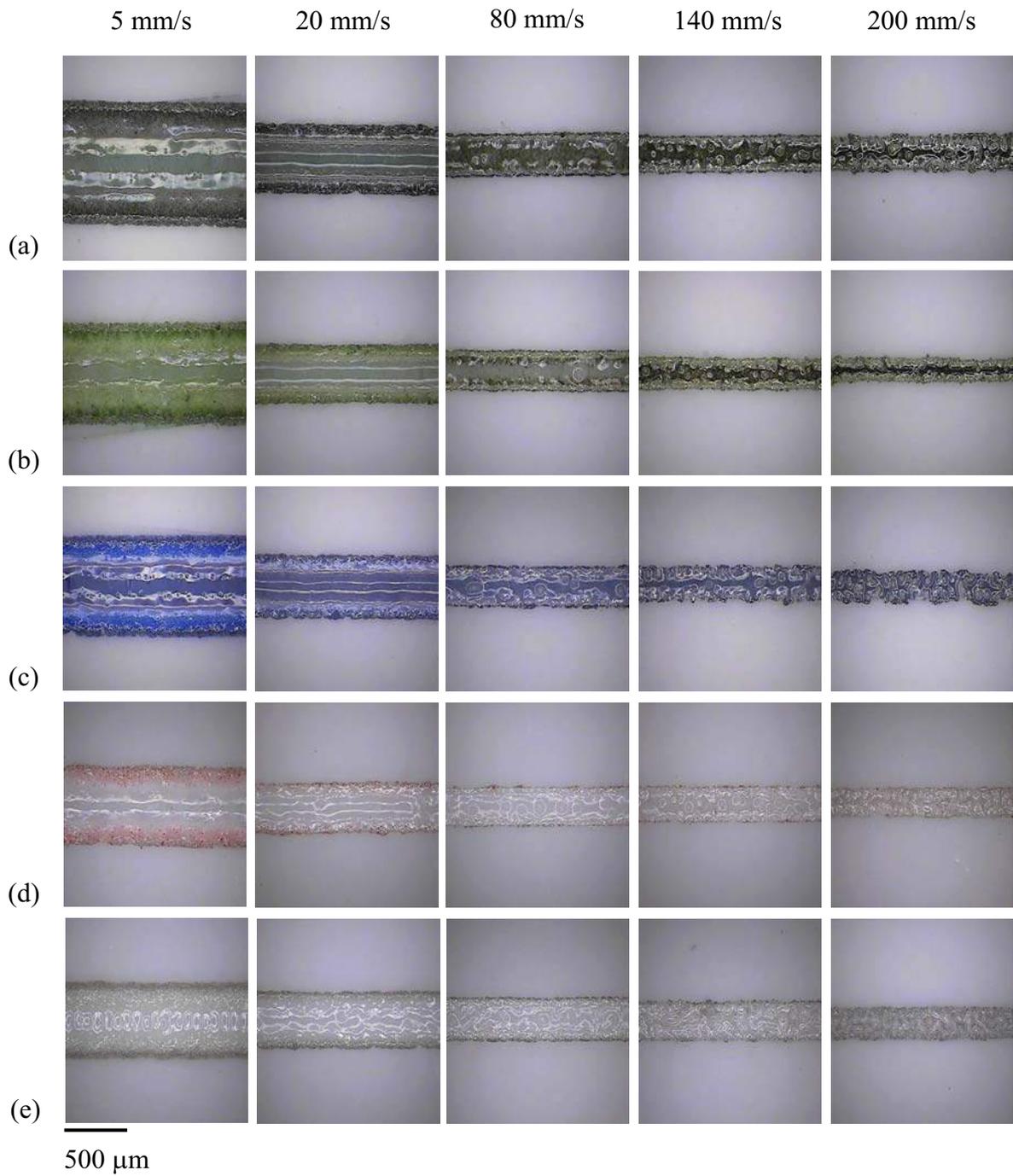


Fig. 5.20. Detalle de las líneas marcadas a velocidades de 5, 20, 80, 140 y 200 mm/s con una potencia de 16 W en los azulejos recubiertos con capas de 13 μm de espesor de los barnices (a) NP10, (b) VP10, (c) AP10, (d) RP10 y (e) YP10.

Se sabe que los pigmentos cerámicos no siempre dan el color esperado, puesto que éste depende en gran medida de factores como los constituyentes del barniz, temperatura de cocción y atmósfera de contacto. A favor de las líneas marcadas con los barnices NP10, VP10 y AP10, juega el hecho que los componentes del esmalte sustrato no alteran o cambian el color producido por los pigmentos utilizados en cada uno de estos barnices [Rhodes p.90]. Únicamente el circonio contenido por el esmalte sustrato como agente opacificador, podría afectar en un mínimo grado los tonos, pero su efecto se ve anulado por el plomo aportado por los barnices coloreados [Lynggaard p.144, Matthes p.195]. El óxido de plomo tiene un efecto favorable sobre la mayoría de los óxidos colorantes, tendiendo a formar vidriados lisos, brillantes y libres de defectos, que reproducen colores suaves y agradables [Rhodes p.81 y p.168]. Pese al alto poder colorante de los óxidos contenidos por los pigmentos utilizados en la elaboración de los barnices NP10, VP10 y AP10, las líneas marcadas a velocidades bajas se ven transparentes, exhibiendo colores muy suaves. Esto se debe a que estos óxidos presentan una gran solubilidad en los vidriados, siendo su disolución casi completa [Rhodes p.199]. Otro aspecto que se debe considerar es que el poder colorante de los pigmentos tiende a disminuir con la temperatura de cocción del barniz [Lynggaard p.170, Matthes p.195].

Por otra parte, los barnices RP10 y YP10 se prepararon con pigmentos especiales de más reciente desarrollo basados en el sistema $ZrO_2 \cdot SiO_2$ que contiene los compuestos o iones de los óxidos colorantes. El barniz RP10 fue elaborado con un pigmento fabricado a partir sulfoseleniuro de cadmio ($CdSe \cdot CdS$), el cual es el más utilizado para obtener vidriados de color rojo intenso. Dado que el cadmio, el selenio y sus compuestos se vaporizan y descomponen a elevadas temperaturas, lo más común es que estos pigmentos se suministren con el sulfoseleniuro de cadmio encapsulado en cristales de silicato de circonio ($ZrSiO_4$) para mantener el color rojo a temperaturas de hasta 1160 °C [Matthes p.279, Rhodes p.206]. Sin embargo, a temperaturas mucho más elevadas este pigmento se descompone perdiendo sus características de color, de modo que el color rojo se anula. Además, la estabilidad del color rojo, incluso en el rango de temperaturas recomendadas para este tipo de pigmento se ve afectada por la presencia de plomo, razón por la cual no se recomienda su utilización con barnices plúmbicos [Liec, Matthes p.272]. El barniz YP10 fue preparado con un pigmento de reciente desarrollo, que se basa en silicato de circonio dopado con praseodimio, para formar una

solución sólida en la que el ion cromóforo Pr^{4+} sustituye al ion Zr^{4+} originando el color amarillo [Liec, Matthes p.98]. El principal inconveniente de este pigmento es su elevado costo de producción por lo cual es poco utilizado. Además, posee un leve poder colorante y produce en el vidriado un efecto opacificador [Matthes p.88, Zhang].

A pesar de la buena estabilidad térmica y química de los pigmentos basados en el sistema $\text{ZrO}_2\cdot\text{SiO}_2$, las propiedades de color pueden verse afectadas a temperaturas de fusión por encima del rango para el cual estos pigmentos han sido diseñados. A partir de 1540 °C los cristales de silicato de circonio empiezan a descomponerse y su retículo es destruido, pero cuando desciende la temperatura, el silicato de circonio vuelve a reconstituirse. En los procesos láser se pueden alcanzar temperaturas muy superiores a 1540 °C [Alexander], lo que ayudaría a explicar la pérdida de color en las líneas marcadas con los barnices RP10 y YP10. Así, cuando los cristales de silicato de circonio se descomponen por efecto de la temperatura, liberan en el charco fundido, formado por barniz y esmalte sustrato, el compuesto encapsulado en el caso del sulfocelenuro de cadmio, o el ion cromóforo en el caso de praseodimio. En tales condiciones el sulfoseleniuro de cadmio se descompone en sus componentes, los cuales se evaporan produciendo la consiguiente pérdida del color, que sólo se conserva en aquellas zonas de las líneas en las que no se supera la temperatura de descomposición de los cristales de silicato de circonio, tales como el material adherido a los bordes. En las mismas condiciones, el praseodimio se diluye en el charco fundido, el cual está conformado en una gran proporción por circonatos y silicatos ($\text{ZrO}_2\cdot\text{SiO}_2$) provenientes de la fusión del esmalte sustrato que ayudan a conservar un tenue color amarillo en las líneas marcadas con el barniz YP10. Sin embargo, el color se pierde en aquellas líneas marcadas a velocidades para las cuales el vidriado está formado en su mayor parte por el barniz fundido. Posiblemente, esto sea un efecto del plomo.

La capacidad colorante de cada uno de los pigmentos cerámicos empleados para elaborar los distintos barnices y su grado de dilución en el vidriado pueden ser también observadas en la sección transversal de las líneas (Fig. 5.21). Las secciones transversales de las líneas correspondientes al marcado con los barnices NP10, VP10 y AP10 muestran una coloración negra, verde y azul respectivamente que son consecuencia de la completa dilución del pigmento en todo el volumen vidriado formado. Aunque las secciones transversales de las líneas marcadas con los barnices

RP10 y YP10 se alcanzan a diferenciar del esmalte sustrato, estas no muestran los respectivos colores rojo y amarillo sino más bien un ligero tono gris que puede deberse a alguna de las razones ya explicadas en la discusión de la figura 5.20. Estas secciones transversales se ven de un tono más intenso que aquel mostrado por las vistas superiores de las líneas, pero esto es atribuible a las condiciones de observación en el microscopio. Al igual que en el apartado anterior, también en estas imágenes es posible distinguir el material adherido a los bordes de las líneas.

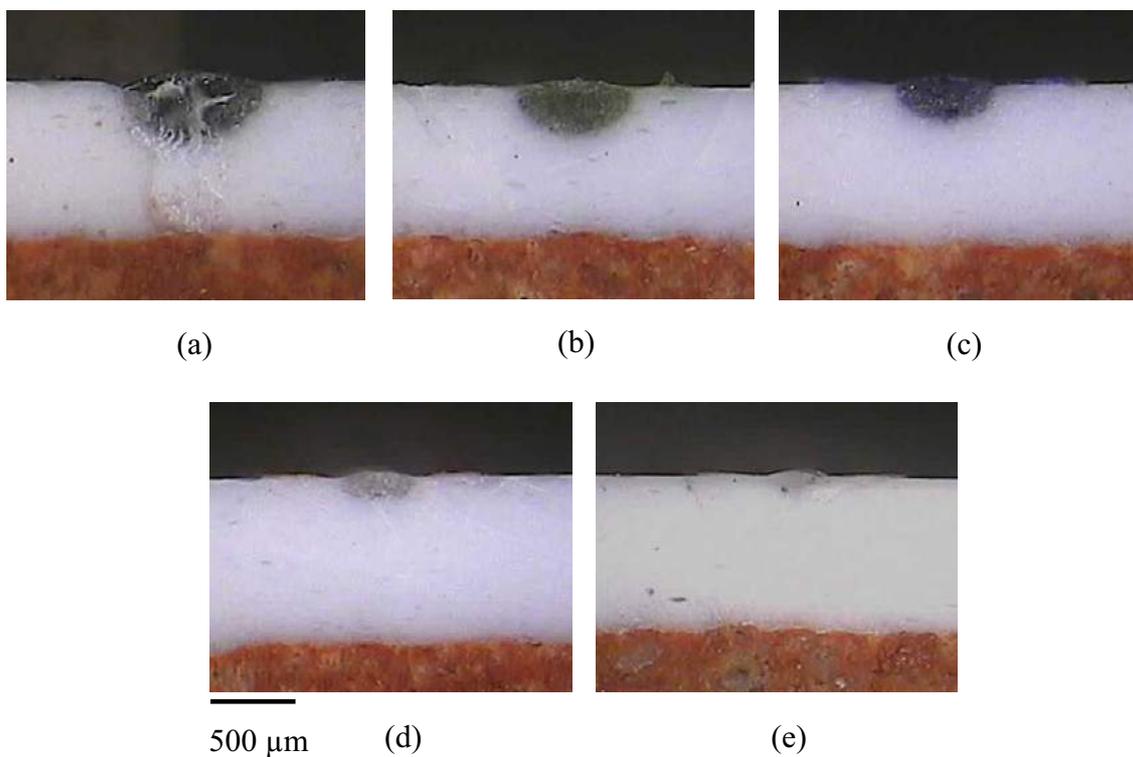


Fig. 5.21. Sección transversal de las líneas marcadas a una velocidad de 6 mm/s con una potencia de 16 W en los azulejos recubiertos con capas de 13 μm de espesor de los barnices (a) NP10, (b) VP10, (c) AP10, (d) RP10 y (e) YP10.

Tanto en la figura 5.20 como en la figura 5.21, se observa que el tipo de barniz o más concretamente el tipo de pigmento utilizado influye en el ancho y la profundidad de las líneas marcadas, y consecuentemente en el volumen que se forma de vidriado. A partir de la figura 5.21 es fácil ver que las líneas marcadas con el barniz NP10 son más

profundas que las líneas marcadas con el barniz VP10, siendo éstas a su vez más profundas que las líneas marcadas con el barniz AP10. Comparadas con las anteriores, las líneas marcadas con los barnices RP10 y YP10 son poco profundas, siendo las líneas marcadas con el barniz YP10 menos profundas que las líneas marcadas con el barniz RP10. En cuanto al ancho de las líneas presentadas en la figura 5.20, se podría decir que las líneas marcadas con el barniz NP10 son más anchas que las líneas marcadas con los otros barnices. También se puede ver que las líneas marcadas con los barnices VP10 y AP10 son ligeramente más anchas que las líneas obtenidas con los barnices RP10 y YP10. Sin embargo, es difícil distinguir que líneas son más anchas entre las marcadas con los barnices VP10 y AP10, y cuales entre las obtenidas con los barnices RP10 y YP10. Para tener una mayor certeza acerca de la diferencia dimensional entre las líneas marcadas con los diferentes barnices se midió el ancho, medido sin considerar el material adherido a los bordes, la profundidad de penetración y el área de la sección transversal de todas líneas marcadas a 16 W con cada uno de los barnices depositados. Estas medidas se representaron en función de la densidad de energía, como lo muestran las figuras 5.22 y 5.23.

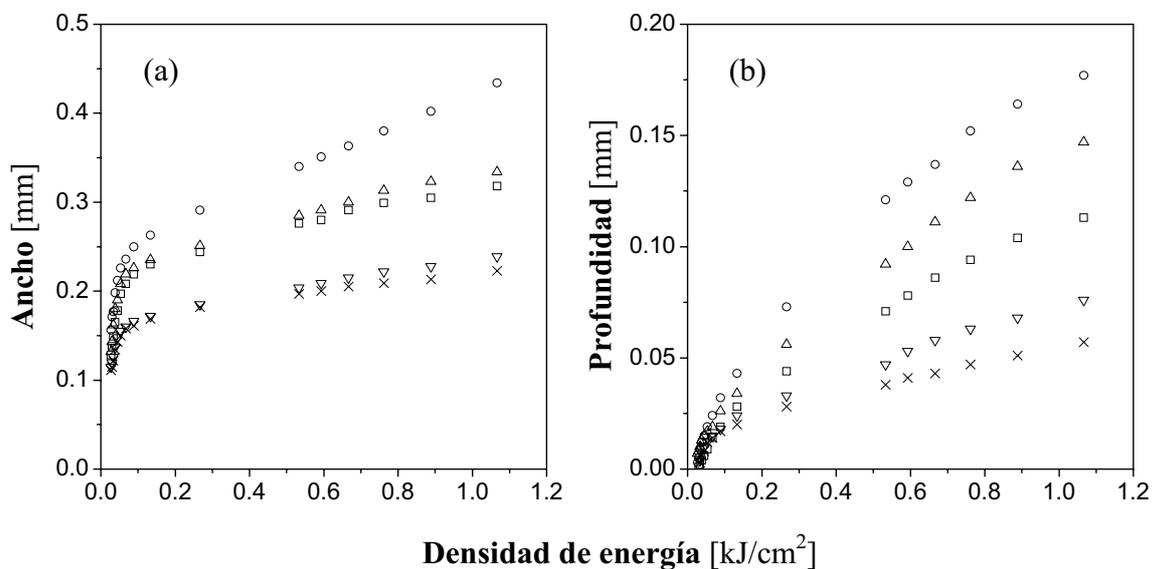


Fig. 5.22. Variación de (a) el ancho y (b) la profundidad con la densidad de energía para líneas marcadas a 16 W en azulejos recubiertos con capas de 13 μm de espesor de los barnices (○) NP10, (△) VP10, (□) AP10, (▽) RP10 y (×) YP10.

La figura 5.22 muestra que independientemente del tipo barniz, tanto el ancho como la profundidad de las líneas marcadas crecen con el aumento de la densidad de energía. Además, se puede ver que para todos los barnices el ancho de las líneas es mayor que su profundidad. Esto podría ser un efecto de la baja potencia de marcado, puesto que lo mismo se observó en las líneas marcadas a 8 y 28 W en las baldosas de gres, estudiadas en el capítulo 3. Las líneas más anchas y profundas resultaron ser las marcadas con el barniz NP10, seguidas de las marcadas con los barnices VP10, AP10, RP10 y YP10, que son en este orden menos anchas y profundas. Como ya se había comentado en el capítulo 3, el área de la sección transversal de las líneas puede considerarse como el producto entre su ancho y profundidad corregida por un factor geométrico. Consecuentemente, las secciones transversales de las líneas marcadas con los barnices NP10, VP10, AP10, RP10 y YP10, presentan en este orden una disminución de su área (Fig. 5.23).

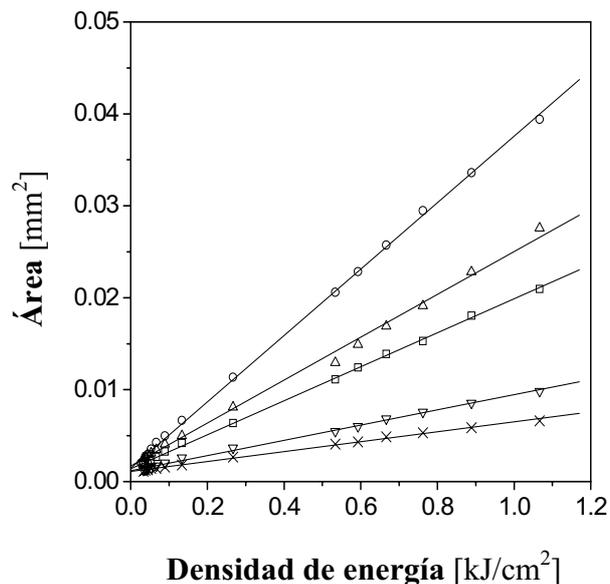


Fig. 5.23. Área de la sección transversal en función de la densidad de energía para líneas marcadas a 16 W en azulejos recubiertos con capas de 13 μm de espesor de los barnices (\circ) NP10, (Δ) VP10, (\square) AP10, (∇) RP10 y (\times) YP10.

Se observa además que para todos los barnices el cambio en el área de la sección transversal sigue una relación lineal con la densidad de energía. A partir del área de la sección transversal se puede estimar el volumen por unidad de longitud de vidriado formado para cada línea marcada con cada barniz. Las diferencias en el volumen de vidriado formado en las líneas que fueron marcadas con estos barnices en las mismas condiciones de potencia y velocidad, pueden deberse a que los óxidos colorantes que componen los pigmentos de cada barniz, poseen un carácter fundente que depende de cada óxido en particular [Rhodes p.160]. Otra posibilidad es que los pigmentos según su naturaleza absorban la radiación del láser de Nd:YAG en un mayor o menor grado. A fin de comprobar esta suposición, se realizaron medidas de la energía de la radiación láser que incide sobre una termopila después de atravesar diferentes vidrios portaobjetos recubiertos con capas de 8.0 μm de cada pigmento, de la misma manera que se hizo previamente con las fritas. Igualmente, usando la ecuación [5.1] se obtiene el porcentaje de potencia de la radiación láser que atraviesa cada recubrimiento. En este caso, P_T informa del porcentaje de radiación láser que se transmite a través de cada pigmento. Los valores de la P_V medida y de la P_T calculada se pueden consultar en la tabla 5.4.

Sustrato	P_V [W]	P_T [%]
Vidrio	5.53	----
Vidrio + Pigmento negro	1.32	23.87
Vidrio + Pigmento verde	1.92	34.72
Vidrio + Pigmento azul	2.67	48.28
Vidrio + Pigmento rojo	3.13	56.60
Vidrio + Pigmento amarillo	3.49	63.11

Tabla 5.4. Porcentajes de potencia transmitida a través de cada pigmento cuando irradiado a una potencia de 8 W con el láser de Nd:YAG.

A partir de los valores de P_T se puede realizar una estimación del grado en que la radiación láser es absorbida por cada uno de los pigmentos estudiados. Así, es posible

deducir que la cantidad de energía absorbida por los pigmentos negro, verde, azul, rojo y amarillo, sigue la misma relación de orden que el volumen de vidriado de las líneas marcadas con los barnices NP10, VP10, AP10, RP10 y YP10, respectivamente. Resulta lógico, entonces pensar que cuanto más energía absorben los componentes de cada barniz mayor es el volumen de material vidriado. Esto explica porqué las líneas marcadas con uno u otro barniz, en los que sólo se cambia el pigmento colorante, sean más o menos anchas y profundas.

5.1.3. Conclusión.

- Para todos los barnices preparados con los diferentes pigmentos, las líneas marcadas muestran la misma variación de ancho y profundidad con la densidad de energía. El aumento de la densidad de energía causa un aumento en ancho y profundidad de las líneas, así como también una disminución en sus tonos.
- Independientemente del tipo de barniz, las líneas marcadas a bajas velocidades y/o altas potencias están conformadas por una zona central vítrea transparente de colores muy suaves, rodeada por un material parcialmente fundido que se adhiere a sus bordes y que exhibe tonos más intensos que la zona vítrea. Las líneas marcadas con velocidades altas y/o potencias bajas muestran tonos más intensos ya que el grado de dilución del pigmento es más bajo.
- La fase vítrea central es producto de la fusión y solidificación tanto del esmalte del azulejo como del barniz que lo recubre. El material adherido a los bordes está formado por una parte del barniz y una delgada capa superficial del esmalte sustrato que se funden por la difusión lateral del calor. La delgada capa de esmalte fundida actúa como anclaje proporcionando a este material una adecuada adherencia.
- Se encontró que aquellas líneas marcadas con potencias y velocidades que dan lugar a una misma densidad de energía, presentan anchos y tonos que son bastante similares.

- Para las mismas condiciones de potencia y velocidad, el ancho, la velocidad límite de marcado y el tono de las líneas obtenidas son influenciados tanto por el tipo de fritas y la cantidad de pigmento empleados para elaborar el barniz como por el espesor del recubrimiento.
- Las líneas más anchas, profundas y de tonos más intensos se marcaron, en este orden, con los barnices plúmbicos, alcalinos y borácicos. Esto se debe a que las fritas plúmbica, alcalina y borácica son en este orden más fundentes, pero también a que en el mismo orden absorben en un mayor grado la radiación láser.
- Con el uso de barnices plúmbicos se consigue marcar a velocidades superiores a las que son posibles con la aplicación de los otros dos barnices empleados, siendo el barniz borácico el menos efectivo para lograr alguna ganancia en la velocidad límite de marcado para cada potencia.
- Tanto el aumento en la cantidad del pigmento en el barniz, como el espesor de la capa depositada, conducen a que se marquen líneas más anchas, profundas y con tonos más intensos. Además, se obtiene una ganancia en las velocidades hasta las que es posible marcar. No obstante, el efecto producido por el aumento del espesor es más significativo que el efecto que causa el aumento de la proporción de pigmento en el barniz.
- Para cada composición de barniz debe existir un espesor máximo a partir del cual ya no es posible conseguir ganancia alguna en la velocidad de marcado. Esto ocurre porque la energía incidente del haz láser es empleada casi en su totalidad para fundir la capa de barniz depositada o parte de ella, de modo que no queda energía suficiente para que se produzca la fusión uniforme del esmalte sustrato que sirve de anclaje al vidriado formado.

- En las muestras recubiertas con los barnices NP10, VP10 y AP10, se marcaron respectivamente líneas de color negro, verde y azul. Estas líneas son bastante brillantes y uniformes en tono, ya que los pigmentos utilizados en estos barnices fueron elaborados con óxidos metálicos muy estables que poseen un alto poder colorante y presentan una gran solubilidad en los vidriados.
- En las muestras recubiertas con los barnices RP10 y YP10, las líneas marcadas no muestran los esperados colores rojos y amarillos de los pigmentos utilizados y en el mejor de los casos los tonos resultantes son muy tenues. La baja coloración de las líneas marcadas con estos barnices se debe a que los pigmentos utilizados están basados en cristales de silicato de circonio que se descomponen a 1540 °C, originando una pérdida parcial o total del color por descomposición del compuesto colorante o por dilución del ión cromóforo dopante.
- El tipo de pigmento utilizado en cada barniz influye sobre el ancho y la profundidad de las líneas marcadas. Esto se debe a que cada barniz absorbe la radiación láser en un mayor o menor grado. Sin embargo, también se debe considerar que los óxidos colorantes se comportan como fundentes muy activos, cuyo aporte depende de cada óxido en particular.

CONCLUSIONES

De los resultados obtenidos en este trabajo sobre marcado por vitrificación de baldosas de gres y esmaltado de azulejos con láser, se desprenden las siguientes conclusiones generales:

1. Las líneas y las áreas marcadas con láser en baldosas de gres para pavimento están constituidas por una fase vítrea de color verde que es producto de la fusión y posterior solidificación de los constituyentes cerámicos.
2. El ancho, la profundidad y el área de la sección transversal de las líneas crecen con el aumento de la densidad de energía del haz. Se encontró que la fase vítrea formada a una densidad de energía particular presenta siempre el mismo volumen por unidad de longitud, pero el ancho y la profundidad pueden ser diferentes dependiendo de la combinación específica de potencia y velocidad del haz. Sin embargo, la dispersión de los valores de ancho y profundidad para las líneas marcadas a la misma densidad de energía no es muy significativa. En el caso particular de los resultados obtenidos en este trabajo, esta dispersión es mucho menor para la densidad de energía que para la energía específica. Por lo tanto, la densidad de energía podría considerarse como un parámetro apropiado para predecir el ancho, la profundidad y el área de la sección transversal de las líneas marcadas con sistemas láser en baldosas de gres para pavimento.
3. El precalentamiento de las baldosas hasta una temperatura de aproximadamente 350 °C, permitió marcar líneas y áreas más homogéneas, oscuras y brillantes que las correspondientes líneas y áreas marcadas a las mismas densidades de energía sobre las muestras a temperatura ambiente. Además, el volumen de material

vitrificado es mayor en las baldosas precalentadas que en las baldosas a temperatura ambiente para la misma densidad de energía.

4. Para las mismas condiciones de potencia, velocidad y temperatura, el aumento del contenido de hematita en las baldosas de gres provoca un aumento tanto del volumen de material vitrificado como de su tonalidad verde. En particular, las líneas y áreas marcadas en las baldosas rojas exhibieron los tonos verdes más oscuros de un buen contraste con la superficie cerámica no tratada. Por el contrario, las líneas marcadas en las baldosas cremas mostraron tonos verdes muy claros que ofrecen un contraste bajo con la superficie cerámica no tratada.
5. Para cada baldosa se observó que las áreas marcadas con potencias y velocidades que derivan en densidades de energía iguales, poseen el mismo tono. Además, con el aumento de la densidad de energía se logra vitrificar un mayor volumen de material cerámico en profundidad, lo que conduce a que el tono de las áreas sea más oscuro.
6. Es posible marcar áreas que tengan el mismo tono utilizando diferentes combinaciones de potencia, velocidad y paso. Sin embargo, sus texturas no son iguales. Por lo tanto, la selección del paso que se debe utilizar para marcar un área queda supeditada a la textura que se quiere lograr.
7. Una buena solución al bajo contraste visual que muestran las líneas y áreas marcadas por vitrificación láser en las baldosas crema, consiste en recubrirlas con hematita, con lo que se consigue marcar líneas de color negro de un alto contraste visual con la superficie cerámica inalterada. El color negro de las líneas y las áreas es debido a la incorporación en el material vitrificado de wustita o magnetita proveniente de la reducción de la hematita. Estos óxidos saturan el vitrificado ya que hay más cantidad de la que el charco puede diluir.
8. Para combinaciones de potencia y velocidad que conducen a densidades de energía bajas, el óxido reducido y fundido se incorpora en forma de islas al escaso material que se consigue vitrificar. El tamaño promedio, la cantidad y la distribución de las islas de óxido son controlados por la densidad de energía. El

- aumento de la densidad de energía produce un mayor volumen de material vitrificado, en el cual el aumento del flujo convectivo y la disminución de la velocidad favorecen una dilución más homogénea del óxido.
9. En las baldosas recubiertas de hematita, el precalentamiento permitió que para las mismas condiciones de potencia se marcaran líneas y áreas a velocidades superiores a las que se consiguieron en baldosas a temperatura ambiente. Esto se debe a que el calor almacenado por la baldosa después del precalentamiento, ayuda a reducir la viscosidad y la velocidad de solidificación del material vítreo, permitiendo una dilución más homogénea del óxido en su interior.
 10. En el esmaltado con láser, independientemente del tipo de barniz, las líneas marcadas a bajas velocidades y/o altas potencias están conformadas por una zona central vítrea transparente de colores muy suaves, rodeada por un material parcialmente fundido que se adhiere a sus bordes y que exhibe tonos más intensos que la zona vítrea. Las líneas marcadas con velocidades altas y/o potencias bajas muestran tonos más intensos ya que el grado de dilución del pigmento es más bajo.
 11. Para las mismas condiciones de potencias y velocidades de marcado, el ancho, la velocidad límite de marcado y el tono de las líneas obtenidas son influenciados tanto por el tipo de frita y la cantidad de pigmento empleados para elaborar el barniz como por el espesor del recubrimiento.
 12. Las líneas más anchas, profundas y de tonos más intensos se marcaron, en este orden, con los barnices plúmbicos, alcalinos y borácicos. Esto se debe a que las fritas plúmbica, alcalina y borácica son en este orden más fundentes, pero también a que en el mismo orden absorben en un mayor grado la radiación láser.
 13. Con el uso de barnices plúmbicos se consigue marcar a velocidades superiores a las que son posibles con la aplicación de los otros dos barnices empleados, siendo el barniz borácico el menos efectivo para lograr alguna ganancia en la velocidad límite de marcado para cada potencia.

14. Tanto el aumento en la cantidad del pigmento en el barniz, como el espesor de la capa depositada, conducen a que se marquen líneas más anchas, profundas y con tonos más intensos. Además, se obtiene una ganancia en las velocidades hasta las que es posible marcar. No obstante, el efecto producido por el aumento del espesor es más significativo que el efecto que causa el aumento de la proporción de pigmento en el barniz.

15. El tipo de pigmento utilizado en cada barniz influye sobre el ancho y la profundidad de las líneas marcadas. Esto se debe a que cada barniz absorbe la radiación láser en un mayor o menor grado. Sin embargo, también se debe considerar que los óxidos colorantes se comportan como fundentes muy activos, cuyo aporte depende de cada óxido en particular.

16. Los pigmentos azul, negro y verde presentan una buena respuesta a la radiación del láser de Nd:YAG ($\lambda=1064$ nm), lo cual posibilita la realización de patrones gráficos por esmaltado láser en estos colores. Es posible obtener diferentes tonos de estos colores variando los parámetros tecnológicos del láser y/o variando la composición y espesor de los barnices depositados. Con los pigmentos amarillo y rojo sólo se consigue marcar líneas con coloraciones tenues, debido a su baja absorción a la radiación del láser y/o a su descomposición durante el proceso.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

A-B-C-D

[**Adolfi**] T. Adolfi and S. Scarpino, “News for immediate release”.
<http://www.cerdecmark.com/News/CerMark-Patent-Final.html>

[**Alexander**] D. R. Alexander and M. S. Khlif, “Laser marking using organo-metallic films”. *Opt. Laser Eng.* **25**, 55-70 (1996).

[**Akhter**] R. Akhter, L. Li, R. E. Edwards and A.W. Gale, “Rapid laser surface enamelling by powder feeding technique”. *Appl. Surf. Sci.* **208-209**, 453-457 (2003).

[**Amorós**] J. L. Amorós, “Vidriados para pavimentos e revestimentos cerâmicos: Evolução e perspectivas. Parte II”. *Cerâmica Industrial.* **6**, 18-27 (2001).

[**Bradley**] L. Bradley, L. Li and F.H. Stott, “Flame-assisted laser surface treatment of refractory materials for crack-free densification”. *Mater. Sci. Eng. A* **278**, 204-212 (2000).

[**Brickmarkers**] Brick Markers USA, Inc (BMI), <http://www.brickmarkers.com/>

[**Bosnos**] C. Bosnos, N. Bruton and T. McKee, “Laser marking medical devices and packaging”. *MD & DI.* Feb, 86-93 (1998).

[**Caltech**] Raman spectra of minerals acquired at Caltech: California institute of technology, <http://minerals.gps.caltech.edu/files/raman/>

[**Cerlase**] Cerlase S.A.S., <http://www.cerlase.com/index.php?langue=en>

[**Chavarria**] J. Chavarria, *Esmaltes*, (Parramón Ediciones S.A., Barcelona 1998)

[**Christopher**] D. M. Christopher, B. X. Wang, “Similarity simulation for Marangoni convection around a vapour bubble during nucleation and growth”, *Int. J. Heat Mass Transfer*. **44**, 799-810 (2001).

[**Constant**] C. Constant & S. Ogden, *La paleta del ceramista*, (Editorial Gustavo Gili S.A, Barcelona 1997).

[**Costa**] A. R. da Costa, “Ultra-fast dehydration and reduction of iron oxides by infrared pulsed radiation”, *Scripta Mater*. **47**, 327-330 (2002).

[**Cooper**] E. Cooper, *Manual de barnices cerámicos*, (Ediciones Omega, S.A, Barcelona 1991).

[**Dahotre**] N. B. Dahotre, Editor **40**, 2913-2928 (1997).

Surface Engineering Series Volume 1. Laser in Surface Engineering, (ASM INTERNATIONAL, Ohio 1998), p.184.

[**Digitalfire**] Digitalfire Oxide Database, <http://www.digitalfire.com/oxide/fe2o3htm>

E-F-G-H

[**Estepa**] L. C. Estepa, G. F. De la Fuente, D. Beltrán y R. Ibañez, Modificación total o parcial de superficies cerámicas, sin variar sus características funcionales, mediante radiación láser., Patente ES 2 154 237 A1 (2001).

[**Faria**] D. L. A de Faria, S. V. Silva and M. T. de Oliveira “Raman microspectroscopy of some iron oxides and oxyhydroxides”, *J. Raman Spectrosc*. **28**, 873-878 (1997).

[**Fundraisingbrick**] Laser Light Technologies Inc., <http://www.fundraisingbrick.com/>

Referencias bibliográficas.

[**Gaillard**] J. M. Gaillard and A. Hory., Method and device for marking objets with sintered mineral powders, Pattend US2003012891(2003).

[**Gruhn**] H. Gruhn, R. Heidinger, M. Rhode, S. Rüdiger, J. Schneide and K. Gahr, “Process modelling of the laser induced surface modification of ceramics substrates for thermal and electrical lines in microsystems”, Mat. Res. Soc. Symp. **617**, J5.3.1-J5.3.6 (2000).

[**Hannan**] P. A. Hannan and O. Pozdin, Method and device for marking objets with sintered mineral powders., International application WO2004048055 (2002).

[**Harrison**] P. W. Harrison, High contrast surface marking using metal oxides., Pattend US6313436 B1(2001).

[**Hoadley**] A. F. Hoadley, M. Rappaz and M. Zimmermann, “Heat-flow simulation of laser remelting with experimental validation”, Metall. Mater. Trans. B. **22B**, 101-109 (1991).

[**Hory**] M. A. Hory, “La décoration par frittage laser”, L’Industrie Céramique & Verrière, **970**, 261-262 (2001).

I-J-K-L

[**Infm**] INFM Unità di Parma, Raman spectra of minerals collected at the physics department of the University of Parma, <http://www.fis.unipr.it/infm/infm.html>.

[**Lawrence_1**] J. Lawrence, L. Li and J.T. Spencer, “Diode laser modification of ceramic material surface properties for improved wettability and adhesion”, Appl. Surf. Sci. **138-139**, 388-393 (1999).

[**Lawrence_2**] J. Lawrence and L. Li, “The enamelling of concrete for improved performance characteristics by means of high diode laser interaction”, *J. Mater. Process. Techn.* **138**, 551-559 (2003).

[**Lawrence_3**] J. Lawrence, L. Li, R.E. Edwards and A.G. Gale, “The influence of process gas type on the enamel surface condition of a high power diode laser generated single-stage ceramic tile grout seal”, *Surf. Coat. Technol.* **160**, 7-13 (2002).

[**Lawrence_4**] J. Lawrence, A. A. Peligrad, E. Zhou, L. Li and D. Morton, “Prediction of melt depth in selected architectural materials during high-power diode laser treatment”, *Opt. Lasers Eng.* **35**, 51-62 (2001).

[**Lawrence_5**] J. Lawrence and L. Li, “A laser-based technique for the coating of mild steel with a vitreous enamel”, *Surf. Coat. Technol.* **140**, 238-243 (2001).

[**Lee**] S. Z. Lee and K.-H. Zum Gahr, “Surface treatment of Al₂O₃-Ceramics by CO₂-Lasers”, *Mat-wiss. U. Werkstofftech.* **23**, 117-123 (1992).

[**Lenhart**] A. Lenhart, F. Werkstofftechnik and F. H. Nürnberg, “Colored marking and lettering with the help of a fiber laser on the basis of the TherMark process”, http://www.thermark.de/Vortrag_LEF_e.pdf.

[**Li**] J. F. Li, L. Li and F. H. Stott, “Thermal stresses and their implication on cracking during laser melting of ceramic materials”. *Acta Mater.* **160**, 4385-4398 (2004).

[**Liem**] N. Q. Liem, G. Sagon, V. X. Quang, H. V. Tan and P. Colomban, “Raman study of the microstructure, composition and processing of ancient Vietnamese (proto) porcelains and celadons (13-16th centuries)”, *J. Raman Spectrosc.* **52**, 933-942 (2000).

[**Liec**] LIEC: Laboratorio interdisciplinar de electroquímica y cerámica, <http://www.liec.ufscar.br/ceramica/conheca/>.

[**Lusquiños**] F. Lusquiños, J. Pou, R. Soto and M. Pérez-Amor, “The drilling of slate tiles by a Nd:YAG laser”, *J. Laser Appl.* **9**, 211-214 (1997).

[**Lynggaard**] F. Lynggaard, *Tratado de cerámica*, (Ediciones Omega, Barcelona 1992).

M-N-O-P

[**Majumdar**] J. D. Majumdar and I. Manna, “Laser processing materials”, *Sādhanā* **28** (3-4), 495-562 (2003).

[**Matthes**] W. E. Matthes, *Keramische Glasuren, Vidriados cerámicos: Fundamentos, propiedades, recetas, métodos*. (Verlagsgesellschaft, 1985).

[**Maunit**] B. Maunit, A. Hachimi, P. Manuelli, P. J. Calba and J. F. Muller, “Formation of iron oxides clusters induced by resonant laser ablation/ionization”, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*. **156**, 173-187 (1996).

[**Meijer**] J. Meijer, “Laser beam machining (LBM), state of the art and new opportunities”, *J. Mater. Process Techn.* **149**, 2-17 (2004).

[**Mendes**] M. Mendes y R. Vilar, “Influence of the processing parameters on the formation and deposition of particles in UV pulsed laser ablation of Al₂O₃-TiC ceramics”, *Appl. Surf. Sci.* **217**, 149-162 (2003).

[**Midwestengraving**] Midwest Engraving, <http://www.midwestengraving.com/laser.htm>

[**Minami**] K. Minami, J. Lawrence, L. Li, R. Edwards and A.W. Gale, “Comparison of CO₂, Nd:YAG and high power diode lasers for the ablation of tile grout”, *Appl. Surf. Sci.* **186**, 256-263 (2002).

[**Migliore**] L. Migliore Editor, *Laser-material interactions. Laser kinetics Inc.* (Marcel Dekker Inc., New York 1996).

[**Möncke**] D. Möncke an D. Ehrt, “Irradiation induced defects in glasses resulting in the photoionization of polyvalent dopants”, *Opt. Mater.* **25**, 425-437 (2004).

[**Ottonello**] G. Ottonello, R. Moretti, L. Marini and M. Vetuschi Zuccolini, “Oxidation state of iron in silicate glasses and melts: a thermochemical model”, *Chem. Geol.* **174**, 157-179 (2001).

[**Pascual-Cosp**] J. Pascual-Cosp, A. J. Ramírez del Valle, J. García-Fortea and P. J. Sánchez-Soto, “Laser cutting of high-vitrified ceramic materials: development of a method using a Nd:YAG laser to avoid catastrophic breakdown”, *Mater. Lett.* **55**, 274-280 (2002).

[**Pei**] Y. T. Pei, J. H. Ouyang and T. C. Lei, “Laser cladding of ZrO₂-(Ni alloy) composite coating”, *Surf. Coat. Technol.* **81**, 131-135 (1996).

[**Peligrad_1**] A. A. Peligrad, E. Zhou, D. Morton and L. Li, “A melt depth prediction model for quality control of laser surface glazing of inhomogeneous materials”, *Opt. Laser Tech.* **33**, 7-13 (2001).

[**Peligrad_2**] A. A. Peligrad, E. Zhou, D. Morton and L. Li, “Dynamic model relating processing parameters and melt track width during laser marking of clay tiles”, *Opt. Laser Tech.* **34**, 115-123 (2002).

[**Peligrad_3**] A. A. Peligrad, E. Zhou, D. Morton and L. Li, “Transient temperature behaviour and dynamic process model in laser surface melting of clay tiles”, *Surf. Coat. Technol.* **150**, 15-23 (2002).

[**Pérez del Pino**] A. Pérez del Pino, “Coloración del titanio mediante el tratamiento superficial de oxidación con láser”. *Memoria de tesis*, Universitat de Barcelona (2003).

Q-R-S-T

[**Qian**] M. Qian, L. C. Lim, Z. D. Chen and W. L. Chen, “Parametric studies of laser cladding processes”, *J. Mater. Process. Techn.* **63**, 590-593 (1997).

Referencias bibliográficas.

[**Rao**] B.T. Rao, H. Kumar and A. K. Nath, “Processing of concretes with a high power CO₂ laser”, *Opt. Laser Tech.* **37**, 348-356 (2005).

[**Ready**] J. F. Ready and D. F. Farson editors, *Laser Institute of America. LIA Handbook of Laser Materials Processing*, (MPI, Orlando 2001).

[**Regueiro**] M. Regueiro, E. Sánchez, V. Sanz and E. Criado, “Industrial ceramics in Spain”, *Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidrio.* **39** (1), 5-30 (2000).

[**Rhodes**] D. Rhodes, *Arcilla y vidriado para el ceramista. Cerámica*, (Ediciones CEAC, Barcelona 1989).

[**Rieck**] A. S. Rieck, **40**, 2913-2928 (1997).

marking brick or others clay articles by vitrification or glassification of the surface. Patent GB2349609 (2000).

[**Rubahn**] H. G. Rubahn, *Laser applications in surface science and technology*, (John Wiley & Sons, New York 1999).

[**Satrape**] J. V. Satrape, “Interaction and collisions of bubbles in thermocapillary motion”, *Phys. Fluids A* **4**, 1883-1990 (1992).

[**Schneider**] S. J. Schneider editor, *Ceramics and Glasses. Engineered Material Handbook*, Vol. 4 (ASM INTERNATIONAL, Ohio 1991).

[**Schulz**] W. Schulz, V. Kostykin, H. Zefferer, D. Petring and R. Poprawe, “A free boundary problem related to laser beam fusion cutting: ODE approximation”, *Int. J. Heat Mass Transfer.* **40**, 2913-2928 (1997).

[**Spaintiles**] Spaintiles, Tile of Spain, “Proceso de fabricación de baldosas cerámicas”, <http://spaintiles.info/documentos/proceso.pdf>

[**Steen**] W. M. Steen, L. LI and J. T. Spencer, Glazing of bricks. Patent WO9535269 (1995).

[**Thermark**] Thermark Corp., <http://www.thermark.com/>

[**Triantafyllidis_1**] D. Triantafyllidis, L. Li and F.H. Stott, “Mechanisms of porosity formation along the solid/liquid interface during laser melting of ceramics”, *Appl. Surf. Sci.* **208-209**, 458-462 (2003).

[**Triantafyllidis_2**] D. Triantafyllidis, L. Li, and F.H. Stott, “Laser cladding of high performance ceramic sheets on low quality ceramic substrate”, *Appl. Surf. Sci.* **186**, 140-144 (2002).

[**Triantafyllidis_3**] D. Triantafyllidis, L. Li and F.H. Stott, “Surface properties of laser-treated ceramics materials”, *Thin solid films* **453-454**, 76-79 (2004).

[**Triantafyllidis_4**] D. Triantafyllidis, L. Li, and F.H. Stott, “Surface treatment of alumina-based ceramics using combined laser sources”, *Thin solid films* **453-454**, 80-83 (2004).

U-V-W-X-Y-Z

[**Von Allmen**] M Von Allmen, *Laser-beam interactions with materials. Springer series in materials science 2*, (Springer-Verlag, Berlin Heidelberg 1987).

[**Wang**] A. Wang, K. E. Kuebler and J. Freeman “Raman spectroscopic characterization of phyllosilicates”. L. 33 Lunar and Planetary Science Conference, Houston, March, 2002.

[**Wei**] H. Wei and R. S. Subramanian, “Migration of a pair of bubbles under the combined action of gravity and thermocapillarity”. *J. Colloid Interface Sci.* **172**, 395-406 (1995).

[**Wu**] X. Wu, B. Zhu, X. Zeng, X. Hu and K. Cui, “Critical state of laser cladding with power auto-feeding”, *Surf. Coat. Technol.* **79**, 200-204 (1996).

Referencias bibliográficas.

[**Zeren**] M. Zeren, “A comparative study of natural stone modification by laser”, Proc. Tech. **127**, 336-342 (2002).

[**Zhang**] H. Zhang, L. Wang y Q. Zhang, “Síntesis de pigmentos basados en el sistema $ZrO_2-SiO_2-V_2O_5$ mediante silicato de circonio”, Ciencia UANL **4**, 349-353 (2003).

[**Zuo**] J. Zuo, C. Xu, C. Wang and Z. Yushi, “Identification of the pigment in painted pottery from the Xishan site by Raman microscopy”, J. Raman Spectrosc. **30**, 1053-1055 (1999).

ANEXO A

RELACIÓN DE MUESTRAS.

En este anexo se presenta una lista de las muestras marcadas en los diferentes experimentos, incluyendo los parámetros y condiciones en las que se efectuó el marcado con láser. Por restricciones de ancho de columna, en las tablas se emplea la palabra “capas” para referirse a un de recubrimiento o barniz.

A.1. Muestras marcadas con líneas por vitrificación con láser.

Muestra	Capas	E_R [μm]	P [W]	V [mm/s]	Comentarios
LGRJ1	----	----	Dependiente de la intensidad de lámpara $I = 19 \text{ A}$	5-200	Capítulo 3. Estudio preliminar en modos CW y pulsado
LGRJ2	----	----	8, 28, 48, 68	5-200	Capítulo 3.
LGRS1					Temperatura ambiente
LGCR1					
LGRJ3	----	----	8, 28, 48, 68	5-200	Capítulo 3.
LGRS2					Pre calentadas a 350 °C
LGCR2					
LGCR4	Hematita	17-20	16, 25, 35, 46	20-1200	Capítulo 4. Temperatura ambiente
LGCR5	Hematita	17-20	16, 25, 35, 46	20-1200	Capítulo 4. Pre calentada a 170 °C

A.2. Muestras marcadas con áreas por vitrificación con láser.

Muestra	Capas	E_R [μm]	Paso [μm]	P [W]	V [mm/s]	Comentarios
AGRJ1	----	----	100	13, 31, 53, 68	10-1100	Capítulo 3.
AGRJ2	----	----	200			Temperatura ambiente
AGRJ3	----	----	300			
AGRJ4	----	----	100	13, 31, 53, 68	50-1200	Capítulo 3. Precalentada a 350 °C
AGCR1	Hematita	19		16, 25, 35, 46	200-1200	Capítulo 4. Precalentada a 170 °C

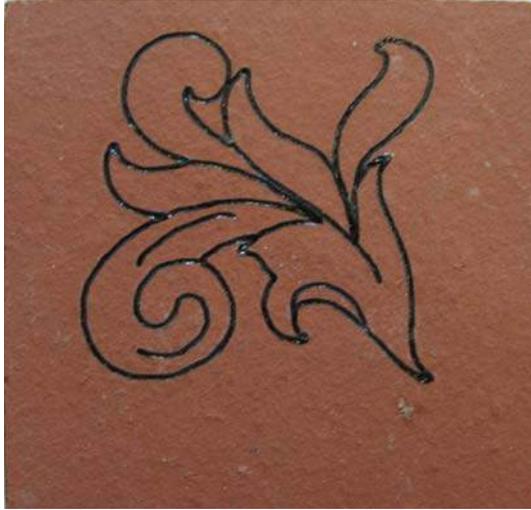
A.3. Muestras marcadas con líneas por esmaltado con láser.

Muestra	Capas	E_R [μm]	P [W]	V [mm/s]	Comentarios
LAVA5	Barniz VA5	6.00 12.0 19.0 25.0	12, 16, 20, 25, 30, 35	5-200	Capítulo 5. Efecto de la fritada y del espesor.
LAVP5	Barniz VP5	6.00 13.0 19.0 25.0	12, 16, 20, 25, 30, 35	5-200	Capítulo 5. Efecto de los parámetros láser, de la fritada, el espesor, y de la concentración de pigmento
LAVP10	Barniz VP10	13.0 25.0	12, 16, 20, 25, 30, 35	5-200	Capítulo 5. Efecto de la concentración de pigmento y repuesta del tipo de pigmento
LAVB5	Barniz VB5	13.0 25.0	12, 16, 20, 25, 30, 35	5-200	Capítulo 5. Efecto de la fritada y la concentración del pigmento
LAVB10	Barniz VB10	11.0 25.0	12, 16, 20, 25, 30, 35	5-200	Capítulo 5. Efecto de los parámetros y la concentración del pigmento
LANP10	Barniz NP10	13.0	12, 16, 20, 25, 30, 35	5-200	Capítulo 5.
LAAP10	Barniz AP10	13.0			Repuesta del tipo de pigmento
LARP10	Barniz RP10	13.0			
LAYP10	Barniz VP10	13.0			

ANEXO B

LOGOTIPOS Y FIGURAS MARCADOS EN BALDOSAS DE GRES POR VITRIFICACIÓN LÁSER CON Y SIN MATERIAL DE APORTE.

Este anexo contiene una colección de logotipos e imágenes marcados sobre baldosas de gres por vitrificación láser con y sin aporte de material. Al pie de cada imagen se indican los parámetros de marcado y espesor del recubrimiento aplicado, cuando es el caso, así como también el tiempo que tarda el proceso de marcado.



Logotipo:	Flor
Temperatura [°C]:	350
Potencia [W]:	70
Velocidad [mm/s]:	20
Tiempo de marcado [s]:	26



Logotipo:	Casa UB
Recubrimiento :	Hematita (Fe_2O_3)
Espesor [μm]:	12
Temperatura [$^\circ\text{C}$]:	350
Potencia [W]:	32
Velocidad [mm/s]:	60
Tiempo de marcado [s]:	77



Logotipo:	Gres Catalán
Recubrimiento :	80 %P/P frita plumbica + 20 % P/P pigmento negro.
Espesor [μm]:	14
Temperatura [$^{\circ}\text{C}$]:	350
Potencia [W]:	18
Velocidad [mm/s]:	140
Tiempo de marcado [s]:	14

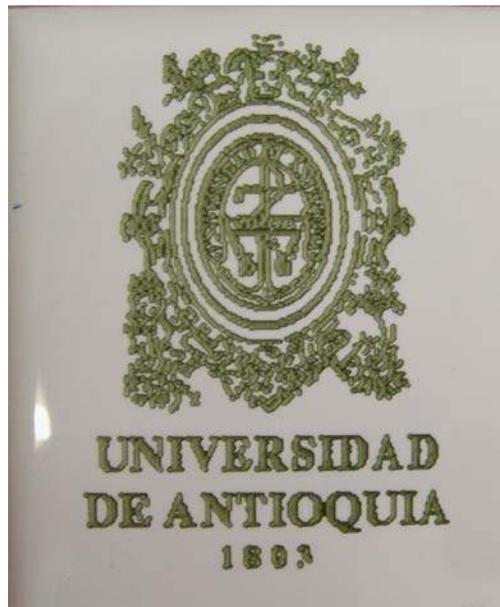
ANEXO C

LOGOTIPOS Y FIGURAS MARCADOS EN AZULEJOS MEDIANTE ESMALTADO CON LÁSER.

Este anexo contiene una colección de logotipos e imágenes marcados sobre azulejos mediante esmaltado con láser. Al pie de cada imagen se indican los parámetros de marcado, el barniz y espesor empleados para recubrir la pieza, así como también el tiempo que tarda el proceso de marcado.



Logotipo:	Universitat de Barcelona
Barniz:	70 %P/P frita plúmbica + 30 %P/P pigmento azul.
Espesor [μm]:	15
Potencia [W]:	14
Velocidad [mm/s]:	120
Tiempo de marcado [s]:	37



Logotipo:	Universidad de Antioquia
Barniz:	80 %P/P frita plúmbica + 20 %P/P pigmento verde.
Espesor [μm]:	13
Potencia [W]:	18
Velocidad [mm/s]:	180
Tiempo de marcado [s]:	16



Logotipo:	Club Atlético Nacional
Barniz:	80 %P/P frita plúmbica + 20 %P/P pigmento verde
Espesor [μm]:	13
Potencia [W]:	9
Velocidad [mm/s]:	160
Tiempo de marcado [s]:	25



Logotipo:	Continentes
Barniz:	85 %P/P fritada plúmbica + 10 %P/P pigmento azul + 5 %P/P pigmento verde
Espesor [μm]:	17
Potencia [W]:	14
Velocidad [mm/s]:	180
Tiempo de marcado [s]:	78



Logotipo:	Ruc Català, “especie en recuperación”
Barniz:	70 %P/P frita plúmbica + 30 %P/P pigmento negro
Espesor [μm]:	15
Potencia [W]:	14
Velocidad [mm/s]:	120
Tiempo de marcado [s]:	41
