Procesado Láser de Materiales Cerámicos:

Síntesis y modificación superficial

D. Juan B. Carda Castelló, Catedrático de Química Inorgánica de la Universitat Jaume I de Castelló, **D. Germán F. de la Fuente Leis**, Profesor de investigación del CSIC y **D^a Ruth Lahoz Espinosa**, Técnico Superior Especialista del CSIC, y pertenecientes ambos al Instituto de Materiales de Aragón, centro mixto del Consejo Superior de Investigaciones Científicas y de la Universidad de Zaragoza,

CERTIFICAN:

Que esta memoria de tesis doctoral elaborada por **D. José Miguel Pedra Tellols**, Licenciado en Química, titulada *“Procesado láser de materiales cerámicos: síntesis y modificación superficial”* contiene un trabajo original de investigación y que ha sido realizada bajo su dirección.

Para ello, en cumplimiento de la legislación vigente, autorizan su tramitación ante la Universitat Jaume I de Castelló para proceder, en su caso, a su posterior defensa.

Castelló de la Plana, 21 de septiembre de 2015

Juan B. Carda

Germán F. de la Fuente

Ruth Lahoz

RESUMEN

La tecnología láser es una técnica ampliamente utilizada en el procesamiento de materiales, especialmente en aquellos en los que se requieren la aplicación de tratamientos térmicos a altas temperaturas en áreas muy localizadas y con una gran precisión.

En la presente tesis doctoral se muestran algunos ejemplos de aplicación de la radiación láser a materiales cerámicos de diversa naturaleza con tipos diferentes de procesamiento.

Así, respecto a los tipos de procesamiento se han estudiado la fusión y la ablación:

- la fusión se ha utilizado para la obtención de pigmentos cerámicos, tanto convencionales como nuevos, a partir de sus componentes precursores básicos (óxidos) y en ausencia de otros aditivos o catalizadores. Asimismo, también se ha utilizado para la síntesis de capas continuas de recubrimientos de tipo composite, con composiciones M-Ti-Al-O y M-Zr-Al-O (donde M = Ca, Sr, Ba) sobre soportes de alúmina sinterizada.
- en cuanto a la ablación, se ha empleado para la mecanización de relieves sobre soportes cerámicos estándar típicos de la industria cerámica, como la pasta de porosa o el gres porcelánico. Se han estudiado tanto los productos finales como las partículas resultantes de la ablación, para determinar el rendimiento del proceso o la influencia de los diferentes parámetros en el proceso.

Para finalizar, se muestran los resultados obtenidos de la combinación de ambos tipos de procesamiento aplicados a la fabricación de productos cerámicos tradicionales, como son los azulejos y baldosas. En

este caso, se han ablacionado los soportes para conseguir los relieves deseados y, posteriormente, se ha aplicado el láser para conseguir la síntesis in situ de pigmentos directamente sobre el soporte cerámico, para realizar la decoración cromática del producto final.

Índice

1. Introducción.....	1
1.1. Una breve introducción histórica.	3
1.2. Características generales de los láseres.	8
1.3. Mecanismo de generación del haz láser.....	10
1.4. Clasificación de los láseres.	12
1.4.1. Parámetros del haz láser.	12
1.4.2. Medio activo.	13
1.4.2.1. Láseres de gas.	14
1.4.2.2. Láseres de estado sólido.	14
1.4.2.3. Láseres de colorante.	15
1.4.2.4. Láseres de semiconductor o diodo.....	16
1.4.2.5. Láseres de excímero.....	17
1.5. Propiedades de los materiales frente al láser.	18
1.5.1. Reflexión.	18
1.5.2. Absorción.....	19
1.5.3. Enfoque del haz láser.	20
1.5.4. Daño producido por la radiación.	21
1.6. Procesado de materiales por láser.	22
1.6.1. Interacción láser-materia.	22
1.6.2. Aplicaciones de los láseres.....	24
1.6.3. Fusión de materiales.	29
1.6.3.1. Síntesis de pigmentos cerámicos.....	31
1.6.3.2. Síntesis de recubrimientos cerámicos.....	32

1.6.4. Ablación de materiales cerámicos.....	34
2. Objetivos.	37
3. Experimental, resultados y discusión.	41
3.1. Materiales y equipamiento.....	43
3.1.1. Materias primas y precursores.....	43
3.1.2. Tipo de láseres utilizados.....	45
3.1.3. Técnicas de caracterización e instrumentos utilizados.....	47
3.1.3.1. Difracción de rayos X.....	47
3.1.3.2. Microscopia electrónica de barrido.....	49
3.1.3.3. Microscopia electrónica de transmisión.....	50
3.1.3.4. Microscopía óptica.	51
3.1.3.5. Espectrometría de Fluorescencia de rayos X.....	52
3.1.3.6. Análisis de distribución de tamaño de partícula mediante difracción láser.	53
3.1.3.7. Colorimetría.	54
3.1.3.8. Medición de la temperatura.....	55
3.2. Fusión de materiales cerámicos.....	56
3.2.1. Síntesis de pigmentos.	56
3.2.1.1. Sistema espinela MAl_2O_4	56
3.2.1.1.1. Muestra CoAl_2O_4	59
3.2.1.1.2. Muestra NiAl_2O_4	62
3.2.1.1.3. Muestra MnAl_2O_4	65

3.2.1.2. Sistema con estructura granate $Y_3Al_5O_{12}$.	70
3.2.1.3. Sistema Al_2O_3 - ZrO_2 - Cr_2O_3 .	74
3.2.1.4. Sistema Si-Zr-Fe-O.	78
3.2.1.5. Sistema Zr-Fe-O.	83
3.2.2. Síntesis de recubrimientos cerámicos.	91
3.2.2.1. Sistema $MTiO_3$ - Al_2O_3 .	91
3.2.2.1.1. Tratamiento térmico.	92
3.2.2.1.2. Resultados y discusión.	94
3.2.2.2. Sistema $MZrO_3$ - Al_2O_3 .	105
3.2.2.2.1. Tratamiento térmico.	106
3.2.2.2.2. Resultados y discusión.	106
3.3. Ablación de materiales cerámicos.	114
3.3.1. Tratamiento térmico.	115
3.3.2. Estudio de la ablación.	117
3.3.3. Estudio microestructural de la superficie.	122
3.3.4. Estudio del material eyectado.	136
3.3.4.1. Influencia del régimen de ablación.	139
3.3.4.1.1. Dependencia de la anchura de pulso.	139
3.3.4.1.2. Dependencia de la longitud de onda.	143
3.4. Aplicación industrial: decoración de productos cerámicos.	146
3.4.1. Obtención de relieves por ablación láser.	147
3.4.2.- Sinterización in situ de pigmentos.	153

4. Conclusiones	159
4.1. Fusión de materiales: pigmentos.....	161
4.2. Fusión de materiales: capas de titanatos y circonatos.....	162
4.3. Ablación de materiales cerámicos.	163
4.4. Decoración láser de productos cerámicos convencionales.....	164
4.5. Conclusiones generales.	165
5. Bibliografía.....	167
ANEXO I: Artículos publicados	179
In situ synthesis of composite $\text{MTiO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ coatings via laser zone melting, Solid State Sci. 9 (2007) 404-409.	181
Laser engraving of ceramic tiles, Int. J. Appl. Ceram. Tech. 8 (5) (2011) 1208-1217.....	189
ANEXO II: Lista de figuras y tablas	201
Lista de figuras.....	203
Lista de Tablas	207

1. Introducción

1.1. Una breve introducción histórica.

Según la Historia clásica, en el año 214 a.C., dentro del marco de las II Guerras Púnicas, el Imperio Romano inició una campaña para la conquista de la ciudad estado de Siracusa, la más importante de la isla de Sicilia, que en aquella época contaba con más de 450.000 habitantes.

Para ello, envió al general Marco Claudio Marcelo al mando de una flota compuesta por más de sesenta naves junto a Appio Claudio a la cabeza de cuatro legiones para realizar el ataque conjunto por tierra y mar.

A la vista de los acontecimientos, Hierón II, rey de Siracusa, encomendó un papel muy importante para la defensa de la ciudad a Arquímedes, ciudadano de Siracusa y el mayor científico (físico, matemático, ingeniero) de toda la época antigua [*Plutarco*].

Figura 1.1. Arquímedes de Siracusa

Nacido hacia el año 287 a.C., en su juventud viajó desde Siracusa hasta Alejandría para formarse como matemático con Conón de Samos, a la vez que Eratóstenes de Cirene (matemático, astrónomo y geógrafo

griego), con quien estudió y trabajó una duradera amistad. Posteriormente volvió a Siracusa, para desempeñar su labor científica al amparo de la protección del rey Hierón II [Heath].

En 214 a.C., contando con 73 años, Arquímedes había completado sus mayores logros técnicos y científicos, entre los que destacaron infinidad de trabajos sobre fluidos e hidrostática (con su famoso εὕρηκα), la invención del tornillo sinfín o de Arquímedes para la elevación de agua, la ley de la palanca, tratados matemáticos sobre las espirales, la cuadratura de la parábola, ensayos de geometría para calcular la relación entre volumen y superficie de una esfera y los correspondientes al cilindro que la contiene, o la medida del círculo, con el consiguiente hallazgo del número que a partir de entonces tendría un papel fundamental en el mundo de la ciencia, al que llamó π y cuyo valor estableció entre 22/7 y 223/71 (de 3,1428 a 3,1408), resultado que no fue mejorado hasta que Leibniz, unos 2000 años después, estableciera la serie

$$\pi = 4 - \frac{4}{3} + \frac{4}{5} - \frac{4}{7} + \dots$$

La función de Arquímedes en la defensa de Siracusa estribó, en su mayor parte en el diseño de ingenios bélicos que permitieran rechazar los ataques del ejército romano, ya fueran desde el mar o por tierra [Asimov]. Para ello, se le atribuyen diferentes artilugios destinados a tal función, entre los que se pueden destacar: la “garra de Arquímedes”, una palanca accionada mediante poleas atadas a bueyes y dotada de un gancho o pinza en el extremo para aprisionar la proa de las embarcaciones enemigas y, después de elevarlas literalmente de la superficie del mar, dejarlas caer súbitamente provocando así su naufragio; palancas y poleas utilizadas a modo de grúa para sobrepasar la altura de las murallas de la ciudad y dejar caer sobre los atacantes

rocas de gran tamaño; baterías de catapultas de diferente alcance con las que se cubría un gran rango de distancias, haciendo que tanto las naves como los ejércitos de tierra tuvieran que dejar un espacio importante para considerarse a salvo de las mismas.

No obstante, la más célebre arma asociada a la defensa de Siracusa no contaba con poleas o palancas, sino con espejos; los llamados “espejos ustorios” fueron un conjunto de espejos utilizados para concentrar y dirigir los rayos del Sol contra las naves romanas dispuestas a cierta distancia sobre el mar y con ello, incendiarlas a distancia (fig. 1.2).

¿Leyenda o pura físico-química?

Algunos escritos afirman que la luz del Sol fue dirigida hacia las velas de los barcos de asalto romanos hasta que se incendiaron, propagándose el fuego a todo el navío. Esta versión no parece del todo creíble, ya que los cuatrirremes, cuando estaban en posición de ataque, se disponían con las velas plegadas, para que no interfirieran en las rápidas maniobras de ataque y evasión ejecutadas mediante los remos, y con las velas desplegadas deberían encontrarse a una gran distancia como para que el rayo se encontrara dirigido sobre la misma zona de la tela el suficiente tiempo para iniciar el fuego.

Otras fuentes se decantan por la posibilidad de que el rayo fuera dirigido hacia el casco de madera de los barcos fondeados y relativamente inmóviles.

En tiempos más actuales se han realizado experimentos para reproducir este hecho y poder demostrar o descartar que Arquímedes hubiera podido utilizar un arma de esta naturaleza contra la marina romana [MIT]. Los resultados, aunque no del todo concluyentes, demostraron que, en condiciones adecuadas, sí que pudo ser cierto el

ataque incendiario a los barcos de guerra del Imperio Romano.

Figura 1.2. Espejos ustorios

Todos estos ingenios mecánicos contribuyeron a que Siracusa resistiera incólume el asedio durante más de tres años, ya que los romanos sólo pudieron tomar la ciudad gracias a la traición de un ciudadano de Siracusa, que les dejó una puerta abierta. Lamentablemente, Arquímedes ya no se encontraba ofreciendo sus conocimientos en bien de la ciudad, puesto que ocho meses antes, en una incursión romana a los terrenos adyacentes a la ciudadela, fue asesinado por recriminar a un soldado romano que estuviera pisoteando las figuras que él mismo había trazado en el suelo como parte de alguno de sus trabajos matemáticos.

Tanta fue la fama que adquirió Arquímedes en su tiempo como científico y sabio que el cónsul Marcelo, al conocer la noticia de su muerte, lamentó profundamente la pérdida y le ofreció como último honor un funeral de estado.

Arquímedes fue un sabio diferente a todos los de su época, ya que a todos sus conocimientos teóricos les añadió una componente práctica o experimental desconocida hasta entonces, encontrando su aplicación al mundo físico cotidiano en el que vivía y no sólo al de las ideas.

¿Tiene esta historia relación con el tema que nos ocupa, el procesado láser de materiales cerámicos, o se debe simplemente al puro interés en una materia como la “Historia de la Ciencia”? Pues ambas cosas. Además de hacer un modesto homenaje a uno de los hombres de ciencia más importantes de todos los tiempos, cuyos descubrimientos han cimentado gran parte de los conocimientos actuales, de la geometría pura a la ingeniería (mecánica o de fluidos), de la cuántica a la astronomía, el desarrollo de un sistema como los espejos ustorios es, con probabilidad, realidad o leyenda, uno de los primeros ejemplos (si no el primero) de la utilización, manipulación y focalización de una radiación electromagnética para la generación de cambios físico-químicos en la materia; en particular, el empleo de la luz para, como primer proceso, calentar la madera hasta unos 300° C, punto en el que empieza el segundo proceso, que sería la reacción de combustión de la madera con el oxígeno.

Tuvieron que pasar más de 2100 años para que se vislumbrara la posibilidad de manipular la radiación electromagnética de forma que se pudiera amplificar, dirigir y enfocar para finalidades técnicas o científicas.

Corría el año 1960 cuando Theodore Maiman, del Hughes Research Institute, montó el primer dispositivo láser utilizando un cristal de rubí como medio activo y una lámpara de flash como fuente de luz, basándose en el proceso descrito por Townes y Schawlow en un artículo de 1958 [Schawlow] donde se aplicaba el Máser a la radiación con frecuencias en el rango óptico (con longitudes de onda menores que las microondas).

Posteriormente en 1961, Javan, Bennett y Harriott construirían el primer láser de gas en los Laboratorios Bell, usando una mezcla de He y Ne, mientras que simultáneamente y en los mismos laboratorios Johnson y Nassau mostraron el primer láser de Nd:YAG, uno de los más versátiles y confiables hasta la fecha.

A partir de aquí, aparecieron el láser de semiconductor (Hall, 1962) y el de gas con CO₂ como medio activo (Patel, 1963), este último considerado como uno de los láseres más eficientes y potentes disponibles en la actualidad. A continuación, y hasta día de hoy, infinidad de materiales se han estudiado y ensayado como posibles medios activos, así como innumerables mejoras en el resto de dispositivos y materiales utilizados, hasta llegar al gran abanico de posibilidades que hoy en día están disponibles dentro del campo de la tecnología láser.

1.2. Características generales de los láseres

Un láser es un dispositivo que amplifica la luz y produce un haz de alta intensidad y elevada direccionalidad, y que presenta un ancho de longitud de onda muy estrecho, es decir, es una radiación espectralmente pura.

El acrónimo LASER significa Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation, de manera que se podría describir de forma simple como la amplificación de una señal lumínica (o lo que es lo mismo, una radiación electromagnética) originada por otras fuentes. El proceso de amplificación está basado en dos efectos, la emisión estimulada, dependiente de la termodinámica del equilibrio de un material concreto, y la retroalimentación óptica, obtenida mediante un juego de espejos.

Así, la estructura más simple y común para un equipo láser consta

de una fuente de alimentación o iluminante, una cámara con el medio activo, llamada también cavidad óptica, donde se produce la emisión estimulada y un conjunto de espejos situados en cada extremo de la cámara para introducir de nuevo la radiación de vuelta al medio activo y continuar de esa forma aumentando la intensidad de la luz generada.

Figura 1.3. Esquema de un dispositivo láser.

En definitiva, un láser es un instrumento que toma luz que puede estar o no emitida en múltiples direcciones y la concentra para que sea emitida en una sola dirección. Además, incrementa su intensidad gracias al sucesivo paso de ésta a través del medio activo. Las propiedades finales más importantes de esta radiación son:

- estrecha distribución de frecuencias
- elevada intensidad
- alto grado de colimación
- corta duración de pulso

Las dimensiones del haz pueden ser muy variadas, presentando diámetros de punto focal o spot desde el orden de los micrómetros hasta los metros, con potencias que pueden ir de 10^{-9} a 10^{20} W y longitudes de onda comprendidas entre las microondas y los rayos X de baja intensidad. Pueden proporcionar energías de pulso de hasta 10^4 J y

tiempos de pulso tan cortos como $5 \cdot 10^{-15}$ s.

Figura 1.4. Longitudes de onda de los láseres

1.3. Mecanismo de generación del haz láser

Para que se produzca la amplificación de la luz el medio activo contenido en la cavidad óptica debe ser excitado mediante un iluminante o fuente de alimentación que aporte la energía inicial en forma de radiación electromagnética. Estos iluminantes pueden ser lámparas de descarga u otros láseres.

En primer lugar se excitan las moléculas del medio activo a un estado de excitación superior, hasta que se produce la inversión de la población (fig. 1.5), donde la mayor parte de los átomos o moléculas se encuentran en un estado excitado, totalmente diferente a la situación inicial en la que tenemos una población de equilibrio o de mínima energía.

Por tanto, el medio activo debe presentar al menos un estado excitado (metaestable) donde los electrones puedan alojarse

temporalmente para que se produzca la inversión de población. Cabe tener en cuenta que, aunque el fenómeno láser por definición puede producirse con materiales que presenten solamente dos niveles electrónicos, el de mínima energía o estable y el excitado o metaestable, la mayoría de materiales empleados como medio activo cuentan con bastantes más niveles.

Figura 1.5. Mecanismo de producción de la radiación láser (I): excitación.

Los fotones emitidos (fig. 1.6) a su vez estimulan a otros átomos o moléculas a emitir al estar confinados en la cavidad óptica (proceso de retroalimentación o feedback) produciéndose así una cascada de radiación.

Figura 1.6. Mecanismo de producción de la radiación láser (II): emisión.

Las características de esta radiación son, básicamente:

a) la luz emitida es coherente; las fases coinciden, por lo que se produce una interferencia constructiva entre las ondas generadas.

b) es monocromática, ya que consta de un rango de longitudes de onda estrecho (ancho de banda).

c) aunque el dispositivo láser no genere mucha potencia de salida, la radiación es intensa, ya que se expresa como potencia por unidad de área ($W \cdot cm^{-2}$). Así, a menor sección del haz (lo que equivale a un haz bien enfocado) se pueden obtener elevados valores para lo que denominaremos densidad de potencia o irradiancia.

d) el haz presenta una gran direccionalidad, es decir, no se dispersa en múltiples direcciones como la luz procedente de otras fuentes como bombillas, estrellas, etc.

1.4. Clasificación de los láseres

Los láseres se pueden clasificar de diversas formas, atendiendo a diferentes parámetros como el medio activo generador de la radiación final, las características espacio-temporales de la luz producida o el diseño del resonador.

Asimismo, el comportamiento de la radiación generada se determina por propiedades como la coherencia espacio-temporal, el modo de operación (continuo o pulsado), la pureza espectral o la polarización.

1.4.1. Parámetros del haz láser

Entre estos parámetros se encuentran la potencia de salida del haz, la energía del pulso (en el caso del modo en régimen pulsado), parámetros espaciales como el tamaño y la forma del haz obtenido y la

coherencia espacial, que es uno de los parámetros más importantes en el uso del láser para el procesamiento de materiales.

En dicho campo, características del haz como la posibilidad de enfocar la luz en un punto relativamente pequeño (llamado generalmente spot) es muy importante. Los láseres proporcionan un haz de luz coherente en el espacio, lo que da lugar a un frente de onda homogéneo, al contrario que las fuentes de luz naturales como el Sol, cuya radiación es espacialmente incoherente, presentando frentes de onda que varían rápidamente en el espacio; este hecho hace que sea posible enfocar la luz proveniente de un láser en spots más pequeños que los generados a partir de luz no coherente, obteniéndose así mayores valores de irradiancia ($\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$) y permitiendo por tanto suministrar mayores energías para su aplicación al procesamiento de materiales.

Otra característica importante es el modo de operación del láser en el tiempo, es decir, si genera una radiación continua en el tiempo (operación en modo continuo) o ésta está formada por pulsos discontinuos de duración determinada (modo pulsado), que pueden pasar de unos milisegundos a pocos femtosegundos.

Finalmente, también son muy importantes las propiedades espectrales de la radiación obtenida. Las longitudes de onda vienen determinadas generalmente por el medio activo utilizado por el dispositivo. Los láseres de gas suelen operar en una o más longitudes de onda correspondientes a estrechas líneas de emisión de pocos GHz, mientras que los láseres de estado sólido o líquido presentan rangos de operación más anchos, que pueden llegar hasta 1000 GHz.

1.4.2. Medio activo

Hasta la actualidad se han utilizado numerosos materiales y

sustancias como medio activo para producir la amplificación de la luz. En general, prácticamente todos los láseres se pueden agrupar en cinco grandes grupos, atendiendo al tipo de estado físico que presenta el medio activo; por ello, tenemos los láseres de gas, de estado sólido, de colorante, de semiconductor o diodo y de excímero.

1.4.2.1. Láseres de gas

Dentro de este grupo encontramos láseres que utilizan como medio activo H_2O , CO , HCN , mezclas de gases nobles como el de He-Ne, gases ionizados como He-Cd o Ar, vapor de metales neutros como Cu y Au o compuestos orgánicos sometidos a fotodescomposición (CH_3I).

De los láseres de gas, el más eficiente y potente es sin duda el de CO_2 , ya sea puro o diluido en N_2 . Este tipo de láser es utilizado tanto para la aplicación de la radiación que genera al procesado de materiales como para ser utilizada como fuente de excitación para bombear otros medios activos como NH_3 o CH_3OH .

1.4.2.2. Láseres de estado sólido

En primer lugar hay que comentar que, aunque los semiconductores también son sólidos, no se suelen considerar en este grupo de láseres debido a grandes diferencias en sus características físicas y tecnológicas.

La mayoría de láseres de estado sólido utilizan cristales como medio activo, en particular cristales y vidrios dopados con iones de elementos pertenecientes a las tierras raras. Los principales (aunque no los únicos) son los láseres de Nd como el Nd:YAG ($\text{Nd}^{3+}:\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) y el Nd:vidrio.

El Nd:YAG es capaz de trabajar tanto en modo continuo como pulsado, pudiendo obtener en el primer caso potencias de salida de más

de 1 kW o frecuencias de pulso desde pocos kHz hasta 10^3 GHz en el segundo. La longitud de onda de la radiación obtenida es de 1064 nm, aunque con el uso de dispositivos dobladores se pueden obtener los armónicos, con longitudes de onda de 532, 355 y 266 nm.

Otros láseres de estado sólido con cristales de granate de itrio y aluminio dopados con tierras raras son los de Er^{3+} , Ho^{3+} , Tm^{3+} y Yb^{3+} , los cuales proporcionan radiaciones de longitud de onda comprendidas entre 1 y 3 μm .

Como elementos dopantes también se pueden encontrar metales de transición, principalmente Cr^{3+} , Cr^{4+} , Ti^{3+} , Ni^{2+} y Co^{2+} . Como ejemplo importante, el cromo (Cr^{3+}) es el ion activo en el conocido caso del láser de rubí ($\text{Cr}:\text{Al}_2\text{O}_3$), el primer sistema láser desarrollado. Los sistemas que cuentan con metales de transición como especies dopantes son muy sensibles a la estructura cristalina huésped, de manera que pueden ser sintonizables, permitiendo así obtener radiaciones de diferentes longitudes de onda.

1.4.2.3. Láseres de colorante

Hay algunos colorantes orgánicos que pueden presentar bandas de fluorescencia cuando son iluminados por fuentes como lámparas u otros tipos de láser, por lo que pueden ser utilizados también como medio activo.

Si constan de un único colorante la radiación emitida puede ser sintonizable en un rango aproximado de hasta 40 nm, aunque si se utiliza una batería de varios colorantes dentro de la cavidad óptica, este rango puede aumentar de 400 nm hasta 1 μm .

La radiación emitida suele presentar anchas líneas de emisión, aunque estas se pueden reducir con la utilización de redes de difracción colocadas en alguna de las lentes de la cavidad óptica. Estos láseres

emiten un haz láser continuo, aunque se puede pasar a modo pulsado obteniendo pulsos del orden de los 10 fs de duración.

1.4.2.4. Láseres de semiconductor o diodo

Un cristal presenta bandas de niveles energéticos permitidos separados por saltos o brechas de energía (gaps) prohibidos. En un semiconductor, las transiciones ópticas se producen saltando estos gaps, de manera que utilizando modernas técnicas de crecimiento cristalino se pueden diseñar sistemas en los que estos gaps permitan la emisión de radiación láser a casi cualquier longitud de onda, desde el ultravioleta hasta el infrarrojo lejano.

El tipo más importante de láser semiconductor es el de diodo, producido mediante la unión de semiconductores p-n: cuando se aplica una diferencia de potencial, los electrones pasan de la zona n a la zona de agotamiento de la unión y simultáneamente se inyectan huecos de la zona p. Cuando los electrones y los huecos se combinan, emiten radiación de una frecuencia similar a la energía del gap. La inversión de la población y la amplificación de la luz se producen cuando la densidad de inyección de corriente es suficientemente elevada.

Como ejemplo de láseres de diodo tenemos los de AlGaAs y InGaAs, que a temperatura ambiente pueden proporcionar unas potencias de salida de varios vatios con longitudes de onda comprendidas en el rango 0,8-1,0 μm . Además, montajes lineales de diodos en batería han llegado a alcanzar más de 50 W, con unas eficiencias de conversión de hasta el 50%. Estos láseres también pueden operar tanto en pulsado como en continuo.

Otro tipo de láseres de diodo son los basados en sales de plomo (PbSnTe, PbSSe), aunque estos no se pueden emplear a temperatura ambiente, ya que necesitan trabajar en condiciones criogénicas. La

característica que los hace interesantes es que la separación del gap depende de la temperatura, pudiendo modular así la longitud de onda de la radiación de salida simplemente variando bajo control la temperatura de operación. Este tipo particular de láseres son los utilizados en espectroscopia infrarroja de alta resolución, en el rango de longitudes de onda de 5 a 20 μm , así como para actuar como fuentes de alimentación o bombeo para otros láseres, en especial en los de estado sólido.

1.4.2.5. Láseres de excímero

Son láseres pulsados cuya principal característica es que como medio activo incorporan moléculas de corta vida media y aprovechan las transiciones electrónicas producidas por éstas.

Generalmente constan de un gas combinación de un átomo de gas noble (como Ar, Kr o Xe) con un átomo de halógeno (F, Cl o I).

El nombre de excímero corresponde al acrónimo en inglés 'excimer', de 'excited dimer' o dímero excitado. Esto es porque la molécula de dímero sólo existe en forma excitada debido a que el nivel electrónico fundamental presenta una vida media extremadamente corta por las grandes fuerzas de repulsión generadas entre los dos átomos.

Estos láseres emiten usualmente en la región espectral del ultravioleta, aunque algunos pueden llegar a emitir también en el rango del visible.

Los principales ejemplos de láseres de gas excímero son el de XeF (353 nm), XeCl (308 nm), KrF (248 nm), ArF (193 nm) y F₂ (153 nm).

Los pulsos generados suelen tener un ancho de 10 a 50 ns y una energía de pulso que van de 0,1 a 1 J, y se pueden operar a frecuencias de hasta varios centenares de Hz. Estos dispositivos presentan una elevada monocromaticidad o pureza espectral, ya que se pueden

obtener anchuras de banda de emisión tan pequeñas como 0,003 nm, lo que los hace muy interesantes en el campo de la microlitografía.

Estos láseres suelen precisar la regeneración continua del medio activo, ya que la alta reactividad de las especies halogenadas produce gran cantidad de compuestos no deseados, los cuáles no son activos ópticamente e interfieren en la generación de la radiación láser, haciéndose necesaria la extracción de estos gases contaminados y la sustitución por gas puro.

1.5. Propiedades de los materiales frente al láser

En la aplicación de la radiación láser al procesamiento de materiales los resultados finales no sólo dependen del dispositivo láser, sino también de las características que presenten los materiales a tratar.

La capacidad de dichos materiales para absorber la energía láser es muy importante y entre todas las características que se pueden considerar en el procesamiento de materiales, se pueden destacar la reflexión y la absorción respecto a propiedades intrínsecas de los materiales tratados, y la capacidad para enfocar correctamente el haz y el umbral de daño que presenten los materiales constituyentes de los dispositivos respecto a las características del láser empleado.

1.5.1. Reflexión

Este parámetro afecta de manera importante a las posibilidades de procesamiento que puede presentar un material dado, y se puede evaluar mediante el parámetro denominado reflectancia.

La reflectancia, que es un valor adimensional comprendido entre 0 y 1 obtenido a partir del cociente entre la intensidad de la radiación reflejada y la intensidad de la radiación incidente (0 significa la ausencia de reflexión; el valor 1 corresponde a la reflexión total), no es un valor único para un determinado material, sino que varía con la longitud de

onda de la radiación incidente. Así por ejemplo, un metal como el tungsteno presenta una reflectancia relativamente baja de 0,15 a una longitud de onda de $0,251\ \mu\text{m}$ (en la región UV), mientras que este valor aumenta hasta el 0,984 (prácticamente la reflexión total) si la radiación incidente tiene una longitud de onda de $9,0\ \mu\text{m}$, ya en el IR medio.

Estos valores de reflectancia también dependen en gran medida de otros parámetros, entre los que se encuentran el acabado o rugosidad superficial, la composición exacta o el grado de oxidación del material.

En el caso de materiales con una gran reflectancia, buena parte de la luz incidente se pierde, por lo que apenas afecta a la superficie, minimizando la eficiencia del procesado.

El comportamiento de los diferentes materiales respecto a la variación de la reflectancia con la longitud de onda no es sistemático. En metales, por ejemplo, la reflectancia está afectada de manera importante por la conductividad eléctrica, mientras que en materiales no metálicos el comportamiento es más heterogéneo, por lo que resulta más complicado de predecir.

Por todo ello, a la hora de procesar materiales con láser, el fenómeno de reflexión debe tenerse en cuenta a la hora de escoger un láser u otro para realizar un tratamiento concreto, considerando el tipo de tratamiento a realizar, los materiales a tratar y los medios técnicos disponibles.

1.5.2. Absorción

Cuando se irradia una superficie, la luz incidente es absorbida por las capas más externas del material, disminuyendo de forma exponencial a medida que aumenta la profundidad, siguiendo la ecuación

$$I(x) = I_0 \cdot \exp(-ax)$$

donde I_0 es la intensidad incidente, $I(x)$ es la intensidad que alcanza una profundidad x desde la superficie y al coeficiente de absorción.

Figura 1.7. Variación de la intensidad con la profundidad

La luz es absorbida (al menos un 63% de la radiación incidente) hasta una profundidad de $1/a$, desde donde, dependiendo del material, la energía puede ser transportada mediante conducción térmica en mayor o menor medida, dando lugar a otros fenómenos.

En los metales la profundidad a la que alcanza la radiación es relativamente pequeña, mientras que en materiales no metálicos el coeficiente de absorción puede variar de manera drástica con la longitud de onda de la radiación incidente.

1.5.3. Enfoque del haz láser

La capacidad para obtener un enfoque con un diámetro lo más reducido posible es un factor que puede determinar qué condiciones de procesado se pueden alcanzar. Obviamente, debido a la difracción originada por el sistema óptico, el tamaño del spot no puede ser

infinitesimal, sino que dependiendo del sistema dado va a tener un valor mínimo.

Este valor va a determinar en parte la irradiancia o densidad superficial de potencia que puede suministrar un dispositivo láser, ya que este valor se obtiene de la siguiente ecuación

$$Irradiancia = \frac{P}{S}$$

donde P es la potencia de salida suministrada por el láser (en W) y S el área del punto focal o spot expresada en cm², de manera que las unidades de la irradiancia son W·cm⁻².

Elevados valores de irradiancia llevan consigo la posibilidad de efectuar tratamientos más energéticos sobre los materiales a procesar.

1.5.4. Daño producido por la radiación

Como consecuencia intrínseca del tipo de dispositivo, los componentes de los láseres son susceptibles de ser atacados o dañados por la misma radiación láser. Así, los dispositivos de mayor potencia y valores de irradiancia más elevados (láseres pulsados de pulso corto) tienen tendencia a presentar un mayor número de averías debidas al fallo catastrófico de los materiales que los componen que los de pulso más largo, y estos mayor que los láseres de baja potencia o continuos.

Por ello, los cristales, espejos y otros componentes expuestos a la radiación muestran degradación en mayor o menor medida, dependiendo de la magnitud de la irradiancia recibida.

La luz láser de alta potencia puede producir daños en materiales transparentes a la luz a bajas intensidades, y estos daños aparecen a partir de un valor mínimo de irradiancia o umbral. Por debajo de éste, los materiales se comportan aparentemente sin alteraciones, mientras que si se excede de dicho valor se produce el fallo catastrófico de los

componentes.

Debido a todo esto, se deben tener muy en cuenta las condiciones de potencia y pulso demandadas a los equipos utilizados, ya que tanto el rendimiento como la vida útil de los mismos depende en gran medida no sólo de la calidad de los materiales, sino de las condiciones de uso en que se hayan utilizado.

Algunos de los parámetros que mayor incidencia tienen en el daño producido por la radiación son la longitud de onda (a menor longitud mayor daño), la rugosidad de las superficies en las que hace incidencia el haz (el daño aumenta con la rugosidad) o la longitud del pulso, cuyo efecto aumenta al igual que con la longitud de onda, cuanto menor es el pulso (mayor irradiancia) mayor es el daño generado y menor el umbral de daño que presentará el material.

1.6. Procesado de materiales por láser

1.6.1. Interacción láser-materia

La interacción entre la radiación láser y la materia para realizar el procesamiento de materiales va a depender, como es de esperar, de ciertas características de los materiales a procesar y del láser utilizado para realizar dicho tratamiento.

Entre las correspondientes a los materiales, se encuentran las propiedades ópticas y las térmicas. De las primeras, las más importantes serían la reflectancia del material (o su inversa, llamada transmitancia) que sería la relación entre la intensidad de radiación reflejada por dicho material y la intensidad incidente

$$R = \frac{I_R}{I_0}$$

y la profundidad de penetración de la radiación en el material (W), que depende de la longitud de onda de la radiación incidente (λ) y de la

constante de atenuación (también llamada coeficiente de extinción, k) que es una medida de la propiedad de la luz de disminuir su intensidad cuando pasa a través de un medio ópticamente denso, de la forma

$$W = \frac{\lambda}{4\pi k}$$

De las segundas, las propiedades térmicas, se pueden destacar la capacidad calorífica específica del material (cantidad de calor necesario para incrementar en un grado Kelvin la temperatura de un gramo de sustancia), la conductividad térmica (capacidad en una sustancia de que se propague o transfiera el calor a lo largo y ancho del material) y la difusividad térmica (velocidad de cambio y flujo de temperaturas en el seno de un material hasta que alcanza el equilibrio térmico).

Figura 1.8. Variación de la temperatura con la profundidad

La variación de la temperatura en los materiales irradiados con la profundidad puede seguir alguna de las curvas indicadas por líneas discontinuas de la figura 1.8, dependiendo de la capacidad del material

para transmitir el calor.

Respecto a las características del haz láser incidente, algunas de las cuales ya han sido comentadas en páginas anteriores, encontramos la monocromaticidad (longitud de onda lo más estrecha posible), la coherencia (tanto espacial como temporal), la radiancia (potencia por unidad de área y por ángulo sólido y dividida por el cuadrado de la longitud de onda), la divergencia del haz (variación de la anchura del haz con la distancia a la fuente emisora), la posibilidad de obtener un reducido punto focal o spot (cuanto más pequeño sea mayor será el valor de irradiancia), la profundidad de foco (rango espacial en el que la intensidad del haz es la misma), la absorción de la radiación por el material a tratar (que es función de la longitud de onda del haz láser y que, en general, suele ser mayor cuando más corta es λ) y la irradiancia (que, como ya se ha dicho, es una medida de la densidad de potencia sobre el material tratado, expresada en $\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$).

Para mayores detalles, tanto sobre tecnología láser como de procesado láser de materiales, se pueden consultar las siguientes referencias [*Duley; Steen; Ready, 1997; Silfvast; Träger; Xinju*].

1.6.2. Aplicaciones de los láseres

El uso de la tecnología láser en el procesado de materiales se ha extendido enormemente en los últimos 25 años debido fundamentalmente a dos factores: por una parte, a las mejoras técnicas en el diseño y fabricación de láseres, lo que ha generado una enorme cantidad de configuraciones y equipos diferentes; por otra, a la ventaja intrínseca que ofrece la mayoría de los equipos, es decir, la posibilidad de operar en un mismo instrumento con diferentes condiciones o parámetros.

Así, en la figura 1.9 se pueden ver diferentes tipos de proceso

generados por un haz láser dependiendo de los valores de irradiancia respecto del ancho de pulso de la radiación.

Figura 1.9. Proceso generado en función de la Irradiancia respecto al ancho de pulso utilizado.

A valores de irradiancia menores se encuentran procesos prácticamente inocuos cuando se aplican anchos de pulso muy reducidos, pero a medida que el ancho de pulso aumenta, va aumentando el grado del procesamiento térmico, desde sólo puntual y superficial, es decir, muy localizada, hasta llegar a afectar a grandes zonas del material y a gran profundidad.

Si nos encontramos en valores de densidad de potencia mayores, los procesos producidos son más agresivos para los materiales. En esta zona se pasa de la ablación superficial cuando el ancho de pulso es menor, al perforado al aumentarlo en dos o tres órdenes de magnitud, hasta llegar al corte de materiales, que se produce cuando la irradiancia presenta valores altos y el ancho de pulso es mayor de 10^{-3} s.

Finalmente, cuando la irradiancia es máxima (con valores por encima de $5 \cdot 10^7 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$) la energía es tan elevada que se genera plasma en la interacción entre el material y la radiación láser.

A la vista de la gran variedad de procesos a los que se pueden someter los materiales gracias a la radiación láser, no sorprende que en los últimos tiempos estén aumentando los campos en los que se aplica el procesado láser.

Figura 1.10. Resumen del tipo de procesamiento de materiales por láser en función del producto de los parámetros del haz respecto de la potencia
(Fuente: Fraunhofer ILT, Aachen, Alemania)

En la figura 1.10 se pueden encontrar algunas de estas aplicaciones industriales expresadas en función del producto de los parámetros del

haz frente a la potencia aplicada. Cabe comentar que estas aplicaciones pertenecen campos como el procesamiento de metales, de plásticos o el sector textil, donde los láseres están siendo utilizados con resultados totalmente satisfactorios desde hace décadas.

De todos estos procesos, hasta el momento el marcado es el único que ha sido implementado de forma relativamente extendida en el sector industrial cerámico, utilizado desde hace algunos años en las empresas de cerámica sanitaria para la deposición de pigmentos ya sintetizados sobre superficies cerámicas (esmaltadas o no).

En la figura 1.11 se muestra de manera más esquemática y cualitativa la evolución de los procesos presentes en función de los diferentes parámetros de la radiación.

Figura 1.11. Tipos de proceso de función de los diferentes parámetros

Como puede verse, el funcionamiento en continuo, que se

caracteriza por la emisión continuada de una determinada cantidad de potencia, es muy utilizado en aplicaciones de tipo térmico, en las que se aprovecha el poder calorífico de la radiación láser para procesos de fusión, corte, soldadura, aleación, etc.

Por otro lado estaría el modo pulsante, en cuya definición intervienen las variables: duración temporal del pulso, la potencia de pico, la energía del pulso y la frecuencia de repetición de los pulsos. En este caso, la potencia del láser sufre variaciones periódicas que son aprovechadas sobre todo en aplicaciones que requieren elevadas potencias de pico, es decir, conseguir altas densidades de energía concentradas en tiempos de actuación muy cortos, pero con valores reducidos de potencia media, lo que reduce considerablemente los efectos de transmisión de calor tan interesantes en el modo continuo. Así, el modo pulsado es ampliamente utilizado en aplicaciones de corte de alta definición, marcaje, taladrado y el mecanizado o micromecanizado.

Figura 1.12. Representación de los diferentes procesos en materiales

En la figura 1.12 se pueden ver representados los resultados de la interacción entre la radiación láser y la superficie de un material sólido. A la vista de todos los procesos que se pueden obtener con la ayuda de la tecnología láser, cabe suponer que ésta puede ser utilizada con otras finalidades dentro del campo cerámico. En los estudios que se exponen

en los siguientes capítulos se exploran diferentes vías para el procesado de materiales cerámicos mediante la tecnología láser, concretamente la sinterización o fusión y el mecanizado o modificación superficial.

Por ello, los rangos de trabajo empleados serán aquellos que permitan obtener un tratamiento térmico superficial de alta temperatura (con o sin fusión) o aquellos en los que la elevada densidad de potencia y el reducido ancho de pulso originen el proceso de ablación.

1.6.3. Fusión de materiales

La síntesis selectiva por láser, tratamiento térmico localizado en el cuál se llevan a cabo procesos de sinterización o fusión, es una técnica que se ha utilizado en los últimos años para preparar aleaciones y consolidar polvo metálico en forma de sólidos de geometría tridimensional de elevada complejidad conformacional [Niu]. Además, combinada con sustratos y accesorios ópticos adecuados, puede ser empleada para la preparación y síntesis de recubrimientos a gran escala, como se requiere en numerosas aplicaciones en las que se emplean los llamados materiales funcionales.

Larrea y col. han estudiado el uso de la técnica de fusión zonal por láser para la preparación de eutécticos refractarios de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ con excelentes grados de texturización [Larrea]. En este trabajo, los autores explican la microestructura de los productos obtenidos en función de las interfaces de solidificación halladas para la combinación de un foco lineal de luz láser dado con el desplazamiento longitudinal del soporte sólido plano utilizado como precursor.

Mora y col., por su parte, han demostrado a su vez que esta técnica también puede ser aplicada satisfactoriamente para obtener superconductores monolíticos de BSCCO [Mora, 2003] y recubrimientos sobre sustratos de MgO monocristalino [Mora, 2004]. Estos

recubrimientos han exhibido propiedades superconductoras, manteniendo los valores de T_c del $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8-d}$ puro (90 K) y desarrollando elevadas corrientes críticas.

Aunque la técnica de fusión inducida por láser no es intrínsecamente un método de preparación “suave”, sí abre una vía a rutas de síntesis fototérmicas (con elevada selectividad en el control de la energía aplicada) en las que sean necesarias temperaturas extremadamente altas en la investigación de reacciones aún no estudiadas a fondo hasta la fecha, debido a la dificultad existente para alcanzar dichas condiciones de temperatura con la selectividad espacial deseada.

Esta técnica, por tanto, abre las posibilidades de explorar una parte única del “energy landscape concept” propuesto por el Dr. M. Jansen [*Jansen*]. De hecho, es principalmente la elevada velocidad de calentamiento/enfriamiento (y por tanto, elevada velocidad de solidificación) más que las altas temperaturas alcanzables, lo que hace este método de síntesis muy atractivo para estudiar las reacciones entre sólidos refractarios, como se expone en los trabajos originales de Müller-Buschbaum y Pausch [*Müller-Buschbaum, 1979a; Müller-Buschbaum, 1979b; Pausch*].

Además, como valor añadido, también ha demostrado ser una técnica adecuada para la obtención de cristales de compuestos refractarios [*Gasson; Feigelson*].

En definitiva, el láser permite la síntesis de fases metaestables, básicamente congelándolas a partir de las elevadas temperaturas de síntesis mediante el rápido enfriamiento a las que son sometidas en esta técnica de preparación.

Teniendo en cuenta todo ello, se han estudiado la preparación o

síntesis de materiales refractarios inorgánicos como pigmentos cerámicos o composites en forma de capas continuas de recubrimiento.

1.6.3.1. Síntesis de pigmentos cerámicos.

Los pigmentos cerámicos son, por lo general, estructuras inorgánicas, de carácter cristalino, las cuales son capaces de desarrollar color y mantenerlo estable respecto a las elevadas temperaturas y a los agentes químicos presentes en el proceso de fabricación de productos cerámicos, resistiendo los ataques agresivos causados por los vidriados debido a la acción fundente de sus componentes [*Escribano*].

Por tanto, están formados por diferentes estructuras cristalinas que presentan alta resistencia a altas temperaturas, y que contienen generalmente metales pesados (como elementos de transición o de transición interna) que actúan como cromóforos, generando así el color deseado.

Algunas de las estructuras cristalinas más utilizadas son las espinelas (compuestos cristalinos con estequiometría AB_2O_4 , donde dos metales A y B se combinan con oxígeno en la proporción indicada) y los circones (con estequiometría $ZrSiO_4$ y estructura formada por cadenas alternadas de tetraedros de $[SiO_4]$ y octaedros de $[ZrO_8]$, y en los que se incluyen elementos cromóforos como hierro, cromo, praseodimio o vanadio).

Además de estas clases principales, también encontramos otras estructuras como granates, olivinos, periclasas, corindones, esfenas o pirocloros entre las más destacadas.

En cuanto al proceso de producción, todos estos compuestos, por lo general, exigen elevadas temperaturas para su síntesis (mayores de 1500°C) durante tiempos prolongados, además de la adición de cantidades variables de aditivos llamados mineralizadores, que son

sales inorgánicas de menor punto de fusión (haluros de alcalinos y alcalino-térreos, nitratos) y que actúan reduciendo la temperatura de síntesis de los pigmentos. Estos mineralizadores, por contra, dejan residuos en el producto final por lo que éste debe ser lavado varias veces para eliminarlos, obteniendo aguas altamente contaminadas y contaminantes (con halógenos, metales pesados, etc.) con su correspondiente riesgo medioambiental y costes de gestión y depuración.

1.6.3.2. Síntesis de recubrimientos cerámicos.

Las condiciones de síntesis que puede proporcionar la tecnología láser hacen que ésta pueda ser tenida en cuenta a la hora de sintetizar capas continuas de materiales cerámicos sobre soportes. Asimismo, la posibilidad de controlar la zona afectada térmicamente puede permitir la síntesis de materiales de elevado punto de fusión o sinterización sobre soportes fabricados con materiales cuyo punto de fusión sea considerablemente menor.

En este trabajo, se muestra esta posibilidad; para ello, se han escogido dos familias de materiales, $MTiO_3$ y $MZrO_3$, donde M son metales alcalino-térreos como calcio, estroncio o bario, y cuyas temperaturas de sinterización, en general, están por encima de los 1600°C , y se han preparado mediante fusión zonal láser sobre soportes de alúmina sinterizada, la cual presenta una resistencia térmica similar a los titanatos y sensiblemente menor que los circonatos.

Los materiales estudiados se han escogido, en primer lugar, por su carácter refractario, aunque teniendo muy en cuenta sus propiedades físico-químicas finales.

Los compuestos del tipo $MTiO_3$ exhiben propiedades dieléctricas muy interesantes [Bahri; Langhammer; Ramajo], que los hacen

atractivos como candidatos potenciales para formar parte de los componentes de capacitores multicapa [His], dispositivos de microondas [Wise; Tombak] o células de combustible sólido [Hu], entre otras aplicaciones.

Estos materiales han sido preparados en forma de películas delgadas utilizando métodos convencionales como la deposición por láser pulsado (Pulsed Laser Deposition, PLD) [Kreutz; Howard; Mustofa], Radiofrequency Magnetron Sputtering [Xu], deposición electroforética (Electrophoretic Deposition) [Louh], deposición en fase líquida (Liquid-Phase Deposition) [Gao] y Sol-Gel [Manso; Xuwen] entre otras, y como capas gruesas empleando la serigrafía (Screen Printing) [Almeida].

En cuanto a las estructuras MZrO_3 , algunas de sus propiedades son semejantes a las anteriormente descritas para los MTiO_3 , por lo que en los últimos años han despertado el interés para las mismas aplicaciones. Así, presentan una elevada conductividad iónica a alta temperatura [Iwahara, 1981; Davies; Iwahara, 1993; Yajima, 1995; Ling] para el diseño de pilas de combustible sólido; también resultan interesantes en su utilización en aplicaciones de comunicación sin cables por la combinación de algunas de sus propiedades como la alta permitividad (ϵ), un coeficiente de temperatura cercano a cero de la frecuencia de resonancia (τ_f) y una baja tangente de pérdida dieléctrica ($\tan \delta$) [Levin]. Al igual que los MTiO_3 , también son adecuados como material dieléctrico para la fabricación de capacitores multicapa y otras aplicaciones en el campo de la electrocerámica [Pollet; Osaka]. Por sus características aislantes, se ha estudiado su uso como recubrimiento protector, por ejemplo en bobinas de superconductores de alta temperatura [De Pretis; Robertz; Celik]. Finalmente, también han sido utilizados como sustrato inerte para la deposición de films [Azad] y, siendo dopados, en procesos de catálisis heterogénea [Nair; Cifà].

En cuanto a su preparación o síntesis, diferentes métodos están descritos para la obtención de estos materiales, por lo general en forma de polvo, que van de la síntesis en estado sólido [Matsuda], la coprecipitación [Le; Gonenli; Potdar; Brzezińska-Miecznik], el método sol-gel [Yajima, 1992] o por combustión [Thomas].

1.6.4. Ablación de materiales cerámicos.

Los mecanismos de interacción fototérmicos y/o fotoquímicos tienden a tener una gran influencia en el proceso de interacción entre la radiación láser (en el caso que nos ocupa, proveniente de un láser en modo pulsado) y los materiales irradiados [Baüerle; Rubahn; Lahoz].

La ablación láser se produce cuando la energía absorbida por el material es suficientemente intensa para producir la vaporización y expulsión de las capas más externas. Con el fin de obtener la vaporización del material, la irradiancia debe ser mayor que el umbral de ablación de dicho material. Por regla general, el daño superficial también aumenta en función de la irradiancia, por lo que se debe alcanzar un equilibrio en las condiciones para maximizar el rendimiento del proceso (incrementando la irradiancia) y minimizar el daño de la superficie (disminuyendo para este fin el ancho del pulso aplicado).

El efecto de la irradiancia en la tasa de ablación está descrito en la bibliografía [Castelo] y contempla dos regímenes diferentes. Cuando los valores de irradiancia son moderados pero por encima del umbral de ablación característico de la sustancia irradiada (mayores de $\text{MW} \cdot \text{cm}^{-2}$), la mayor parte del material es afectado ligeramente por la radiación láser y el proceso ocurre sólo en la zona superficial de la muestra, por lo que en la nube de vapor generada sólo se observan especies que presentan una baja energía de ionización [Rubahn]. Para valores de irradiancia superiores (mayores de $\text{GW} \cdot \text{cm}^{-2}$), la radiación láser transfiere mucha más energía a la superficie de la muestra, donde las elevadas

temperaturas y el gradiente de presión hacen que se forme una intensa pluma de plasma. Estas condiciones generan grietas y roturas en el material apreciables a simple vista, las cuales afectan al conjunto de la muestra, no sólo a las capas superficiales. Las especies expulsadas por el material irradiado generan una presión de retracción que lanza al exterior la capa superficial fundida produciendo, al mismo tiempo, una onda de choque mecánico que favorece el proceso de eyección.

2. Objetivos

El objetivo principal de todos los trabajos y experimentos presentados es mostrar las posibilidades que ofrece la tecnología láser a la síntesis y preparación de materiales cerámicos, y a la vez, investigar procesos o formulaciones que por otros medios, hasta el momento, no han sido factible estudiar.

Para ello, se muestran dos procesos bien diferenciados como son la fusión láser y la ablación o mecanizado, cuyos objetivos particulares se deben enunciar por separado.

Así, respecto a la fusión, los objetivos son:

- Síntesis de pigmentos cerámicos de composición y estructura conocidos (espinelas, granates, circones o composiciones eutécticas) utilizando únicamente óxidos precursores y sin la adición de mineralizadores o agentes fundentes.
- Búsqueda y síntesis de nuevas estructuras pigmentantes de tonalidad rojiza en el sistema Fe-Si, aún no utilizadas en el campo cerámico.
- Síntesis de capas continuas de materiales refractarios con estructura perovskita sobre soportes que presentan puntos de fusión menores que las temperaturas de síntesis de dichos compuestos, en particular la obtención de MTiO_3 y MZrO_3 (donde $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$).
- Aplicando los conceptos anteriores del sinterizado de pigmentos cerámicos y de la obtención de los materiales directamente unidos sobre un soporte dado, conseguir la síntesis de pigmentos in situ sobre un soporte cerámico convencional como el gres porcelánico, ya no sólo en forma de capa continua sino también como trazos o líneas para

conseguir efectos decorativos en las piezas cerámicas sin tener que efectuar un contacto con la superficie, con lo que este proceso permitiría la decoración de bajorrelieves y piezas con diferentes alturas.

En lo referente al proceso de ablación, los objetivos principales son:

- Estudiar el proceso de ablación sobre soportes cerámicos y el rendimiento de éste en los diferentes tipos de soporte ensayados.
- Caracterizar las partículas generadas en el proceso de ablación y establecer el efecto del régimen de trabajo del láser o la longitud de onda sobre éstas.
- Obtener mecanizados y relieves en soportes cerámicos no posibles por los métodos tradicionales en cuanto a definición de ángulos y resolución.

Finalmente, y combinando los resultados obtenidos, estudiar la aplicación a nivel semi-industrial de estos, con la finalidad de conseguir piezas cerámicas con relieves obtenidos por ablación láser y decoraciones cromáticas provenientes de la sinterización in situ de pigmentos.

3. Experimental, resultados y discusión

3.1. Materiales y equipamiento

3.1.1. Materias primas y precursores

Algunas de las investigaciones expuestas en esta tesis forman parte de trabajos realizados conjuntamente con empresas del sector químico cerámico de la provincia de Castellón.

Por esta razón, muchos de los materiales empleados en dichas investigaciones presentan un origen y calidad industrial. En concreto, prácticamente todos los precursores utilizados en la síntesis de pigmentos cerámicos, así como los soportes cerámicos empleados en los estudios de ablación, han sido proporcionados por las empresas implicadas en los trabajos, y su calidad es la misma que las materias primas empleadas comúnmente en los laboratorios de éstas. El único precursor para la síntesis de pigmentos de origen no industrial ha sido uno de los tipos de óxido de hierro.

Síntesis de pigmentos (pureza >99%):

- Alúmina, Al_2O_3 .
- Circón, ZrSiO_4 .
- Circona, ZrO_2 .
- Cuarzo, SiO_2 .
- Óxido de cobalto, CoO .
- Óxido de cromo (III), Cr_2O_3 .
- Óxido de hierro (III), Fe_2O_3 .

(G): origen industrial; pureza >99%; granulometría <63 μm .

(F): Aldrich; pureza >99%; granulometría <5 μm .

- Óxido de itrio, Y_2O_3 .
- Óxido de manganeso (II), MnO .
- Óxido de níquel, NiO .

Síntesis de recubrimientos cerámicos $\text{M}^{(\text{II})}\text{M}^{(\text{IV})}\text{O}_3$:

- Carbonato de calcio, CaCO_3 (Panreac, 99%, analytical grade).
- Carbonato de estroncio, SrCO_3 (Diopma, 99,9%).
- Carbonato de bario, BaCO_3 (Panreac, 99%, analytical grade).
- Óxido de titanio, TiO_2 (Aldrich, 99%).
- Circona, ZrO_2 (Aldrich, 99%).
- Alcohol isopropílico (Panreac, químicamente puro).
- Plaquetas de alúmina policristalina sinterizada (con tamaño de grano medio de $10\mu\text{m}$).

Ablación de soportes cerámicos

En este apartado se han utilizado materiales de origen industrial, con composiciones típicas del sector cerámico. En el apartado 3.3 se muestran los resultados obtenidos para dos composiciones de porosa de pasta roja, una de porosa de pasta blanca y dos tipos de gres porcelánico, uno estándar y otro similar coloreado en masa, de tonalidad gris.

- Pasta roja: soporte de bicocción, usado para piezas de revestimiento cerámico. Es una mezcla de arcillas rojas, cuarzo y feldespatos, que presenta una temperatura

máxima de cocción típica de 1125° a 1135° C. Al igual que en el proceso industrial, estos soportes no se han utilizado en crudo, sino que se han tratado después de una cocción inicial a una temperatura máxima de 650° C.

- Porosa pasta blanca: soporte para bicocción, usado generalmente para revestimiento cerámico. Su composición típica es una mezcla de arcillas con bajo contenido en óxido de hierro (arcillas blancas) feldespatos y cuarzo, y suele someterse a curvas de cocción con una temperatura máxima de 1130° C, siendo sometidos los soportes a una primera cocción a 650° C.
- Gres porcelánico: soporte para monococción, usado para pavimento y revestimiento tanto interior como exterior por su baja absorción de agua debido a su reducida porosidad final (una vez cocido). Esta cocción presenta unas temperaturas máximas de 1190° C, aunque algunas pastas especiales llegan a ser sometidas a ciclos con temperaturas de 1220° C. Su composición es similar al gres de pasta blanca, aunque su contenido en fundentes (feldespatos) es menor y suele incorporar circonio (en forma de circón) como blanqueante.
- Gres porcelánico inertizado o bizcochado: se trata exactamente del mismo soporte descrito como gres porcelánico el cuál ha sido sometido a una cocción parcial (con temperaturas máximas de 900°-950° C) que confiere mayor resistencia al soporte en crudo.

3.1.2. Tipo de láseres utilizados.

Los láseres utilizados en las diferentes partes del desarrollo

experimental han sido:

a) Síntesis de pigmentos:

- Láser de CO₂ (Rofin-Sinar) con emisión a 10,6μm SLAB-type, potencia nominal de 300W y posibilidad de pulsos variables en el orden de los milisegundos.

b) Síntesis de capas:

- Láser de CO₂ (Rofin-Sinar) con emisión a 10,6μm SLAB-type, potencia nominal de 300W y posibilidad de pulsos variables en el orden de los ms.

c) Ablación láser:

Estudio inicial:

- Láser de Nd:YAG StarMark Baasel Lasertech (Rofin-Baasel) con emisión a 1064nm bombeado por lámparas y tecnología Q-Switch, con potencia nominal de 65W y pulsos de 400 ns.

Rendimiento de ablación:

- Láser de Nd:YAG StarMark Baasel Lasertech (Rofin-Baasel) con emisión a 1064 nm bombeado por lámparas y tecnología Q-Switch, con potencia nominal de 65W y pulsos de 400 ns.
- Láser de Nd:YAG EasyMark 50 (Jeanologia) con emisión a 1064nm bombeado por diodos, con potencia nominal de 50W y pulsos de 400 ns.
- Láser de Nd:YAG EasyMark 100 (Jeanologia) con emisión a 1064nm bombeado por diodos, con potencia nominal de 100W y pulsos de 400 ns.

Influencia de los parámetros:

- Láser de Nd:YAG StarMark Baasel Lasertech (Rofin-Baasel) con emisión a 1064 nm bombeado por lámparas y tecnología Q-Switch, con potencia nominal de 65W y pulsos de 400 ns.
- Láser de Nd:YAG Powerline-E20 (Rofin-Sinar) con emisión a 1064 nm bombeado por diodos y tecnología Q-Switch, con potencia nominal de 20W y pulsos entre 9 y 50 ns.
- Láser de Nd:YAG Powerline-E20 (Rofin-Sinar) con emisión a 1532 nm bombeado por diodos y tecnología Q-Switch, con potencia nominal de 10W y pulsos entre 9 y 50 ns.

d) Síntesis in situ de pigmentos:

- Láser de Nd:YAG StarMark Baasel Lasertech (Rofin-Baasel) con emisión a 1064 nm bombeado por lámparas y tecnología Q-Switch, con potencia nominal de 65W y pulsos de 400 ns.

3.1.3. Técnicas de caracterización e instrumentos utilizados.

3.1.3.1. Difracción de rayos X.

La difracción de rayos X tanto de los materiales en polvo como de las superficies sólidas nos proporciona información de las especies cristalinas presentes en los materiales estudiados.

Las condiciones de medida de las muestras, salvo que se indique lo contrario, constan de un rango 2θ de 15° a 70° , con una longitud de paso de $0,05^\circ$ y un tiempo de paso de 1s.

Figura 3.1. Difractómetros de polvo: a) D5000D, b) D4 y c) PW1710.

Difractómetro de polvo D5000D, Siemens

Difractómetro con geometría Bragg-Brentano θ/θ con dos goniómetros, tubo de rayos X de cobre, monocromador de haz difractado y detector de centelleo.

Difractómetro de polvo D4 Endeavor, Bruker-AXS

Es un difractómetro de geometría Bragg-Brentano $\theta/2\theta$, con tubo de rayos X de Cobre, monocromador de haz difractado y detector de centelleo.

Difractómetro de polvo PW1710, Philips

Es un difractómetro de geometría Bragg-Brentano $\theta/2\theta$ con ánodo de cobre.

3.1.3.2. Microscopia electrónica de barrido.

Esta técnica nos permite estudiar la microestructura de las superficies, así como la morfología de los materiales en polvo. Además, al contar los equipos utilizados con dos tipos diferentes de detectores, se puede obtener sobre las imágenes información topológica (detector de electrones secundarios) y composicional (detector de electrones retrodispersados).

Finalmente, gracias al dispositivo de microanálisis de rayos X por dispersión de energías (EDS) también podemos obtener análisis elementales semicuantitativos a pequeña escala.

Figura 3.2. Microscopios Electrónicos de barrido: a) LEO440, b) 7001F y c) XL20.

Microscopio electrónico de barrido LEO 440, Leica-Zeiss

Dotado con un cañón de electrones (1-30 kV) con filamento de LaB6 y W y EDS Si(Li) de Oxford. Detectores de electrones secundarios y retrodispersados.

Microscopio electrónico de barrido 7001F, JEOL

Equipado con un cañón de electrones (0,1-30 kV) FEG de cátodo caliente y EDS Si(Li) de Oxford. Detectores de electrones secundarios y retrodispersados.

Microscopio electrónico de barrido XL20, Philips

Con filamento de tungsteno y EDS 'Compact detector unit' de EDAX. Detectores de electrones secundarios y retrodispersados.

3.1.3.3. Microscopia electrónica de transmisión.

A diferencia de la microscopia electrónica de barrido, en la de transmisión no se pueden obtener imágenes de superficie de la muestra.

Por su alta resolución, se puede estudiar la microestructura íntima de los materiales, incluyendo la caracterización de distancias atómicas, interplanares, así como las estructuras cristalinas mediante la difracción de electrones.

Microscopio electrónico de transmisión 3000F, JEOL

Dotado con un cañón de electrones de 300kV y EDS Si(Li) de Oxford.

Figura 3.3. Microscopio Electrónico de transmisión 3000F.

3.1.3.4. Microscopia óptica

La microscopia óptica ha sido empleada para la observación superficial de los materiales a una escala de magnitud mucho menor que con las microscopias electrónicas. Esto nos ha permitido hacer la caracterización macroscópica de elementos en superficie difíciles de abarcar por los equipos electrónicos por su relativo gran tamaño.

Figura 3.4. Microscopios ópticos: a) M650 y b) MZ6.

Microscopio M650 (Wild Heerbrugg)

Hasta 40X, con posibilidad de toma de imágenes desde PC.

Lupa estereoscópica MZ6 (Leica)

Hasta 40X, equipada con una fuente de luz CLS 100 (Leica) y con posibilidad de acoplar una cámara fotográfica para la toma de imágenes.

3.1.3.5. Espectrometría de Fluorescencia de rayos X.

El análisis por fluorescencia de rayos X nos permite hacer análisis elementales cuantitativos y semicuantitativos de materiales, especialmente sólidos.

Figura 3.5. Espectrómetros de FRX: a) S4 y b) PW2400.

Espectrómetro secuencial de rayos X por dispersión de longitudes de onda S4 Pioneer, Bruker-AXS

El equipo cuenta con un tubo de rayos X con ánodo de rodio y una potencia de 4 kW, dos detectores, uno de centelleo y otro proporcional de flujo (Ar) y cristales LiF200, LiF220, Ge, PET, OVO55, TIAP y OVO B.

Espectrómetro secuencial de rayos X por dispersión de longitudes de onda PW2400, Philips

Con tubo de rayos X de 3 kW y análisis por dispersión de longitudes de onda.

3.1.3.6. Análisis de distribución de tamaño de partícula mediante difracción láser.

Mediante la difracción láser, se puede caracterizar la distribución de tamaños de partícula de un sólido pulverulento. Así, mediante cálculos estadísticos esta técnica nos aporta información sobre los tamaños de partícula, tanto el rango completo de diámetros de partícula presentes como de la uniformidad o no de los mismos.

El fundamento radica en que un haz láser atraviesa la celda de medida en la que se encuentra con una dispersión de partículas sólidas en un dispersante líquido y, debido a la presencia de las partículas, el haz es difractado. Finalmente, se aplican modelos matemáticos a los resultados de esta difracción para obtener la distribución de tamaños de partícula de la muestra.

Figura 3.6. Analizador de tamaño de partículas LS230.

Analizador de tamaño de partículas LS230, Beckman Coulter

Este equipo nos permite, de forma automática, conocer la distribución de tamaños en un rango desde los 40nm hasta los 2mm. En el caso de este estudio, todas las medidas se han realizado utilizando agua como dispersante líquido.

3.1.3.7. Colorimetría.

Técnica para estudiar y caracterizar las coordenadas cromáticas de los materiales, en especial de pigmentos. También suele ser utilizada para la medida de la reflectancia o brillo de superficies.

Colorímetro CR-200, Minolta.

Con un área de medida de 8 mm de diámetro, iluminación difusa mediante lámpara de Xenón y un ángulo de visión de 0° (componente especular incluida).

Figura 3.7. Colorímetro CR-200.

3.1.3.8. Medición de la temperatura.

Para poder hacer el seguimiento de la temperatura de los tratamientos láser, se ha utilizado un pirómetro dotado de sensores de infrarrojo.

Pirómetro IR Land Cyclops 52, Minolta.

Termómetro portátil por IR con un rango de medida de 600° a 3000° C. Con display digital, permite ver la muestra o zona medida simultáneamente a la realización de ésta. Tiempo de respuesta de 30s y una precisión del 0,5% de la medida.

Figura 3.8. Pirómetro Land Cyclops 52.

3.2. Fusión de materiales cerámicos.

3.2.1. Síntesis de pigmentos.

En esta sección se describen los resultados obtenidos por fusión láser de pigmentos cerámicos. Para los ensayos iniciales se han escogido algunas estructuras bien conocidas y estudiadas, como espinelas o granates.

Posteriormente, se ha investigado la síntesis de pigmentos de tonalidad rojiza con hierro como elemento cromóforo y estructura cristalina circón y circonita.

La nomenclatura de las diferentes especies objeto de estudio se resume en la siguiente tabla:

Tabla 3.I. Nomenclatura de los pigmentos estudiados.

Nomenclatura	Composición
P1.1	CoO:Al ₂ O ₃
P1.2	NiO:Al ₂ O ₃
P1.3	MnO:Al ₂ O ₃
P1.4	Y ₂ O ₃ :Al ₂ O ₃ :Cr ₂ O ₃
P1.5	Al ₂ O ₃ :ZrO ₂ :Cr ₂ O ₃
P2.x	ZrO ₂ :SiO ₂ :Fe ₂ O ₃
P3.x	ZrO ₂ :Fe ₂ O ₃

3.2.1.1. Sistema espinela MAI₂O₄.

Se ha procedido a la síntesis de pigmentos cerámicos con estequiometría AB₂O₄ como las espinelas de cobalto, níquel y manganeso con alúmina, es decir, CoAl₂O₄, NiAl₂O₄ y MnAl₂O₄, a partir de precursores tradicionales como son los óxidos de dichos metales, y con la ausencia de mineralizadores u otras especies que puedan actuar como catalizadores.

Para dichas síntesis se ha llevado a cabo la calcinación de los precursores de forma controlada mediante la tecnología láser, haciendo incidir directamente el haz sobre la mezcla en polvo de óxidos.

En el siguiente diagrama se enumeran los pasos realizados para la síntesis y estudio de los pigmentos objeto de este apartado.

Figura 3.9. Representación esquemática del proceso de trabajo seguido.

Dosificación de los precursores

Se han tomado las cantidades estequiométricas necesarias de cada óxido para que la mezcla resultante dé como resultado la composición de los productos deseados. Para una cantidad final de 50g,

las cantidades pesadas se muestran en la Tabla 3.II.

Tabla 3.II. Composiciones de partida de las muestras P1.x (en peso).

	Al₂O₃ (g)	CoO (g)	NiO (g)	MnO (g)
P1.1	28,820*	21,180*	-	-
P1.2	28,856*	-	21,444*	-
P1.3	29,485*	-	-	20,515*

* valores $\pm 0,001\text{g}$

Homogeneización

La homogeneización de los materiales se ha realizado en seco, con la ayuda de un mortero de ágata. Una vez debidamente homogeneizadas, las mezclas de precursores se han introducido en crisoles de alúmina sinterizada y se ha procedido a la calcinación de éstos utilizando un láser de CO₂.

Tratamiento térmico

Para la sinterización se ha utilizado el láser de CO₂ (Rofin-Sinar). La potencia aplicada ha sido de 300W, con un frente lineal de 25mm de largo por 0,5mm de ancho. En todos los casos se ha utilizado una velocidad de barrido de 25 mm·min⁻¹ y la densidad de energía del haz resultante ha sido de 29,5 J·mm⁻² aproximadamente.

Concluido el tratamiento térmico asistido por láser (en este caso denominado Sinterización Selectiva por Láser, SSL), se ha procedido al estudio y caracterización estructural de los productos obtenidos.

Molienda

Para proceder a la caracterización, primero se han debido molturar las muestras con la ayuda de un molino de anillos de carburo de tungsteno, ya que los productos resultantes han sido sólidos de gran tamaño y se ha necesitado acondicionar las muestras en forma de polvo

para poder proceder a su estudio.

Así, los productos del tratamiento térmico asistido por láser se han sometido a molturación en molino de anillos de WC durante 40s.

Caracterización

En primer lugar, las muestras se han caracterizado mediante difracción de rayos X en polvo (DRX), con lo que se han determinado las especies cristalinas obtenidas en el proceso de sinterización y comprobado la obtención de los productos deseados.

Posteriormente, se han realizado estudios por microscopia electrónica de barrido (MEB) para observar la forma, tamaño y composición relativa de las partículas obtenidas.

Finalmente, se han medido las coordenadas cromáticas CIE-Lab de los pigmentos. Para ello, se han preparado mezclas al 2% de pigmento con un esmalte transparente para ciclo de gres porcelánico y aplicado sobre un soporte de gres porcelánico convencional. Estas plaquetas se han cocido en horno eléctrico de laboratorio a una temperatura máxima de 1195° C, con un ciclo térmico similar al utilizado en la industria cerámica.

3.2.1.1.1. Muestra CoAl_2O_4 .

Después de la molienda, y sin otro tratamiento, se han preparado las muestras en polvo para proceder al análisis por difracción de rayos X y para realizar el estudio por microscopia electrónica de barrido.

En la preparación para MEB, se ha esparcido una pequeña parte de muestra sobre un soporte adhesivo de carbono y posteriormente se ha sombreado mediante sputtering también con carbono (grafito) para aumentar la conductividad de la muestra y evitar la acumulación de carga eléctrica.

El resultado de la difracción de rayos X se muestra en la figura 3.10.

Figura 3.10. Difractograma de la muestra P1.1

Como se puede apreciar, en el difractograma aparece como fase cristalina única la espinela aluminato de cobalto CoAl_2O_4 (JCPDS 82-2242), con un grado de cristalinidad elevado.

El aspecto por MEB del material molturado se muestra en las figuras 3.11 y 3.12. Como se puede observar en la barra inferior de la micrografía, el detector utilizado ha sido el QBSD (detector de electrones retrodispersados) para poder detectar, si es apreciable, alguna diferencia composicional entre las partículas.

Por la tonalidad de las partículas, no se aprecian grandes diferencias de composición entre ellas, como cabe esperar después de los resultados de la difracción por rayos X. Las únicas partículas composicionalmente diferentes (en la micrografía de color blanco) pertenecen a pequeñas contaminaciones de carburo de tungsteno

provenientes del molino de anillos, no detectables en el difractograma.

Figura 3.11. Micrografía la muestra P1.1 a 5000x.

Figura 3.12. Micrografía la muestra P1.1 a 3150x.

De las imágenes por MEB se puede estimar que el tamaño de partícula resultante después de la molienda se encuentra por debajo de

20 μm , y las partículas se muestran consistentes, homogéneas y con alto grado de sinterización.

3.2.1.1.2. Muestra NiAl_2O_4 .

La preparación de la muestra se ha realizado siguiendo exactamente el mismo procedimiento que para la P1.1.

Figura 3.13. Difractograma de la muestra P1.2.

La difracción de rayos X (en la fig. 3.13), como en la muestra anterior, nos prueba que la reacción se ha producido favorablemente, ya que sólo se aprecian los picos pertenecientes a la espinela de aluminio-níquel NiAl_2O_4 (JCPDS 73-0239), y por el contrario no se observan picos de precursores no reaccionados como NiO o Al_2O_3 .

El aspecto general de la muestra se puede ver en la micrografía de la figura 3.14.

Figura 3.14. Micrografía de la muestra P1.2 a 4500x.

También se ha utilizado el detector de electrones retrodispersados, para poder apreciar las posibles variaciones de composición. En la imagen se puede comprobar cómo la tonalidad de las partículas es en términos generales la misma, lo que demuestra la homogeneidad composicional del producto obtenido.

Se ha realizado un estudio más completo de las muestras por MEB. Las micrografías obtenidas son las que se muestran en las figuras 3.15, 3.16 y 3.17, para apreciar detalles adicionales del producto obtenido.

Figura 3.15. Micrografía de la muestra P1.2 a 2900x.

De las micrografías generales se pueden apreciar tamaños de partícula muy variables, aunque por análisis de imagen se ha estimado que el tamaño de dichas partículas está siempre por debajo de los 25 μm .

Figura 3.16. Morfología de una partícula de la muestra P1.2 a 5500x.

En la fig. 3.16, se puede ver el aspecto en detalle de una partícula de tamaño apreciable ($25\text{ }\mu\text{m}$ aproximadamente), cuyo microanálisis indica que se trata de una partícula de NiAl_2O_4 , lo cual nos señala el alto grado de sinterización conseguido, corroborado también por los datos proporcionados por la difracción de rayos X.

Figura 3.17. Micrografía de la muestra P1.2 a 50000x.

Finalmente, en la figura 3.17 es posible encontrar partículas de menor tamaño (entre los 90 y los 500 nm de diámetro) correspondientes también al producto deseado.

3.2.1.1.3. Muestra MnAl_2O_4 .

La preparación y acondicionamiento de la muestra para su análisis microestructural han sido idénticos a los realizados con las muestras P1.1 y P1.2.

En la figura 3.18 se puede ver el difractograma obtenido, y como en los anteriores casos, éste confirma la presencia del producto final deseado (MnAl_2O_4 , JCPDS 29-0880) con un grado de cristalinidad

apreciable y con ausencia de otras fases cristalinas secundarias o precursores no reaccionados.

Figura 3.18. Difractograma de la muestra P1.3.

El aspecto del material se muestra en las figuras 3.19, 3.20 y 3.21.

Figura 3.19. Imagen de MEB de la muestra P1.3 a 4600x.

Las partículas observadas, como en los casos anteriores, pertenecen a la espinela buscada MnAl_2O_4 , conocida también como Galaxita, única fase cristalina apreciable en la difracción de rayos X.

Figura 3.20. Micrografía de la muestra P1.3 a 4000x.

Los tamaños de partícula después de la molienda, nuevamente, se presentan muy variables, pasando de 14 μm las mayores, 3 μm las medianas, hasta menos de 400 nm las menores (en la figura 3.20 se debe ignorar la partícula más oscura de la parte inferior izquierda, ya que corresponde a un residuo de carbono procedente del proceso de preparación de la muestra por sombreado previo a su introducción en el microscopio electrónico).

Figura 3.21. Aspecto de una partícula de la P1.3 por MEB a 15000x.

Por último, en la figura 3.21 se puede observar en detalle una partícula individual de la muestra estudiada, de unos 5 μm de diámetro. Es una partícula de Galaxita, confirmado por el microanálisis por EDS. En la micrografía se pueden observar los efectos del proceso de sinterización, y parece indicar que la potencia utilizada para el tratamiento ha sido excesiva, por presentar la partícula zonas redondeadas debidas a la fusión del material.

Aplicación cerámica de los pigmentos obtenidos.

Después de la caracterización, los pigmentos se han sometido a un ciclo normal de cocción de gres porcelánico (con una temperatura máxima de 1200° C) en un horno eléctrico discontinuo, incorporados en una matriz de origen vítreo (esmalte cerámico transparente) sobre un soporte de gres porcelánico de pasta blanca.

El aspecto original de los pigmentos en polvo, antes de su adición al esmalte y posterior cocción es el que se muestra en la figura 3.22.

Figura 3.22. Fotografía con el aspecto visual de los productos obtenidos mediante fusión láser antes de la aplicación cerámica.

La muestra P1.1, el CoAl_2O_4 en polvo (a) presenta una coloración azul intenso, típica de los pigmentos de cobalto. La P1.2 (NiAl_2O_4 , (b)), sin haber sido sometido a la cocción, da un color turquesa cercano al azul, mientras que el P1.3 (MnAl_2O_4 , (c)) antes de ser aplicado y cocido muestra un color marrón claro.

Como ya se ha comentado, estos pigmentos se han añadido a un esmalte cerámico y se han sometido a una cocción típica para el gres porcelánico, sobre un soporte de pasta blanca. El porcentaje de pigmento añadido respecto al esmalte es del 2% en peso, y las plaquetas resultantes de este proceso son las que se muestran en la figura 3.23.

Figura 3.23. Fotografía con las probetas después de la cocción: a) P1.1, b) P1.2 y c) P1.3.

Una vez enfriadas y cortadas, se ha caracterizado el color obtenido mediante un colorímetro CR-200. Los resultados de las coordenadas CIE-Lab se encuentran en la tabla 3.III.

Tabla 3.III. Coordenadas cromáticas CIE-Lab de las muestras P1.x.

	L*	a*	b*
P1.1	50,9*	6,2*	-12,0*
P1.2	55,0*	3,6*	7,5*
P1.3	63,5*	8,2*	9,3*

* valores $\pm 0,1$

Cabe puntualizar que los resultados obtenidos después de la cocción son similares a los obtenidos con pigmentos provenientes de producción cerámica convencional, es decir, por calcinación de precursores en horno mezclados con mineralizadores y empleando tiempos de residencia o calcinación elevados.

3.2.1.2. Sistema con estructura granate $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$.

De manera similar a la síntesis de pigmentos con estructura perovskita, se ha estudiado la síntesis de una especie con estructura cristalina granate, el granate de itrio y aluminio, también conocido como YAG.

En este caso, además de la obtención de la fase granate, se ha perseguido la obtención del eutéctico de ésta con alúmina (18,5% mol Y_2O_3 /81,5% mol Al_2O_3 , [Salazar]) dopado con cromo, debido a la tonalidad rojiza que presenta y a su elevada estabilidad térmica, lo que hace este pigmento interesante a la hora de obtener coloraciones rosadas o rojizas en esmaltes. Para ello se ha estimado una cantidad de dopante (óxido de cromo) del 5% en peso.

Experimental

Para la obtención de esta estructura, se ha seguido el mismo procedimiento que en el caso de la síntesis de pigmentos con estructura espinela descrito en el apartado 3.2.1.1.

La única diferencia al respecto ha sido la realización del estudio por MEB previo a la molturación del producto, para poder observar mejor la microestructura del producto.

La dosificación de los precursores, constituidos por Al_2O_3 , Y_2O_3 y Cr_2O_3 para la obtención de 50g de producto final ha sido $31,611 \pm 0,001$ g, $15,889 \pm 0,001$ g y $2,500 \pm 0,001$ g, respectivamente.

Mediante difracción de rayos X (fig. 3.24) se han detectado dos fases cristalinas presentes en el producto, la matriz con estructura granate sintetizada, $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (JCPDS 75-1853) y la alúmina en equilibrio (corindón, 10-0173).

Figura 3.24. Difractograma de la muestra P1.4.

Este hecho también queda patente en las micrografías obtenidas con el detector de electrones retrodispersados del microscopio de barrido (figuras 3.25 y 3.26), donde se pueden apreciar claramente la presencia de dos fases íntimamente mezcladas.

Figura 3.25. Micrografía de la muestra P1.4 a 1000x.

Esto se puede ver mucho mejor a 5000 aumentos y gracias al uso del detector de electrones retrodispersados, ya que la mezcla de fases se ha producido a una escala muy pequeña. El contraste de tonalidad de las mismas nos indica que la más clara (con elementos más pesados) corresponde al granate de itrio y aluminio, mientras que la más oscura (por tanto más ligera) es la alúmina.

Figura 3.26. Micrografía de la muestra P1.4 a 5000x.

Como se ve en la fotografía de la figura 3.27, esta separación de fases no es apreciable a nivel macroscópico, ya que el producto a simple vista y sin molturar presenta un aspecto homogéneo y una tonalidad constante.

Figura 3.27. Fotografía de la muestra P1.4 a 4x (aprox.)

Finalmente, se ha preparado la probeta cerámica y se ha cocido en el mismo ciclo térmico que los pigmentos con estructura espinela. Al igual que aquellos, el esmalte tiene un contenido de pigmento del 2% en peso. Su aspecto final se puede ver en la figura 3.28, y las coordenadas cromáticas correspondientes en la tabla 3.IV.

Figura 3.28. Fotografía de la probeta cocida de la muestra P1.4.

Tabla 3.IV. Coordenadas cromáticas CIE-Lab de la muestra P1.4.

	L*	a*	b*
P1.4	76,7*	2,4*	4,2*

* valores $\pm 0,1$

3.2.1.3. Sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$

Para la muestra P1.5 el objetivo ha sido sintetizar mediante la fusión láser otro compuesto eutéctico, el de alúmina y zircona (63/37 %molar) y dopar simultáneamente con óxido de cromo (al 5% en peso) para llegar a una estructura pigmentante de tonalidad rosada o rojiza.

Para ello se pesaron $27,782 \pm 0,001$ g de Al_2O_3 , $19,718 \pm 0,001$ g de ZrO_2 y $2,500 \pm 0,001$ g de Cr_2O_3 , resultando un peso total de 50g.

Después del tratamiento térmico, la difracción de rayos X (figura 3.29) no muestra ninguna fase mixta de las dos especies cristalinas principales, sino la aportación por separado de ambas, la alúmina (JCPDS 10-0173) y la circona (ZrO_2 tetragonal, 80-0965), como es de esperar para una composición eutéctica.

Figura 3.29. Difractograma de la muestra P1.5.

No obstante, en la microscopia electrónica de barrido sí que se observan diferencias respecto a la simple mezcla cruda de los precursores.

Figura 3.30. Micrografía de la muestra P1.5 a 5000x.

Así, tanto a 5000 aumentos (fig. 3.30) como a 10000 (fig. 3.31) se pueden ver zonas ordenadas en las que las dos fases se alternan, correspondiendo la de color más claro a la circonita y la más oscura a la alúmina.

Figura 3.31. Micrografía de la muestra P1.5 a 10000x.

A la vista del producto obtenido (fig. 3.32), se puede considerar que la reacción de dopado también ha sido satisfactoria, ya que la tonalidad rosada no se puede explicar sin el efecto del cromo como dopante de la estructura $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$, que sin dopar es de color blanco.

Figura 3.32. Fotografía de la muestra P1.5 a 4x (aprox.)

Figura 3.33. Fotografía de la probeta cocida de la muestra P1.54.

El rendimiento cromático de este producto final, no obstante, es considerablemente menor que el resto de pigmentos sintetizados, ya que aunque sí presenta una tonalidad rosácea, la saturación del color en el esmalte es muy pobre (fig. 3.33). Los valores de las coordenadas cromáticas se pueden ver en la tabla 3.V.

Tabla 3.V. Coordenadas cromáticas CIE-Lab de la muestra P1.5.

	L*	a*	b*
P1.5	79,8*	1,6*	4,3*

* valores $\pm 0,1$

3.2.1.4. Sistema Si-Zr-Fe-O.

En este apartado se ha estudiado la posibilidad de sintetizar mediante fusión láser una estructura basada en el circón o silicato de circonio, el pigmento rosa de hierro-circón [Núñez, 1996, 1997, 1998; Tartaj; Escribano; Cappelletti], ampliamente utilizado en el sector cerámico.

Se ha considerado un compuesto adecuado para este estudio por su tonalidad cromática rojiza y por su extensa utilización en los procesos de producción.

En este caso la metodología de síntesis ha sido diferente a los productos hasta el momento expuestos. Así, el método de preparación de dicha composición ha sido realizado mediante molturación exhaustiva vía húmeda en molino de bolas de alúmina de los materiales precursores y posterior secado de la mezcla final. De esta manera, se ha realizado en primer lugar un barrido de ensayos variando los parámetros del láser sin modificar la mezcla de materia prima, para poder obtener muestras en las que se haya conseguido sintetizar el producto deseado (se han despreciado aquellas condiciones del láser que han resultado en productos difíciles de molturar, sin la coloración rojiza buscada en crudo,

etc.).

Así, los parámetros escogidos finalmente para realizar el tratamiento térmico de las muestras han sido la irradiación mediante un láser de CO₂ con una potencia aplicada de 230W, obteniendo un frente de reacción de 20 mm de largo y 0,5 mm de ancho y realizando un barrido a una velocidad de 50 mm·min⁻¹, por lo que la densidad de energía resultante ha sido de 13,8 J·mm⁻².

En este barrido de condiciones y parámetros también se ha constatado que, aunque algunos productos han presentado en crudo coloraciones rojizas (aunque muy oscuras), un posterior tratamiento térmico (calcinación en horno a 900° C) vira el color de las muestras a los tonos rojizos deseados.

El material precursor en todos los casos ha sido una mezcla de cuarzo (SiO₂), circonita (ZrO₂) y óxido de hierro (II), Fe₂O₃. La dosificación de óxidos para la obtención de 50g de producto se puede ver en la tabla 3.VI

Tabla 3.VI. Composiciones de las muestras P2.x.

Muestra	SiO₂ (g)	ZrO₂ (g)	Fe₂O₃ (g)
P2.1x	13,932*	28,568*	7,500*
P2.2x	13,932*	28,568*	7,500*
P2.3x	11,473*	23,527*	15,000*

* valores ± 0,001g

Con esto, se ha procedido a realizar ensayos más extensos sobre la composición de partida, realizando variaciones en el contenido de hierro y en la granulometría del mismo. Por eso, en la tabla VII se nota F para un óxido de hierro de granulometría fina (Aldrich), con un tamaño de partícula menor de 5 µm y G para un óxido de hierro de origen industrial y granulometría gruesa (aunque menor de 63µm). Asimismo,

se ha realizado un estudio sobre la necesidad o no de la calcinación posterior al tratamiento láser mencionada anteriormente.

Las composiciones y los resultados cualitativos de estos ensayos se muestran a continuación en la tabla 3.VII.

Tabla 3.VII. Resumen de experimentos de las muestras P2.x

Muestra	% Fe₂O₃ (en peso)	Tipo Fe₂O₃	Calcinación 900° C	Color crudo
P2.1A	15	F	No	Negro
P2.1B	15	F	Sí	Rojo
P2.2A	15	G	No	Negro
P2.2B	15	G	Sí	Rojo
P2.3A	30	G	No	Negro
P2.3B	30	G	Sí	Rojo

Con estas composiciones se han estudiado los efectos de tres variables sobre el producto final:

- en primer lugar, entre todas las muestras A y B se observan los cambios producidos por el proceso de calcinación posterior al tratamiento láser.
- entre las muestras P2.1 y P2.2 se puede apreciar el efecto de la variación de la granulometría del óxido de hierro utilizado como materia prima en la obtención del producto.
- finalmente, entre las muestras P2.2 y P2.3 se manifiestan los cambios producidos por un incremento de la cantidad de Fe₂O₃ en la composición inicial de la mezcla de precursores.

Estos productos finales, posteriormente, se han añadido a

esmaltes transparentes y opacos de monoporosa para estudiar su rendimiento como pigmentos cerámicos. Los esmaltes han sido aplicados sobre distintos soportes y cocidos en horno continuo de rodillos (industrial) a ciclo convencional. Los resultados de este proceso no han sido satisfactorios, ya que las piezas finales no mostraron color rojizo (aunque las muestras en polvo inicialmente sí que lo presentaban).

Figura 3.34. Difracción de rayos X de las muestras P2.x.

Esta falta de coloración en las piezas acabadas se puede explicar observando la difracción de rayos X de las muestras (fig. 3.34). En este caso, las medidas se han realizado a una intensidad de 30 mA y un voltaje de 40 kV, en un intervalo de 2θ de 5 a 80° . El tiempo de recogida de cuentas por paso ha sido de 2,5 segundos y la velocidad del goniómetro de $0,020^\circ 2\theta/s$.

A la vista de los difractogramas, no se aprecian cambios o diferencias significativas en los productos obtenidos efectuando los cambios anteriormente citados en la tabla 3.VII. De esta manera:

- el proceso de post-calcinación, si bien vira el tono de las muestras hacia el rojo, no causa ningún cambio ni en la cristalinidad ni en la composición cristalina del producto.
- no se observan cambios significativos en las difracciones al variar la granulometría del óxido de hierro.
- tampoco se detectan cambios al incrementar el porcentaje de óxido de hierro.

Las fases cristalinas detectadas han sido la baddeleyita ($\blacktriangledown$, ZrO_2 monoclinica, JCPDS 37-1484), el cuarzo ($\blacklozenge$, SiO_2 , 78-2315), la hematita ($\blacklozenge$, Fe_2O_3 , 89-8104) y la circona tetragonal ($\star$, ZrO_2 , 80-0965). Como se puede observar, no se detecta la presencia de la fase cristalina circón ($ZrSiO_4$, 06-0266) en ninguna de las muestras. Esto indica claramente que, con el tratamiento de fusión láser, no se forma la estructura cristalina del circón, necesaria para la formación del pigmento buscado (ya que es la estructura en la cual se encapsula el óxido de hierro). Además, se aprecian unas intensidades relativamente bajas, por lo que se puede deducir la aparición de fase vítrea en el producto. Estos factores podrían explicar el porqué de la desaparición del color en las piezas esmaltadas y cocidas.

A partir de los resultados obtenidos se ha constatado la imposibilidad, en las condiciones ensayadas, de formar el silicato de zirconio. Este hecho impide el encapsulamiento del óxido de hierro en dicha estructura y es también la explicación de que el proceso de calcinación provoque el viraje al rojo del material, puesto que se produce la oxidación del óxido de hierro no encapsulado y, por tanto, libre. Al mismo tiempo, las distintas variables ensayadas (composición, granulometría de las materias primas, variables de proceso) no han permitido conseguir la estructura circón deseada, por lo que no se ha podido evaluar su influencia en el producto obtenido.

3.2.1.5. Sistema Zr-Fe-O.

Los resultados del apartado 3.2.1.4 conducen a la búsqueda de nuevas vías para la obtención de pigmentos rojos basados en el sistema $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (es decir, utilizando el Fe como cromóforo).

En este caso, y tras una serie de pruebas preliminares, se ha decidido estudiar los productos obtenidos por procesado láser a partir de óxido de circonio y óxido de hierro, eliminando de la composición el silicio.

El objetivo es obtener la inclusión de hierro en pequeños cristales de circona, buscando así un compuesto más sencillo estructuralmente pero que pueda proporcionar mejoras en el resultado cromático y la cristalinidad del producto. Este es un sistema nuevo, ya que hasta el momento de esta investigación no se ha utilizado como pigmento cerámico en la industria ni se ha fabricado con los métodos estándar de producción de pigmentos.

Los ensayos sistemáticos sobre esta estructura se han realizado añadiendo cantidades variables de óxido de hierro en circona (cubriendo el rango desde el 2,5% hasta el 20% en peso), como se muestra en la

tabla 3.VIII.

Tabla 3.VIII. Composiciones para las muestras P3.x

Muestra	ZrO₂ (g)	Fe₂O₃ (g)
P3.1	48,750*	1,250*
P3.2	47,500*	2,500*
P3.3	45,000*	5,000*
P3.4	42,500*	7,500*
P3.5	40,000*	10,000*

* valores $\pm 0,001g$

El tratamiento seguido para todas las muestras ha sido el mismo, siendo éste el determinado con las experiencias anteriores sobre el sistema Fe-Zr-Si. Los óxidos precursores se han mezclado en agua en un molino de bolas y las suspensiones se han depositado en crisoles, sobre los cuales, después de secados para eliminar el agua, se ha efectuado la irradiación láser. Después de enfriados al aire, estos materiales se han introducido en horno eléctrico para someterlos a un tratamiento térmico adicional de 2 horas a 900° C.

Los resultados obtenidos con estos ensayos, en lo que a las características cromáticas en crudo se refiere, han sido muy positivos, obteniendo en todos los casos materiales sólidos coloreados, cuyos tonos han variado entre el rosa y el granate. Posteriormente, estos productos han sido sometidos a molienda y aplicación en vidriados cerámicos estándar.

En la tabla 3.IX se observan los valores colorimétricos obtenidos con estas muestras aditivadas a un esmalte opaco de gres porcelánico.

Tabla 3.IX. Coordenadas cromáticas de las muestras P3.x

Muestra	L*	a*	b*
P3.1	81,2*	4,6*	13,7*
P3.2	76,9*	7,6*	14,2*
P3.3	72,6*	10,0*	13,1*
P3.4	69,0*	11,1*	13,1*
P3.5	68,0*	10,5*	13,0*

* valores $\pm 0,1$

De igual forma, se ha intentado obtener el mismo producto a través del método cerámico tradicional (horno a alta temperatura y largo tiempo de retención). Los resultados obtenidos por este método no han sido en absoluto positivos, mostrando la dificultad de obtener un producto similar al procedente del tratamiento láser por radiación infrarroja

Adicionalmente, se ha ensayado sobre las materias primas de partida una calcinación similar al tratamiento térmico realizado a las muestras obtenidas por vía láser (900 °C, 2 horas). Los resultados, al igual que en el caso del método cerámico tradicional, no permitieron alcanzar los resultados conseguidos con el tratamiento láser.

La caracterización microestructural de estos productos se expone a continuación, mostrando los resultados obtenidos a partir de la difracción de rayos X, espectrometría por fluorescencia de rayos X y microscopia electrónica de barrido.

Las condiciones de medida en que se han registrado los difractogramas de rayos X han sido las mismas que las descritas en el apartado 3.2.1.4, y se muestran en la figura 3.35.

Figura 3.35. Difractogramas de las muestras P3.1 a P3.5.

En los difractogramas de la figura 3.35 se observa que prácticamente todos los picos detectados pertenecen a la baddeleyita (ZrO_2 monoclínica, JCPDS 37-1484)). No obstante, también se aprecian el pico principal correspondiente a la hematita (Fe_2O_3 , 89-8104), marcado por una flecha negra, y otro perteneciente a otra forma alotrópica del óxido de circonio, la circona tetragonal (80-0965) indicada por la flecha blanca.

Es obvio que con el aumento de la proporción de óxido de hierro en la mezcla el pico correspondiente a la hematita aumenta (y queda corroborado por los análisis químicos realizados por FRX).

Más en este caso, otra cosa que cabe destacar es que la intensidad del pico correspondiente al óxido de circonio tetragonal también aumenta con la proporción de hierro.

Se ha utilizado la microscopia electrónica de barrido para analizar la morfología de las partículas obtenidas y, con la ayuda de los detectores de electrones retrodispersados, comprobar si el hierro se encuentra localizado a gran escala en defectos de grano, bordes o bien no es apreciable por esta técnica, lo cual sugeriría su inclusión dentro de la estructura de la circona.

Figura 3.36. MEB de la muestra P3.3 a) 60000X y b) 10000x.

Como se aprecia en las micrografías, las partículas del producto aparecen mayoritariamente disgregadas y con tamaños cercanos al micrómetro. No obstante, no son partículas esféricas, por lo que se puede asumir con cierta seguridad que durante el procesado térmico por láser no se llegó a la fusión completa del material.

Respecto a la MEB con detector de electrones retrodispersados, el cual puede mostrar las diferencias composicionales entre diferentes zonas de una muestra (figura 3.37), no aporta ninguna información nueva, apareciendo toda la muestra similar en cuanto a su composición, sin agrupaciones o grandes concentraciones de hierro aislado en la misma.

Figura 3.37. MEB de la muestra P3.3 a 10000x (detector de electrones retrodispersados)

En este caso, se han conseguido productos de color rojizo por tecnología láser, con unas características tales que los hacen, hasta el momento, imposibles de obtener por las vías convencionales, y que pueden ser usados como pigmentos cerámicos.

Uno de los interrogantes que quedarían por responder es dónde y cómo se encuentra el óxido de hierro en este sistema Zr-Fe, para poder actuar como cromóforo, hecho que en el sistema Si-Zr-Fe no se ha conseguido.

Para poder responder a esta cuestión, la muestra P3.3 ha sido sometida a estudio mediante la microscopía electrónica de transmisión de alta resolución, resultando la micrografía que se muestran en la figura 3.38 con su correspondiente microanálisis.

Figura 3.38. Micrografía HRTEM de la muestra P3.3 y el microanálisis por EDS de la zona estudiada (150000x).

Esta micrografía muestra un defecto columnar en el cristal, y el análisis por EDS confirma que en este defecto es donde se encuentran los átomos de hierro.

Por tanto, gracias a esta técnica se demuestra que hay átomos de hierro que entran en los defectos cristalinos del óxido de circonio, de manera que quedan incorporados en su estructura, razón por la cual no se encuentran acumulaciones visibles de hierro por MEB mediante el detector de electrones retrodispersados.

Este hecho puede asemejarse al efecto de estabilización que produce la inclusión de óxido de itrio (III) en la estructura de la circona, ampliamente estudiado en la bibliografía [*Wang; Jagadish; Nguyen; Boulch; Tadokoro*]. En este caso, podríamos sugerir que los átomos de Fe(III) provocan y/o se sitúan en los defectos de los cristales de la circona.

De esta manera se podrían explicar dos cuestiones: en primer lugar, la aparición de la circona tetragonal con el aumento de la concentración de óxido de hierro; en segundo lugar, podría explicar las propiedades cromáticas del producto y su estabilidad dentro de las matrices vítreas ensayadas.

Se podría tomar como hipótesis plausible la formación de un pigmento mordiente, es decir, aquel en el que el cromóforo (Fe_2O_3) “baña” con una capa nanométrica la superficie de los granos de fase cristalina matriz (ZrO_2), de forma similar a lo que ocurre en el pigmento de vanadio circón, donde el vanadio se sitúa en la superficie de los granos de circón.

El interrogante que queda por resolver es por qué no ha sido posible obtener ningún producto en los ensayos con el sistema Si-Fe-Zr. Una explicación se podría encontrar en el proceso de fusión de los materiales: la fusión del óxido de hierro (a temperatura relativamente menor respecto de los otros dos precursores) podría hacer que éste solubilizara una parte del cuarzo (SiO_2), formando un vidrio de hierro y sílice.

De esta manera este proceso entraría en competencia tanto con la formación del circón (ZrSiO_4) como con la inclusión del hierro en la circona (ZrO_2). Después, en el proceso de enfriamiento, el fundido podría desvitrificar una parte de los óxidos precursores, apareciendo en

la difracción de rayos X como especies cristalinas, pero con una cristalinidad relativamente pobre en la muestra.

Finalmente, para concluir el estudio de este sistema pigmentante, en la figura 3.39 se muestra una imagen (en color real) de microscopia óptica de la muestra P3.3. En ella se aprecia la tonalidad de los cristales obtenidos.

Figura 3.39. Imagen obtenida por microscopia óptica de la muestra P3.3 a 1000x.

3.2.2. Síntesis de recubrimientos cerámicos

3.2.2.1. Sistema $\text{MTiO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$

En la investigación que nos ocupa en este capítulo, se ha utilizado la técnica de Fusión Zonal por Láser (FZL) para estudiar la síntesis in situ de compuestos del tipo MTiO_3 con estructura perovskita, donde el catión M es un metal alcalinotérreo (Ca, Sr, Ba), partiendo en cada caso del correspondiente carbonato MCO_3 y de TiO_2 con estructura cristalina anatasa, mezclados en forma de polvo y depositados sobre sustratos de alúmina sinterizada. Para evaluar los resultados obtenidos se han

empleado las técnicas de microscopia electrónica de barrido con análisis por dispersión de energía de rayos X y difracción de polvo de rayos X.

3.2.2.1.1. Tratamiento térmico.

Los materiales de partida para preparar las capas precursoras fueron los carbonatos correspondientes a los alcalinotérreos a estudiar así como óxido de titanio (TiO_2). Las cantidades estequiométricas para cada caso fueron molturadas y mezcladas en un molino de bolas usando un molino de ágata y empleando alcohol isopropílico como medio líquido, con una proporción en peso de sólidos del 20%. Las suspensiones resultantes se aplicaron en forma de capas por serigrafía sobre soportes de alúmina sinterizada, con estructura policristalina, presentando un tamaño de grano medio de $10\mu\text{m}$. A continuación, los soportes serigrafiados fueron secados en estufa a 100°C durante 60 minutos antes de ser sometidos al proceso de fusión zonal por láser [López-Gascón].

La FZL se ha llevado a cabo utilizando un láser de CO_2 de 350 W (Rofin-Sinar) empleando una radiación con una longitud de onda de $10,6\mu\text{m}$. El haz láser es direccionado mediante un conjunto de espejos planos de cobre con baño de oro dispuestos en ángulo de 45° hacia un espejo parabólico, transformando la sección circular del haz en una sección prácticamente lineal y enfocada, con unas dimensiones aproximadas de 15 mm de longitud y 1 mm de anchura. Este haz se ha hecho incidir con un ángulo normal (90°) sobre las muestras, dispuestas sobre una superficie móvil para controlar la velocidad de barrido o procesado de las mismas, como se muestra en la figura 3.40.

Figura 3.40. Esquema de la aplicación láser.

En la fig. 3.40 se representa la transformación inicial del haz láser de sección circular (1) en otro de forma lineal mediante el espejo parabólico (2). Este segundo haz forma el frente de reacción del proceso (3). Según la dirección y el sentido del movimiento de la muestra (4), se observan tanto la capa solidificada producto de la reacción (5) como la capa de polvo precursor aún no tratada (6).

Las condiciones de operación del tratamiento láser han sido idénticas para todas las muestras. La potencia del láser aplicada para todo el procedimiento experimental ha sido ajustada a 130 W, y la velocidad de barrido (en el esquema, (4)) a $500 \text{ mm} \cdot \text{h}^{-1}$. Todas las muestras han sido precalentadas inicialmente a 750°C en un horno eléctrico. En el tratamiento láser de todas las muestras se ha llevado un control de las temperaturas a las que se ha realizado el procesamiento del material con la ayuda de un pirómetro infrarrojo, determinando que todos los procesos han alcanzado unas temperaturas de $2100 \pm 100^\circ \text{C}$.

Respecto a las temperaturas del proceso, también es importante comentar que el gradiente de temperatura típico observado en este tipo de procesos medido en la dirección principal de movimiento es del orden de $3000^{\circ}\text{C}\cdot\text{mm}^{-1}$.

Todas las muestras han sido caracterizadas mediante difracción de rayos X. Posteriormente han sido cortadas con una cortadora de precisión equipada con un disco de diamante, secadas en estufa eléctrica a 110°C durante dos horas y recubiertas con una capa de carbono (grafito) para realizar el estudio por microscopia electrónica de barrido de las superficies y secciones de las mismas (en paralelo y en perpendicular a la dirección del tratamiento láser). Asimismo, durante el estudio por MEB se han registrado análisis químicos elementales semicuantitativos mediante el dispositivo de EDS acoplado al equipo.

Tabla 3.X. Composición inicial de las muestras MTiO_3 .

Muestra	Producto	CaCO_3 (g)	SrCO_3 (g)	BaCO_3 (g)	TiO_2 (g)
CT1	CaTiO_3	41,771*	-	-	33,297*
CT2	SrTiO_3	-	40,222*	-	21,769*
CT3	BaTiO_3	-	-	42,306*	17,128*

*valores $\pm 0,001\text{ g}$

3.2.2.1.2. Resultados y discusión.

Difracción de rayos X.

De acuerdo con los difractogramas obtenidos del estudio superficial de las muestras, se pueden notar importantes diferencias en las fases cristalinas encontradas en función del elemento alcalinotérreo introducido en el sistema. En los espectros mostrados en la figura 3.41 se aprecian claramente estas diferencias.

Figura 3.41. Difractogramas de las muestras MTiO_3 :
(a) CT1, (b) CT2, (c) CT3.

En la figura 3.41a, por ejemplo, se evidencia la obtención de CaTiO_3 (★, perovskita, JCPDS 75-2099) junto con Al_2O_3 (◆, corindón, 10-0173), así como la presencia minoritaria de un aluminato de calcio CaAl_2O_4 (▲, 70-0134) mezcladas en la capa superficial del recubrimiento a modo de composite. A priori, la fase corindón no debería ser visible en superficie a menos que la alúmina se hubiera difundido de forma significativa a través de la capa de CaTiO_3 y hubiera alcanzado una concentración considerable mezclada con la fase perovskita, para dar lugar a este recubrimiento en forma de composite. Además, también se puede apreciar la formación de una fase cristalina Ca-Al-O, identificada como CaAl_2O_4 , aparentemente el producto resultante de la reacción entre el óxido de calcio y la alúmina, formada cuando se hubiera consumido todo el óxido de titanio presente. Esta reacción se produce en el proceso de enfriamiento, partiendo desde el material

fundido hasta el sólido final enfriado. En el proceso de fusión, el carbonato de calcio se descompone en el óxido (CaO), observándose la formación de pequeñas burbujas en el fundido, resultado de la desgasificación o pérdida de CO₂.

En 3.41b, además de la alúmina Al₂O₃ (◆, corindón, JCPDS 10-0173) y el titanato de estroncio SrTiO₃ (+, perovskita, 79-0176), se aprecia la existencia de fases cristalinas Sr-Al-O, en concreto de SrAl₁₂O₁₉ (●, 70-0947) y Sr₅Al₂O₈ (▲, 10-0065), con estructuras diferentes a la formada en el caso del sistema Ca-Ti-Al-O. La aparición de la alúmina en superficie puede ser explicada de la misma forma que en el caso anterior; a partir de la dispersión de granos de Al₂O₃ desde el sustrato hasta la capa fundida en superficie, seguido del enfriamiento y formación del recubrimiento compuesto. En cuanto a los compuestos formados del sistema Sr-Al-O, el que aparece como mayoritario ha sido identificado como el hexaaluminato SrAl₁₂O₁₉, del que se conoce la tendencia a cristalizar con estructura de magnetoplumbita [Kimura]. La aparición de esta fase en particular, producto de la reacción entre el óxido de estroncio y la alúmina en el proceso de fusión-solidificación, es indicativa de la mayor reactividad de la Al₂O₃ con el SrO en comparación con el CaO, y de la mayor facilidad en la formación del hexaaluminato de estroncio frente al análogo de calcio.

A diferencia de los dos casos anteriores, en 3.41c no aparecen muestras de la existencia de la especie buscada BaTiO₃, encontrando en su lugar solamente alúmina (◆, corindón, JCPDS 10-0173) y un aluminato de bario no estequiométrico de estructura Ba_xAl_yO_(x+3y/2) (▼, BaAl_{13,2}O_{20,8}, 33-0128). Por difracción de rayos X no se detectan evidencias de la existencia de la fase cristalina con estructura perovskita, indicando en este caso concreto que la reactividad del bario es significativamente diferente a la de calcio o estroncio. No obstante, el

difractograma en sí no descarta la presencia de BaTiO_3 , ya que esta fase podría haberse formado debajo de la capa superficial como fase minoritaria, y estar enmascarada por las fases presentes en superficie. De esta forma se observa que el bario presenta una gran preferencia, bajo las condiciones de fusión zonal láser establecidas, por reaccionar con la alúmina utilizada como soporte para formar el correspondiente aluminato no estequiométrico en el seno del recubrimiento. Este compuesto cristaliza en una estructura del tipo β -alúmina, previamente descrita como una mezcla de $\text{BaAl}_{14}\text{O}_{22}$ y $\text{BaAl}_9\text{O}_{15}$ [Dunn; Iyi; Groppi]. Esta fase, $\text{BaAl}_{13,2}\text{O}_{20,8}$, es la identificada en el difractograma mostrado en la figura 3.41c, y posteriormente confirmada por microscopia electrónica de barrido, mediante el análisis composicional por dispersión de energías o EDS.

Además, el análisis de difractogramas de rayos X realizados posteriormente sugiere que la textura juega un papel muy importante en el desarrollo de la fusión zonal por láser, como cabría esperar en un proceso de solidificación direccional [Larrea]. Este hecho es consistente con la modificación de las intensidades de los picos observados previstos para las fases cristalinas presentes en cada muestra. Asimismo, el difractograma preliminar obtenido de una placa de alúmina representativa del soporte utilizado en este experimento sugiere que el sustrato de partida ya está inicialmente texturado. Una evaluación cuidadosa de ambas texturas, la del recubrimiento y la del sustrato, indica que ambos hechos, la textura inicial del soporte y el proceso de solidificación inducido por láser, afectan a la textura final de las fases presente en los recubrimientos obtenidos [Mora, 2004; Lennikov]. Esto puede ser debido al hecho de que el frente direccional de solidificación está siempre, aunque sólo sea parcialmente, en contacto con el sustrato cristalino texturado, el cuál actúa como núcleo de crecimiento

en el proceso de cristalización de las fases producto de reacción.

Microscopia Electrónica de Barrido.

La observación de todas las muestras a pocos aumentos (200x) usando el detector de electrones retrodispersados revela la presencia de un recubrimiento o capa de tipo compuesto o multifase situada en la superficie; inmediatamente debajo de ésta, una zona de difusión, y finalmente el sustrato de alúmina inalterado. Todo esto se puede apreciar claramente en la figura 3.42.

Figura 3.42. Micrografías de las muestras en sección a 200x: a) CT1; b) CT2; c) CT3.

Como se puede ver, los espesores varían ligeramente entre las muestras y dentro de las mismas. En la tabla 3.XI se muestran los valores de espesor de capa y profundidad de la zona de difusión obtenidos para cada tipo de muestra.

Tabla 3.XI. Espesores de capa y zonas de difusión de las muestras MTiO_3

Muestra	Capa (mín) [μm]	Capa (máx) [μm]	Zona difusión [μm]
CT1	150*	180*	70*
CT2	85*	210*	120*
CT3	200*	260*	135*

*valores $\pm 10\mu\text{m}$.

Se puede apreciar como los valores de espesor de capa son variables entre las muestras y dentro de las mismas. El espesor de capa menor se aprecia para la muestra CT2 mientras que la menor zona de difusión es para la muestra CT1. La muestra CT3 es la que presenta valores máximos para todos los espesores medidos. Estas observaciones son consistentes con la mayor reactividad de la muestra de bario con la alúmina del sustrato, como sugieren los resultados previos de difracción de rayos X.

La figura 3.42 muestra que todos los recubrimientos obtenidos son continuos, ya que no se aprecian ni grietas ni discontinuidades en la interfase entre la capa y el soporte. En todos los casos se observa una región de transición o ajuste donde el recubrimiento y el sustrato inalterado se unen, denominada zona de difusión. En esta zona de las muestras, fases cristalinas correspondientes tanto al recubrimiento superficial como al sustrato coexisten para formar una capa multifase intermedia que facilite el ajuste entre las dos capas principales.

Asimismo, se realizó el estudio de las muestras mediante microanálisis por EDS de las muestras en sección, para observar los cambios composicionales en las mismas, así como para identificar a qué especies pertenecen los cristales presentes.

En la muestra CT1 (fig. 3.42a), se aprecian cristales grandes de Al_2O_3 , con tamaños comprendidos entre $50\mu\text{m}$ y $110\mu\text{m}$, alineados casi

perpendicularmente con la superficie, que surgen del sustrato para introducirse dentro del recubrimiento. La formación y distribución de esta textura podría haberse producido por difusión ascendente del material empleado como sustrato, inducida por el gran gradiente de temperatura generado por el tratamiento láser y la consiguiente fusión superficial. Este hecho es consistente con trabajos en fusión zonal láser en monolitos de sección transversal rectangular, donde la sección de la interfase fundido-sustrato ha sido extensamente analizada [Larrea; López-Gascón]. Para finalizar con esta muestra, añadir que la fase cristalina que aparece con tonalidad más clara en la imagen corresponde, de acuerdo con el microanálisis composicional, a la perovskita CaTiO_3 .

La Fig. 3.42b corresponde al recubrimiento con estroncio, muestra CT2. Se aprecia un aspecto muy similar al anteriormente obtenido en CT1, aunque exhibe un aumento de la cantidad de granos de alúmina en el seno de la capa superficial. Estos granos aparecen orientados preferencialmente en la dirección paralela al sustrato, a lo largo de la dirección de solidificación, definida por la dirección del movimiento del sustrato durante el tratamiento láser.

El hecho de que se observe esta textura en mayor o menor grado en las muestras estudiadas ha sido relacionado tanto con el alineamiento del grano sobre la superficie del sustrato como con el proceso de fusión zonal láser. Éste último parece afectar parcialmente el alineamiento final de los cristales de Al_2O_3 inmersos en la capa superficial, de acuerdo con los resultados obtenidos mediante DRX ya discutidos anteriormente. En el sistema CaO-TiO_2 no parece que el sustrato de alúmina compita favorablemente con la reacción de formación de la perovskita. El titanato de calcio, CaTiO_3 , es así sintetizado in situ y queda rodeado básicamente por granos de alúmina y

sólo una pequeña cantidad de cristales de CaAl_2O_4 (fase identificada en el recubrimiento final mediante DRX y producto de la reacción paralela entre el CaO y el substrato) dispersos en la superficie.

En el caso del sistema SrO-TiO_2 , el punto de fusión es ligeramente superior al de la alúmina. Después del tratamiento láser se obtiene la perovskita SrTiO_3 , pero con un rendimiento menor que para el CaTiO_3 , ya que el incremento en la temperatura alcanzada por el fundido en contacto con la superficie del substrato origina plaquetas de alúmina, que en algunos casos aparecen alineadas paralelamente a éste. Además, en este caso la fase mixta de estroncio y alúmina $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$ se muestra como un producto de reacción importante, identificado tanto por DRX como por MEB.

Finalmente, en la muestra CT3, el punto de fusión del BaTiO_3 es relativamente bajo (1625°C) comparado con los del CaTiO_3 (1980°C) y SrTiO_3 (2080°C) [*Müller-Bauschbaum, 1979a, 1979b*]. Debido a este hecho, la alúmina (cuyo punto de fusión es 2053°C) y el aluminato de bario identificado solidifican y cristalizan antes en la interfase sólido-líquido característica de la FZL [*Larrea*]. En el caso de los compuestos de calcio y estroncio, la diferencia entre los puntos de fusión no es tan acusada; así, la formación del titanato y el aluminato pueden ocurrir simultáneamente, aunque es esperable una presencia mayor de alúmina en el caso del estroncio, ya que debido a las condiciones de síntesis la temperatura de fusión del substrato ha sido sobrepasada.

Figura 3.43. Micrografías de las muestras en superficie: a) CT1, 1000x; b) CT2, 2000x; c) CT3, 1000x.

A la vista de las fases identificadas en la figura 3.43 se pueden proponer tres fenómenos diferentes que suceden simultáneamente en el proceso de fusión zonal por láser:

- la recristalización de la alúmina, la cual da lugar a los grandes cristales de color más oscuro observados después del tratamiento térmico.
- la formación de titanatos, mostrados en la figura 3.43 y que aparecen con una tonalidad más clara.
- y la formación de aluminatos, detectables en las figs. 3.43b y 3.43c tanto por el microanálisis como por el cambio de tonalidad, intermedio entre el mostrado por la alúmina y los titanatos.

La alúmina recristalizada aparece en los tres casos estudiados, como se puede observar en las micrografías anteriores, producto de las elevadas temperaturas y el stress térmico sufrido por las capas más superficiales del sustrato. Estas condiciones de procesado inducen a la rotura de las fuerzas intergranulares, lo cual provoca un importante aporte de Al_2O_3 al fundido y hacen que la recristalización de ésta tenga lugar direccionalmente al frente de solidificación.

La formación de titanatos es el resultado más importante en las muestras CT1 y CT2; no obstante, esto no es así en la muestra CT3, donde la presencia del BaTiO_3 no se hace evidente en los análisis por difracción de rayos X.

Los resultados parecen indicar que la formación de las especies con aluminio $\text{M}_x\text{Al}_y\text{O}_{(x+3y/2)}$ es un proceso competitivo en el caso del Sr y el proceso principal en el de Ba. No obstante, los análisis semicuantitativos realizados durante el estudio por microscopia electrónica de barrido sugieren la posible formación de BaTiO_3 , que

correspondería a las zonas de color gris más claro apreciables en la micrografía (figura 3.43c) y que aparecen como relleno entre las partículas más abundantes correspondientes tanto al aluminato de bario $\text{BaAl}_4\text{O}_{10}$ como a la alúmina Al_2O_3 . Una posible explicación sería que el BaTiO_3 , debido al tratamiento térmico, se encuentra en fase líquida a menores temperaturas que el resto de fases, de manera que llena los intersticios formados por los demás granos ya solidificados a temperaturas mayores durante el proceso de enfriamiento y aumentando el espesor de la zona de difusión presente en la muestra. Así, esta zona de difusión es apreciablemente mayor en el caso de CT3 comparada con las muestras CT1 y CT2, lo que sugiere que, como el BaTiO_3 presenta el punto de fusión menor de todas las fases estudiadas, la difusión en estado líquido es un factor muy a tener en cuenta a la hora de determinar la profundidad o espesor de dicha zona de difusión.

Las condiciones en las que se ha realizado el tratamiento láser, alcanzando el frente transversal una velocidad de $500 \text{ mm}\cdot\text{h}^{-1}$, son demasiado rápidas para que el sistema pueda alcanzar el equilibrio termodinámico, de manera que se debe considerar que los resultados obtenidos son los productos asociados al control cinético del proceso.

Sería razonable asumir a partir de los resultados de DRX que la formación del aluminato está aparentemente favorecida frente a la formación del titanato en el sistema $\text{BaO-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$. No obstante, las imágenes obtenidas por MEB sugieren que la difusión de la fase titanato hacia el interior del sustrato debería ser también considerada, ya que esto contribuiría al hecho de que dicha fase cristalina no sea detectada en los difractogramas realizados en la superficie de las muestras. En cualquier caso, la reactividad en estos sistemas está claramente favorecida por las elevadas temperaturas necesarias para alcanzar unas condiciones de fusión estables para llegar al proceso de la FZL.

En resumen, la técnica de fusión zonal láser proporciona, en los casos expuestos hasta el momento, estables, densos y gruesos recubrimientos multifase. Estos se obtienen gracias a un cierto grado de reactividad en la interfase entre el componente alcalinotérreo de los reactivos (especialmente en los casos CT2 y CT3, y de forma creciente en el mismo orden) y el sustrato de alúmina policristalina. También se produce debido a que la fase líquida a alta temperatura está en contacto durante el tiempo suficiente con el sustrato de manera que permite a los granos de alúmina segregarse y dispersarse en el fundido. Estas fases recrystalizan después de forma muy rápida, debido al abrupto descenso de temperatura característico de este tipo de procesado.

Estos resultados no son sorprendentes, ya que pueden ser explicados a partir de los conocimientos previos relacionados con el tratamiento térmico por láser de materiales, y abre la posibilidad a su aplicación en la síntesis y preparación de recubrimientos que actúen como barrera térmica, como se ha demostrado también en la consolidación de recubrimientos porosos típicos del procesado por pulverización de plasma o 'spray plasma' [Díez, 2004].

3.2.2.2. Sistema $\text{MZrO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Análogamente al trabajo expuesto en el apartado anterior 3.2.2.1, se ha llevado a cabo el estudio sobre la síntesis de capas en cuyo contenido se ha sustituido el titanio por el circonio. Con ello, los objetivos principales se han establecido en la obtención de recubrimientos sobre alúmina que contuvieran en su composición cristalina los circonatos de metales alcalinotérreos con estructura tipo perovskita CaZrO_3 , SrZrO_3 y BaZrO_3 .

La dosificación estequiométrica de los materiales precursores así como la nomenclatura de las muestras se pueden consultar en la tabla 3.XII.

Tabla 3.XII. Composición inicial de las muestras MZrO_3 .

Muestra	Producto	CaCO_3 (g)	SrCO_3 (g)	BaCO_3 (g)	ZrO_2 (g)
CZ1	CaZrO_3	27,911*	-	-	34,361*
CZ2	SrZrO_3	-	32,540*	-	27,160*
CZ3	BaZrO_3	-	-	35,679*	22,277*

*valores $\pm 0,001$ g

Los materiales se han homogeneizado en líquido en molino de bolas usando isopropanol como medio dispersante al 20% en sólidos. Al igual que para los titanatos, después de homogeneizar las suspensiones han sido depositadas sobre plaquetas de alúmina mediante pantalla serigráfica y se han secado en estufa a 100°C durante una hora. En este caso, para evitar (o al menos reducir) la interferencia de la alúmina en los productos de la reacción como ha sucedido con las muestras CTx, se ha realizado una deposición con un espesor de capa mucho mayor, con una altura en crudo similar a la del mismo soporte (0,5 mm aproximadamente).

3.2.2.2.1. Tratamiento térmico.

Como punto de partida se ha realizado el procesado asistido por láser en las mismas condiciones que para las muestras CTx, descritas en el apartado 3.2.2.1.1.

Utilizando el láser de CO_2 (Rofin Sinar) de 350W, se han irradiado las muestras precalentadas a 750°C con una potencia de 130W y una velocidad de desplazamiento de $500\text{ mm}\cdot\text{h}^{-1}$.

3.2.2.2.2. Resultados y discusión.

Difracción de rayos X.

A la vista de los resultados obtenidos, se pueden apreciar importantes diferencias en el comportamiento de cada uno de los

sistemas estudiados (figura 3.44).

Figura 3.44. Difractogramas obtenidos correspondientes a las muestras a) CZ1, b) CZ2 y c) CZ3.

Como en el caso de la síntesis de titanatos, la fase circonato objetivo de este estudio no es la única fase cristalina que se obtiene con el tratamiento térmico.

Para la muestra CZ1 (fig. 3.44a), de hecho, el producto principal del tratamiento es la circona cúbica dopada con calcio con estequiometría $\text{Ca}_{0.15}\text{Zr}_{0.85}\text{O}_{1.85}$ (●, JCPDS 26-0341) mezclada con el óxido de circonio cúbico (⊙, 49-1642), no llegándose a sintetizar (o al menos a apreciar por difracción) la fase perovskita buscada.

En las composiciones CZ2 y CZ3 no ocurre esto, y sí que se obtienen las fases circonato deseadas, aunque acompañadas de otras fases cristalinas secundarias).

Así, en la difracción de la muestra CZ2 (fig. 3.44b) además del SrZrO_3 ortorrómbico (★, JCPDS 44-0161) también se pueden detectar como especies importantes dos fases cristalinas diferentes del óxido de

circonio, la Baddeleyita (◆, ZrO_2 monoclinica, 37-1484) y la zircona tetragonal (●, ZrO_2 tetragonal, 50-1089), cuya presencia entre los productos finales indica que la temperatura durante el procesado ha superado sin ninguna duda los 1200°C (como confirman las medidas realizadas mediante el pirómetro de infrarrojo, con lecturas alrededor de 2100°C , al igual que para las muestras CTx).

En la figura 3.44c, correspondiente a la composición CZ3, se puede observar la presencia de la fase circonato de bario (■, BaZrO_3 , JCPDS 06-0399) acompañada de las circonas tetragonal ((●, ZrO_2 tetragonal, 50-1089) y monoclinica (◆, ZrO_2 monoclinica, 37-1484) de la misma manera que para CZ2.

Asimismo, también se detecta en los dos últimos espectros de difracción (fig. 3.44b y c) la presencia (aunque testimonial) de la fase corindón (✦, Al_2O_3 hexagonal, 10-0173) correspondiente a la alúmina que, incluso habiendo aumentado el espesor de las capas, ha emergido hasta la superficie del recubrimiento.

Microscopia electrónica de barrido.

En la figura 3.45 se muestra el aspecto en sección de las capas obtenidas a 200 aumentos con el detector de electrones retrodispersados. En las micrografías se pueden apreciar diferencias en el aspecto y espesor de los recubrimientos, aunque en todos los casos se demuestra la presencia de capas de tipo composite o recubrimientos multifase en contacto y adhesión perfectos con el soporte de alúmina prácticamente inalterada a excepción de una pequeña zona de difusión entre ambos.

De las micrografías se extrae que la capa más uniforme corresponde a la muestra CZ2, a la vez que también es ésta la que presenta una zona de difusión menor. Las otras dos composiciones, la

de calcio y la de bario, han generado unos recubrimientos multifase más irregulares, con grandes cristalizaciones y zonas de difusión mucho mayores. Parte de estas cristalizaciones corresponden a granos de alúmina provenientes del soporte, de color gris oscuro, los cuales no obstante apenas son perceptibles por la difracción de rayos X en superficie.

Figura 3.45. Micrografías de las muestras en sección a 200x:
a) CZ1, b) CZ2 y c) CZ3.

Según el estudio por MEB, todos los recubrimientos se muestran libres de grietas o discontinuidades tanto en su seno como en la interfase con el sustrato.

En la tabla 3.XIII se detallan los espesores medidos a partir de las micrografías (con la ayuda de software para análisis de imagen) tanto de los valores máximos y mínimos de espesor de capa así como de la profundidad de las zonas de difusión para cada composición.

Tabla 3.XIII. Espesores de capa y zonas de difusión de las muestras MZrO_3 .

Muestra	Capa (mín) [μm]	Capa (máx) [μm]	Zona difusión [μm]
CZ1	260*	350*	120*
CZ2	150*	180*	60*
CZ3	250*	380*	100*

*valores $\pm 10\mu\text{m}$.

En la figura 3.46 se muestran las imágenes obtenidas a mayor aumento (1000x) de dichas zonas, para poder ver con mayor detalle la perfecta unión entre el soporte y los recubrimientos. También facilita, por estar obtenidas con el detector de electrones retrodispersados, la percepción de las zonas de difusión en el soporte de alúmina.

Figura 3.46. Imágenes de MEB con el detalle de las interfases y zonas de difusión a 1000x: a) CZ1, b) CZ2 y c) CZ3.

En cuanto al aspecto superficial de los recubrimientos, muestran

también una gran variación en la homogeneidad y forma de las cristalizaciones obtenidas.

La muestra CZ1 presenta una separación de fases muy visible, aunque la distribución de esta mezcla resulta muy uniforme, apreciable en la figura 3.47a. A mayores aumentos (fig. 3.47b) se pueden ver las formaciones dendríticas típicas de especies cristalinas obtenidas mediante fusión láser, en este caso, una cristalización de $\text{Ca}_{0,15}\text{Zr}_{0,85}\text{O}_{1,85}$ sobre alúmina.

Figura 3.47. Micrografía de CZ1 en superficie con detector de electrones retrodispersados, a) 200x y b) 3000x.

En las micrografías correspondientes a la composición CZ2, en la figura 3.48, se hace notar una separación de fases importante a pocos aumentos (a) en la que se encuentran simultáneamente la fase circonato de estroncio SrZrO_3 con las fases cristalinas de la circona (no distinguibles mediante EDS) entremezcladas y pequeñas zonas en las que emerge la alúmina del substrato.

A mayores aumentos (b) sí que se puede observar claramente la presencia de la fase circonato (con una tonalidad mucho más clara) sobre las fases del óxido de circonio. En este caso, en lugar de formaciones dendríticas se han obtenido acumulaciones globulares discretas de la fase deseada, formando pequeños puntos de nucleación.

Figura 3.48. Micrografía de CZ2 en superficie con detector de electrones retrodispersados, a) 200x y b) 5000x.

Figura 3.49. Micrografías de CZ3 en superficie con detector de electrones retrodispersados, a) 200x, b) 1000x y c) 3600x.

Para la muestra CZ3, las imágenes superficiales (fig. 3.49) muestran una separación de fases mucho mayor que para el resto de composiciones, donde la especie deseada BaZrO_3 se agrupa en

formaciones dendríticas en lo que parecen bordes de grano de cristales de circona.

Si bien la presencia de la fase circonato no parece muy abundante en la superficie de la muestra, la difracción de rayos X confirma sin duda la existencia de dicha fase.

La diferencia de resultados entre la muestra CZ1 y las otras CZx es consistente con la bibliografía consultada. Así, aunque las temperaturas de fusión de los tres circonatos estudiados rondan los mismos valores, comprendidos entre 2500° y 2750° C [Lide], la reactividad es diferente en el caso de la composición CZ1.

En el sistema Ca-Zr-O, con sinterizaciones hasta 1850° C sólo se detectan las fases cristalinas circona cúbica y circona cúbica estabilizada con calcio $\text{Ca}_{0,15}\text{Zr}_{0,85}\text{O}_{1,85}$. Sólo es a partir de 1950° C cuando empieza a aparecer la fase circonato CaZrO_3 mezclada con las otras dos, pero su presencia disminuye de nuevo al aumentar la temperatura de la sinterización o el tiempo del proceso, quedando así, otra vez, únicamente las fases circona y circona estabilizada [Durrani].

Como se puede apreciar de todos estos resultados, los productos obtenidos con la FZL tanto para los titanatos como para los circonatos en cuanto a la forma de los recubrimientos son muy consistentes, consiguiendo capas continuas y con una buena adherencia a soportes (en este caso la alúmina) que presentan puntos de fusión similares o menores que los de las capas en cuestión, pudiendo ser utilizada esta técnica para la obtención de capas refractarias sobre materiales menos resistentes a la temperatura.

En cuanto a las fases cristalinas obtenidas, este método de síntesis se muestra poco selectivo, ya que los productos obtenidos no son los termodinámicamente más estables, sino los que están

favorecidos por la cinética de la reacción, por lo que los procesos competitivos entre las especies precursoras y el soporte generan diversidad de productos en el seno de los recubrimientos resultantes.

3.3. Ablación de materiales cerámicos.

Durante los últimos tiempos se ha realizado una revisión de nuevos métodos de procesado y de importantes propiedades físico-químicas características de los materiales cerámicos [*Escribano; Sánchez-Muñoz*]. El estado del arte concerniente a los métodos de procesado de baldosas cerámicas convencionales ha avanzado rápidamente, debido inicialmente a la amplia introducción en los procesos productivos de la flexografía, la maquinaria de grabado rotatorias y posteriormente a la aparición de la inyección de tinta cerámica. Importantes límites respecto a la definición en el dibujo, especialmente en lo concerniente al relieve de las baldosas, son intrínsecos a los métodos de fabricación convencionales (prensado y moldeado o mecanizado de la superficie). Como ejemplo, debido a la obstrucción del molde en el prensado o la geometría de las herramientas utilizadas en el mecanizado, se hace muy difícil la obtención líneas finas o ángulos pequeños.

Para algunos de estos casos, la tecnología láser ofrece una moderna herramienta escasamente utilizada en la industria cerámica. La mayor parte de los trabajos encontrados en la literatura referentes tanto a la fusión láser como a la ablación de materiales cerámicos se han tratado esencialmente sobre óxidos puros, nitruros, carburos o mezclas de estos, así como de ladrillos de arcilla en el caso de los soportes cerámicos [*Bäuerle; Rubahn; Sappey; Steen; Restrepo; Black; Quintero; Díez, 2007; Larrea; Mendes*]. Existe también bibliografía (artículos y patentes) que versan sobre la utilización de láseres de CO₂ en el

procesado de superficies cerámicas [*Peligrad; Young; Samant; Fields*].

Otra forma de abordar el estudio en este campo es la caracterización del procesado láser en función del tipo de láser utilizado (CO₂ o Nd:YAG) desde el punto de vista de la absorción óptica [*de la Fuente, 1995*]. En la investigación que se expone a continuación, se muestran los resultados obtenidos en la ablación inducida por un láser de Nd:YAG sobre materiales cerámicos heterogéneos como son los soportes y pastas típicos de la industria de pavimento y revestimiento cerámico.

El objetivo de esta línea de estudio, pues, es evaluar el empleo industrial de equipos láser convencionales de Nd:YAG como herramientas para el mecanizado superficial de baldosas cerámicas. Concretamente, se presenta la caracterización de los cambios estructurales y microestructurales producidos por la radiación láser y la identificación de los parámetros que afectan a la eficiencia de la ablación, tanto en cantidad de material ablacionado como en la definición de los mecanizados obtenidos.

Asimismo, también se han estudiado los materiales eyectados de la ablación, para conocer el efecto de los distintos parámetros de los láseres en su tamaño y morfología final, con la vista puesta en la posibilidad de utilización de la ablación láser para la obtención de partículas cerámicas.

3.3.1. Tratamiento térmico.

Los experimentos de irradiación se han llevado a cabo utilizando varios sistemas láser. Como punto de partida se ha tomado el sistema láser de Nd:YAG con tecnología de pulsado por conmutación del factor Q (Q-Switched, Baasel[®]) emitiendo con una longitud de onda de 1064 nm. La potencia nominal de 65 W y las longitudes de pulso

alcanzables de hasta $0,4 \mu\text{s}$, pueden ofrecer picos de potencia que alcanzan los 10^5 W con una frecuencia de pulso de 5 kHz.

La estación de trabajo utilizada para llevar a cabo los experimentos consta de una unidad de salida dotada de un conjunto de espejos galvanométricos que permiten direccionar el haz láser en las coordenadas X e Y con gran precisión. Así, es posible conseguir un punto focal con un tamaño de $20 \mu\text{m}$ de diámetro [Lahoz] pudiendo abarcar un área de trabajo circular de 160 mm de diámetro.

Figura 3.50. Esquema de la estación de trabajo utilizada en el proceso de ablación.

Los materiales escogidos inicialmente para este estudio han sido tres composiciones diferentes de revestimiento (dos de pasta roja y una de pasta blanca), así como dos composiciones de gres porcelánico, uno blanco convencional y otro coloreado en masa de tonalidad grisácea. Todos estos materiales han sido suministrados por la empresa Esmaltes S.A. Los constituyentes mineralógicos de estos soportes son mayoritariamente diferentes tipos de arcillas, cuarzos, feldespatos y de forma minoritaria algunos aditivos orgánicos. En los materiales blancos, también aparece de manera notable la presencia de circón.

3.3.2. Estudio de la ablación.

La profundidad del grabado se muestra como el parámetro de optimización más importante en el proceso de ablación aquí estudiado, siempre y cuando no se sobrepase el umbral de daño. Este umbral de daño, para el caso que ocupa, ha sido definido como el mínimo nivel de irradiancia capaz de producir la eliminación no controlada de material o grietas en el mismo. Las tasas de grabado se han medido en términos de tasas de ablación, las cuales dependen principalmente de la irradiancia y del número de barridos realizados con el haz láser (también se pueden considerar como pasos o ciclos del proceso) aplicados sobre la misma área superficial de la muestra. Todos los resultados presentados a continuación han sido obtenidos bajo condiciones establecidas por debajo del umbral de daño de cada material.

La relación entre la profundidad de la ablación y el número de barridos o procesos para los tipos de materiales cerámicos estudiados se aprecia en la fig. 3.51. Se muestran los datos obtenidos para soportes de porosa pasta roja, porosa pasta blanca y gres porcelánico. Como se ha comentado, en los casos de pasta roja y gres porcelánico se utilizaron dos tipos de muestra diferentes (aunque como es lógico con una composición similar), las de pasta roja nombradas como PR1 y PR2, la porosa pasta blanca como PPB y las de gres porcelánico como PB (gres porcelánico blanco) y PG (gres porcelánico gris).

Figura 3.51. Influencia del número de barridos en la profundidad de la ablación.

Como se puede observar, la dependencia sigue una típica progresión lineal en los primeros ciclos de procesamiento hasta llegar aproximadamente a los seis barridos. A partir de aquí, el proceso parece estabilizarse como consecuencia de la atenuación del haz láser. Este efecto podría estar causado por la dispersión de las partículas eyectadas así como por la absorción o bloqueo de la radiación láser incidente por parte de la pluma de plasma. El efecto producido por ambos hechos aumentaría con la profundidad de la ablación, paralelamente con el esperado aumento de la dificultad de expeler las partículas ablacionadas desde una superficie rodeada cada vez de paredes más elevadas.

Una explicación complementaria a considerar sería, asimismo, la relación entre las muestras de porosa y las de gres porcelánico en cuanto a la cantidad de material fundido. A medida que aumenta el número de barridos efectuados también lo hace el grosor de la capa de

fundido en la superficie tratada. Aparentemente, el fundido absorbe una parte de la radiación láser incidente, disminuyendo en consecuencia la eficiencia del proceso de ablación. De hecho, la mayor presencia de material fundido en las muestras de porosa explica, en parte, porqué la caída de la eficiencia del proceso de ablación es más pronunciada en estos casos. Además, la pendiente que indica el avance o grado de ablación continúa siendo más pronunciada para el caso del gres porcelánico, indicando una mayor eficiencia en el proceso y con la consiguiente obtención de grabados de mayor profundidad.

Si bien el proceso de fusión consume una considerable cantidad de la energía proporcionada por el láser, haciendo que los procesos que entran en juego en la ablación (evaporación, sublimación, rotura de granos o aglomerados mediante ondas de choque mecánicas) no se lleven a cabo en las mejores condiciones [*Rubahn*], éste no es el único factor que afecta al grabado. Adicionalmente, la eliminación de partículas causada por la presencia de ondas de choque asociadas a la ablación, combinada con la pobre resistencia al choque térmico típica de los soportes de gres porcelánico, pueden contribuir a la eficiencia del proceso de grabado de forma significativa.

Por otra parte, la figura 3.52 muestra los valores de la profundidad de la ablación en función de la irradiancia. Las curvas exhiben un comportamiento similar, exceptuando dos diferencias notables entre las piezas de pasta roja y las de gres porcelánico. Los datos obtenidos para la profundidad siguen una progresión lineal en función de la irradiancia hasta valores cercanos a $70 \text{ MW} \cdot \text{mm}^{-2}$. Por encima de este valor, las pendientes correspondientes a las muestras de gres porcelánico y de porosa (blanca o roja) difieren significativamente, de forma consistente con el comportamiento observado en el gráfico de la figura 3.51.

Esta diferencia en las pendientes está asociada con la existencia

de dos mecanismos de ablación diferentes, los cuáles son los responsables de generar el proceso de ablación en dos regímenes distintos. Esto coincide con los trabajos previos encontrados en la bibliografía y a los que ya se ha hecho mención a lo largo de esta sección. Estos regímenes pueden, a priori, relacionarse con las características energéticas de la pluma de plasma originada durante el proceso. Un plasma de baja intensidad lleva el proceso a un comportamiento casi lineal, con una pendiente similar para todos los tipos de materiales sujetos a la ablación. Por encima del umbral de los $70 \text{ MW} \cdot \text{mm}^{-2}$, el volumen de material ablacionado aumenta con mayor rapidez en soportes de gres porcelánico y disminuye significativamente en la pasta roja, aunque mantienen el comportamiento lineal en todos los casos.

Figura 3.52. Influencia de la irradiancia en la profundidad de la ablación.

Las diferentes pendientes correspondientes al comportamiento lineal se muestran en la figura 3.52. En color rojo para PR1 y PR2, azul para PPB, gris claro para PB y gris oscuro para PG. De acuerdo con trabajos publicados [Rubahn; Sappey; Castelo], la fase inicial de los procesos de ablación estudiados, representada por las pendientes por debajo de $70 \text{ MW} \cdot \text{mm}^{-2}$, se identifica con el nivel crítico de irradiancia necesario para excitar las especies presentes en el soporte a ablacionar y formar una pluma de vapor. Valores mayores de irradiancia, por encima de un segundo valor crítico, corresponden a la ruptura dieléctrica de las especies en la pluma de vapor.

Figura 3.53. Esquemas del proceso de ablación.

La figura 3.53 contiene una ilustración gráfica de los efectos descritos en el párrafo anterior. El gráfico muestra dos factores, la interferencia de los residuos o partículas ablacionadas y la presencia de una capa de material fundido en la superficie irradiada por el láser.

Ambos factores podrían contribuir de forma significativa a disminuir la pendiente de la ratio de ablación por encima de un número crítico de ciclos.

Esto es especialmente notable para soportes de pasta roja, donde se ha observado que el espesor de la capa fundida es considerablemente mayor que en el caso del gres porcelánico en condiciones similares de irradiancia y número de ciclos. Estos hechos se muestran a continuación en el apartado dedicado al estudio de la microestructura mediante microscopia electrónica de barrido.

3.3.3. Estudio microestructural de la superficie.

Microscopia electrónica de barrido.

La figura 3.54 corresponde a las micrografías en sección de muestras ablacionadas PB (a), PPB (b) y PR1 (c) obtenidas mediante MEB. En estas imágenes se puede comprobar la presencia de una capa de material fundido en la superficie de las probetas de porosa blanca y roja, mientras que no se aprecia la existencia de dicha capa en la muestra de gres porcelánico. De hecho, el grosor de la capa fundida fue estimada mediante mediciones directas por MEB en 80 μm para la pasta blanca y 60 μm para el caso de la pasta roja.

Figura 3.54. Micrografías obtenidas en sección correspondientes a las muestras: a) PB a 500x, b) PPB a 1000x y c) PR1 a 500x.

Seguidamente se han estudiado las muestras en superficie, cuyas imágenes se aportan como figura 3.55. Las imágenes situadas en la parte izquierda muestran el acabado característico (porosidad y rugosidad superficiales) de soportes cerámicos de producción industrial. Mientras que las de la parte derecha corresponden a las mismas superficies una vez irradiadas. En las imágenes a) y b) se puede ver la apariencia superficial de un soporte de pasta roja, mientras que c) y d) pertenecen a un soporte de gres porcelánico.

Figura 3.55. Aspecto superficial de soportes cerámicos por MEB a 5000x.

En la imagen 3.55a se observa la porosidad típica de un soporte de pasta roja antes de ser irradiado, mientras que la 3.55b corresponde a una superficie similar una vez llevado a cabo el procesado láser. Después de este tratamiento, se observa un cierto aumento en el grado de densificación de la superficie del material, ya que ésta tiene un aspecto menos poroso y se pueden identificar pequeñas gotas solidificadas de material fundido en lugar de los granos sinterizados presentes inicialmente. Este fenómeno es debido al mecanismo fototérmico de ablación característico de la irradiación infrarroja descrito anteriormente.

En el caso del gres porcelánico (micrografías 3.55c y d) se observa un comportamiento diferente. La imagen 3.55c es representativa de un soporte de gres porcelánico de baja porosidad, donde los granos se

encuentran bien consolidados en una matriz vítrea. A su derecha, la micrografía 3.55d corresponde a una muestra similar de gres porcelánico después de haber sido realizada la ablación láser. Como se puede observar, aparecen microgrietas en las zonas de contacto intergranular, aunque no se aprecian claramente signos de material fundido que se haya solidificado de nuevo.

La comparación entre las dos muestras ablacionadas (3.55b y d) sugiere, en ambos casos, un incremento en la rugosidad superficial de las muestras después del tratamiento láser, debido a la acción de las ondas de choque mecánico que acompañan al proceso de ablación; el aspecto de las superficies, sin embargo, es diferente. Responsable en parte de esta diferencia de comportamiento sería la baja porosidad que presenta típicamente los soportes de gres porcelánico, ya que esto permite a la tensión mecánica la propagación de las grietas de forma rápida y con facilidad. La morfología de la superficie observada es indicativa de la disgregación de granos superficiales producida por las ondas de choque mecánico, a diferencia del comportamiento encontrado para los soportes de porosa PR1 o PPB. En estos últimos casos, su mayor facilidad para fundirse, en comparación con el proceso de rotura mediante formación y propagación de grietas, es atribuible a la eficiencia que presentan en el proceso de absorción de la radiación láser emitida por el láser de Nd:YAG, comprendida en el rango del infrarrojo cercano [Lahoz; Lawrence] y sus menores puntos de fusión. Estos resultados están en consonancia con los esquemas del proceso de ablación ilustrados en la figura 3.53.

La precisión intrínseca al proceso de grabado mediante ablación láser estudiado aquí se puede deducir de la figura 3.56, donde se muestra el grabado de una forma rectangular de 1 mm de profundidad en un soporte de pasta roja. Para la obtención de este grabado se han

empleado una velocidad de barrido de $100 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ y una frecuencia de repetición de pulso de 5 kHz.

Figura 3.56. Micrografía del grabado resultante de la ablación por barrido de superficie de la muestra PR1 a 50x.

La micrografía de la fig. 3.56 permite distinguir claramente las principales características del grabado láser, que incluyen tanto aristas como vértices agudos (imposibles de alcanzar mediante las técnicas utilizadas habitualmente en la producción industrial de baldosas cerámicas) así como la aparición de la región denominada Zona Afectada Térmicamente (ZAT). Esta última está indicada en la imagen, y aparece en la superficie inmediatamente adyacente al borde generado mediante la ablación. El ancho de esta ZAT es de unos $200 \mu\text{m}$, un orden de magnitud mayor que el diámetro de la sección del haz láser, que está cercano a los $20 \mu\text{m}$. Esta diferencia entre el ancho de la ZAT y del haz láser confirma pues el mecanismo de ablación fototérmica propuesto para el proceso de ablación láser aquí descrito.

Siguiendo este mecanismo, el material superficial funde y se

evapora, como es de esperar debido a la aplicación de anchos de pulso relativamente grandes (de 400 ns en este caso). La interacción del láser con el material sólido es lo suficientemente prolongada para hacer que los mecanismos de transmisión de calor cobren importancia. Por tanto, el sustrato se calienta considerablemente y la Zona Afectada Térmicamente resultante es mucho mayor que el área correspondiente a la sección transversal del haz láser.

El empleo de anchos de pulso más cortos (<10 ns) se hace en este caso recomendable, ya que así la transferencia de calor podría ser minimizada, por lo que los efectos fotomecánicos del proceso serían entonces los dominantes y se podría obtener una mayor resolución en el mecanizado producto de la ablación, menor presencia de fundido en superficie y una reducción de la ZAT.

Análisis Químico por Fluorescencia de Rayos X.

Se han realizado análisis químicos mediante espectrometría de fluorescencia de rayos X de las superficies de las muestras tanto antes como después del tratamiento térmico, sin encontrar cambios de composición química significantes durante el procesado.

Difracción de Rayos X.

Aunque no se han encontrado variaciones en la composición química superficial de las muestras, el tratamiento láser sí podría modificar la composición mineralógica del soporte cerámico en superficie. Para estudiar esto, se han caracterizado las muestras tanto antes como después del grabado láser mediante difracción de rayos X. En las figuras 3.57 y 3.58 se muestran, respectivamente, los difractogramas correspondientes a una muestra de pasta roja (PR1) y a otra de gres porcelánico. Los principales constituyentes cristalinos de ambas muestras son cuarzo (♦, SiO_2 , JCPDS 78-2315), anortita ordenada (★, $(\text{Ca},\text{Na})(\text{Al},\text{Si})_2\text{Si}_2\text{O}_8$, 41-1486), albita cálcica ordenada (●,

(Na,Ca)Al(Si,Al)₃O₈, 41-1480) y en el caso de la pasta roja, la hematita (▼, Fe₂O₃, 33-0664).

Figura 3.57. Difractogramas de rayos X de la muestra PR1 obtenidos antes de la ablación láser (arriba) y después (abajo).

Como se puede observar, la composición mineralógica de la pasta roja cambia significativamente durante el proceso de ablación láser. El área ablacionada de la muestra de pasta roja, presentada como la curva inferior de la figura 3.57, sólo muestra cuarzo como fase cristalina. No aparecen ya picos asignables a las fases cristalinas del feldespato o la hematita, como en el difractograma de la superficie original.

Este hecho está de acuerdo con la formación de un fundido marrónáceo con base de feldespato, el cuál solidifica en forma de capa vítrea de forma muy rápida, ya que el calentamiento local producido por el tratamiento láser se interrumpe de repente. La coloración oscura es probablemente debida a la absorción o dispersión de partículas minúsculas de hematita embebidas en la matriz vítrea. La energía láser

incidente provoca por tanto la fusión de las capas más superficiales del soporte de pasta roja y posterior enfriamiento súbito, generando el recubrimiento vítreo observado.

Esta hipótesis concuerda con la aparente densificación y la presencia de gotas de material fundido detectadas en las micrografías de esta muestra (fig. 3.55b). Se constata que algunas de las fases cristalinas presentes originalmente en el soporte de pasta roja se han disuelto en la capa de fundido y no han vuelto a cristalizar en el enfriamiento, causando la disminución de picos presentes en el difractograma.

Además, el hecho de que haya una disminución en las intensidades de los picos pertenecientes a las fases cristalinas aún apreciables es probablemente debido al bajo grado de cristalización inducido por el proceso, un fenómeno ya descrito para materiales rápidamente solidificados a partir de fundidos generados por radiación láser [*de la Fuente, 1998*].

El gres porcelánico exhibe un comportamiento diferente frente a la porosa de pasta roja después del proceso de ablación. La fig. 3.58 muestra los difractogramas obtenidos para este material antes y después del tratamiento.

En este caso, la ablación láser modifica muy levemente la composición mineralógica, como se puede esperar a la vista de la microestructura observada mediante MEB (fig. 3.55d).

Figura 3.58. Difractogramas de rayos X de la muestra PB obtenidos antes de la ablación láser (arriba) y después (abajo).

Los soportes de gres porcelánico se agrietan debido al choque térmico, aunque este hecho puede estar reforzado tanto por transiciones de fase como por diferencias importantes en los coeficientes de expansión térmica de los componentes del soporte. De acuerdo con la bibliografía, la fusión de soportes de gres porcelánico inducida por láser provoca importantes transiciones de fase, las cuales causan la rotura catastrófica de dichos soportes [*Pascual-Cosp, 2001, 2002*]. Estas se producen durante el proceso de solidificación del fundido y han sido atribuidas a la transformación de fases cristalinas presentes en los feldespatos.

Aunque en las muestras sometidas a estudio no se observan evidencias de la presencia de material fundido en la superficie ablacionada final, como se deduce de los estudios microestructurales presentados, la presencia de grietas hace sospechar la existencia de

material fundido localizado en las capas superiores de los granos, y más si tenemos en cuenta que un reciente trabajo ha demostrado que la irradiación de soportes de gres porcelánico viene siempre acompañada de fusión superficial, aunque se presente en grado mínimo [Gutiérrez Mora].

Consecuentemente, es de esperar que la rugosidad superficial de los soportes cambie significativamente, mientras que la composición de fases cristalinas permanezca relativamente inalterada, como se ha confirmado por DRX.

Microscopia óptica y acabado superficial.

La alta definición en el grabado y mecanizado de cerámicas es muy difícil de conseguir mediante las herramientas de procesamiento convencionales. El método láser estudiado en este trabajo permite la obtención de diseños de alta definición, con grabados profundos y bordes agudos. A priori, no hay limitaciones esenciales respecto a la geometría de las formas o a las condiciones superficiales o de composición de los soportes cerámicos.

Algunos ejemplos de elementos de diseño novedosos, donde el método de ablación láser es capaz de proporcionar formas y relieves diferentes sobre soportes cerámicos se muestran a continuación en la figura 3.59. Estas fotografías corresponden a diversos grabados obtenidos tanto mediante barridos lineales de la superficie (fig. 3.59a) como por vectorización de líneas discretas para la obtención de figuras de interferencia (fig. 3.59b), realizados inicialmente con la ayuda de aplicaciones informáticas de tipo CAD, ampliamente disponibles en el mercado y compatibles con el software controlador de la mayoría de láseres comerciales.

Figura 3.59. Ejemplo de formas decorativas y nuevos elementos de diseño generados sobre superficies de gres porcelánico mediante la técnica de grabado por láser.

La figura 3.59a muestra las posibilidades de definición que ofrece el escarbado mediante ablación láser. Con esta técnica podemos realizar un procedimiento similar al huecograbado con la profundidad deseada. Para estudiar mejor el resultado de este proceso es necesario definir un rendimiento del mismo, equivalente al volumen de material arrancado de la superficie ablacionada por unidad de tiempo.

También se puede apreciar los resultados que se pueden obtener por ablación mediante vectorización de líneas discretas (fig. 3.59b), uniendo el diseño y el efecto del láser. En este caso no es tan importante la profundidad del escarbado y, por tanto, no es tan relevante un rendimiento de volumen de material arrancado. Lo que es interesante en este caso es hablar de un rendimiento de barrido o de dibujo, es decir, un rendimiento que valore la velocidad de tratamiento de la superficie.

Las formas geométricas mostradas en la figura 3.59 han sido obtenidas mediante la ablación láser con un equipo de Nd:YAG de 65 W de potencia y con una velocidad de barrido de $288 \text{ cm}^2 \cdot \text{h}^{-1}$, con la que se

han alcanzado tasas de ablación de $6,1 \text{ cm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$. Aunque el rendimiento aquí presentado no es muy alto, el uso de láseres de Nd:YAG bombeados por diodo en lugar de los bombeados por lámparas puede aumentar de manera notable la eficiencia del proceso. Por ejemplo, láseres bombeados por diodo de 50W y 100W de potencia pueden alcanzar velocidades de barrido de 1080 y 2160 $\text{cm}^2 \cdot \text{h}^{-1}$, elevando la tasa de ablación hasta 8.3 y 10.8 $\text{cm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$, respectivamente. Además, si se tiene en cuenta que en lugar de un láser de diodo se puede contar con una batería de ellos, de manera que no resultara tan importante la velocidad de barrido, el rendimiento del proceso se incrementaría considerablemente. Los valores anteriores se resumen en la tabla 3.XIV.

Tabla 3.XIV. Rendimientos de ablación.

Láser	Rdto. Barrido ($\text{cm}^2 \cdot \text{h}^{-1}$)	Rdto. Escarbado ($\text{cm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$)
Baasel 65W	288	6,1
Rofin 50W	1080	8,3
Rofin 100W	2160	10,8

En esta tabla se han representado dos tipos de rendimientos. El primero es lo que se ha llamado Rendimiento de Barrido, que no es sino la velocidad a la que el láser cubre toda una superficie con las condiciones de ablación óptimas escogidas. En segundo lugar se muestra el Rendimiento de Escarbado, como volumen de material arrancado por unidad de tiempo.

Como se puede deducir a la vista de las imágenes anteriores, es factible grabar hasta la profundidad deseada una infinidad de combinaciones de líneas y motivos sobre una superficie cerámica.

Con el fin de evaluar la precisión de grabado de la que es capaz este método láser, varias imágenes obtenidas mediante microscopia

electrónica de barrido se muestran en la figura 3.60.

Figura 3.60. Micrografías MEB de soportes de gres porcelánico, mostradas en sección (a-d) y en superficie (e,f). Las imágenes corresponden al diseño de círculos concéntricos mostrado en la figura 3.59b.

Mediante software de tipo CAD se han escogido dos espaciados de separación diferentes entre las líneas ablacionadas. La separación entre dos surcos contiguos para todos los casos, tomada en el centro de los mismos, es de $250\text{ }\mu\text{m}$ aproximadamente, mientras que la distancia

entre picos o crestas (tomando como referencia el centro de dichos picos) es de 400 μm en las imágenes a, c y e, y 600 μm en las micrografías b, d y f.

Como se puede observar, no hay evidencias significativas de la presencia de fase fundida solidificada, de acuerdo con el esquema propuesto anteriormente para el proceso de ablación de soportes de gres porcelánico. Algunos trabajos en la bibliografía, por su parte, han estudiado la estabilidad mecánica de estos soportes ablacionados, permitiendo modificaciones posteriores a la ablación como esmaltado o tratamientos térmicos, manteniendo su aspecto visual característico [Lahoz].

En la figura 3.61 se muestran las medidas efectuadas mediante software de análisis de imagen de la separación entre líneas ablacionadas, tanto en línea recta (a) como circular (b). Se puede ver en ambos casos como la separación entre líneas está cercana a los 300 μm , lo cual es una resolución inalcanzable para las técnicas de prensado habituales en el sector cerámico.

Figura 3.61. Separación entre líneas ablacionadas por microscopia óptica.

También se puede constatar que la anchura de las líneas o surcos es de 80 μm aproximadamente.

Otro detalle importante, además de la definición entre líneas, es la obtención de ángulos acusados (rectos, agudos) que generalmente presentan problemas en los procesos productivos. En la figura 3.62 se muestra este tipo de geometría, con ángulos de 90° y 45°.

Figura 3.62. Ángulos generados mediante ablación láser.

A la vista de las imágenes anteriores queda patente el amplio abanico de posibilidades que presenta la ablación láser a la hora de obtener relieves con cualquier tipo de geometría o profundidad.

3.3.4. Estudio del material eyectado.

Debido a que los procesos involucrados en la interacción láser-material aún no se encuentran completamente consensuados en la bibliografía disponible hasta el momento, hecho atribuido en parte a la complejidad del proceso en sí y en parte por tratarse de una técnica en constante desarrollo, los mecanismos relacionados con este tipo de procesamiento se encuentran todavía en estudio.

Simplificando, se pueden distinguir tres tipos principales de interacción presentes en el proceso, y algunas de estas se pueden subdividir en otras. Así, tenemos la interacción Química, la interacción Atómica (que englobaría las interacciones Fotoeléctrica, Fotoquímica y Fotofísica) y la interacción Térmica (donde encontramos la

Transformación Estructural y la Ablación).

Figura 3.63. Interacción láser-materia.

La ablación aparece cuando la intensidad del haz láser es suficiente para producir la vaporización directa de la superficie del material irradiado. Cuando esto ocurre se genera una pluma de plasma, la cual hace que el proceso se vuelva más complejo, ya que los mecanismos involucrados en éste son:

- a) fusión, debido a que estamos tratando la ablación térmica.
- b) vaporización directa (sublimación) de los sólidos por las altas temperaturas alcanzadas.
- c) ondas de choque debidas a la variación de la presión producida por las especies excitadas en el plasma.
- d) ondas de choque mecánico, generadas por el material

ablacionado de la superficie.

El estudio de las características del material ablacionado obedece a dos objetivos principales: en primer lugar, ayudar a esclarecer y demostrar los mecanismos de interacción láser-materia presentes, pudiéndose de este modo determinar los parámetros experimentales más importantes y por consiguiente poder optimizar el proceso; y en segundo lugar, se debe a consideraciones medioambientales y de seguridad, inherentes a cualquier proceso industrial actual, destino final de esta tecnología.

Para un estudio completo del material ablacionado, sin sesgos ni mermas de ningún tipo, se utilizó el montaje experimental mostrado en la figura 3.64.

Figura 3.64. Esquema del proceso experimental de ablación.

Como se puede ver en el esquema, se han introducido probetas de soporte cerámico dentro de tubos de ensayo de vidrio transparente a la radiación láser empleada y cerrados con tapón de rosca para evitar la volatilización o dispersión de las partículas. En la figura 3.65 se pueden

ver fotografías que ilustran el procedimiento experimental, tomadas en el acto.

La figura 3.65a corresponde al tratamiento láser con una longitud de onda de 1064 nm, en la zona del infrarrojo cercano, mientras que la 3.65b muestra el mismo procedimiento utilizando una longitud de onda más corta, 532 nm, en la zona del espectro visible (verde). Al estar en el rango del visible, la cámara ha podido capturar la radiación, tiñendo toda la imagen de color verde. Como es lógico, en la primera imagen no se aprecia el haz láser, ya que su longitud de onda queda en el rango del infrarrojo, poco visible pues para una cámara fotográfica convencional.

Figura 3.65. Fotografías del procesado láser empleando a) una longitud de onda de 1064 nm y b) una longitud de onda de 532 nm.

Para realizar estos ensayos se ha utilizado un láser pulsado de Nd:YAG con emisión variable, por lo que se puede operar a diferentes longitudes de onda.

3.3.4.1. Influencia del régimen de ablación.

3.3.4.1.1. Dependencia de la anchura de pulso.

En primer lugar, se ha estudiado el efecto de la anchura de pulso en el tamaño y forma de las partículas ablacionadas. Para ello, se han

realizado experimentos de ablación de soportes convencionales de pasta roja (PR, cocido a 1130° C), gres porcelánico (PB, cocido a 1190° C) y gres porcelánico inertizado o bizcochado (PBI, cocido a 900° C) a dos valores diferentes de ancho de pulso, 400 ns y 10 ns y una longitud de onda de 1064 nm.

En la figura 3.66 y 3.67 se pueden observar las curvas granulométricas obtenidas de las partículas recogidas después de la ablación, medidas con la ayuda de un analizador de tamaño de partícula por difracción láser.

Figura 3.66. Distribución de tamaños con un ancho de pulso de 400ns.

Como se puede apreciar, los resultados son significativamente diferentes. Así como a 400 ns los tamaños de partícula resultantes son relativamente homogéneos y similares para los tres tipos de pastas ensayadas, con valores en torno a los 80 μm, si se realiza la ablación con un ancho de pulso mucho menor (en este caso 10 ns, en la fig. 3.67) la distribución de tamaños se vuelve muy heterogénea, con valores que se encuentran entre unos pocos micrómetros (2 ó 3 μm) y diámetros de casi 200 μm, para el caso único del gres porcelánico.

Como ya se ha visto en los apartados anteriores, la mayor rigidez que presenta típicamente la pasta de gres porcelánico cocido respecto de los otros tipos de soporte aquí estudiados (menor porosidad, mayor resistencia a la flexión) puede ser la causa de que, debido a las ondas de choque a las que es sometido, sufra fracturas adicionales a las producidas mediante el proceso descrito anteriormente en la figura 3.63, generando partículas mayores a $100\text{ }\mu\text{m}$ de diámetro, caso que no ocurre en los otros dos tipos de soporte.

Figura 3.67. Distribución de tamaños con un ancho de pulso de 10 ns.

Además del análisis de distribución de tamaño de partícula, se han realizado estudios de microscopía electrónica de barrido para observar la morfología de las partículas resultantes en las muestras de gres porcelánico y gres porcelánico inertizado, cuyos resultados se muestran en las figuras 3.68 y 3.69.

Figura 3.68. Micrografías MEB a 500x de las partículas ablacionadas de la muestra PB a) 400 ns y b) 10 ns.

Figura 3.69. Micrografías MEB a 500x de las partículas ablacionadas de la muestra PB a) 400 ns y b) 10 ns.

De las imágenes se pueden extraer diferentes conclusiones. La primera es que, irradiando con el mismo ancho de pulso, el gres porcelánico (PB) presenta partículas con un aspecto más atribuible al efecto de fractura mecánica que el mismo soporte sometido sólo a cocción parcial (PBI), el cuál presenta morfologías que sugieren un mayor grado de fusión de las partículas resultantes.

La otra conclusión, referente ya a las diferencias que presentan dentro de una misma muestra con los diferentes anchos de pulso utilizados, confirma los resultados obtenidos en los análisis de distribución de tamaños por difracción láser: aplicando un ancho de

pulso menor se observan tamaños de partícula menores así como la formación de agregados, lo que explica la heterogeneidad detectada en los análisis granulométricos.

3.3.4.1.2. Dependencia de la longitud de onda.

Se ha querido estudiar también el efecto de la longitud de onda del láser empleado en el tratamiento sobre las partículas de soporte ablacionadas. Para ello, los mismos tipos de pasta anteriores, PB y PBI, se han sometido al proceso de ablación utilizando el mismo ancho de pulso para ambos (10 ns) pero diferente longitud de onda del haz incidente. Así, en las figuras 3.70 y 3.71 se muestran las distribuciones granulométricas del polvo obtenido mediante la ablación con un láser de longitud de onda de 1064 nm, correspondiente a la zona espectral del infrarrojo, y 532 nm, en la zona del espectro visible (verde).

Figura 3.70. Distribución de tamaños de partícula obtenidos a una longitud de onda de 1064 nm y pulso de 10 ns.

Para el ensayo a 1064 nm, vemos los mismos resultados que en el apartado anterior, es decir, que las partículas formadas a partir del gres porcelánico inertizado son de tamaño menor que las de gres porcelánico.

Este hecho se puede explicar si consideramos que el material no está completamente formado, ya que la sinterización resultante del ciclo de cocción al que se ha sometido esta muestra (con una temperatura máxima de 900° C) es incompleta, resultando pues un material más heterogéneo que en el caso de la cocción a 1190° C. Por ello, lo que aquí se ve es el producto de la rotura intergranular de partículas o granos menos cohesionados, dando como resultado tamaños de partícula menores.

En el caso del gres porcelánico cocido, al estar el material completamente formado, más densificado y más homogéneo, se obtienen tamaños de partícula mayores fruto de la rotura del material sometido a la ablación por choque térmico.

Al realizar la ablación en unas condiciones más energéticas, utilizando una longitud de onda menor (en este caso una radiación de 532 nm), las diferencias de comportamiento entre los dos tipos de soporte no son tan marcadas. Así, las distribuciones de tamaños de partícula (fig. 3.71) tienen una morfología similar, presentando esta vez las muestras PB un tamaño ligeramente menor que las PBI.

Figura 3.71. .Distribución de tamaños de partícula obtenidos a una longitud de onda de 532 nm y pulso de 10 ns.

Al aplicar mayor energía en el tratamiento láser, la práctica totalidad de las partículas presenta un mayor grado de fusión. En este caso, la formación de agregados es lo que determina la granulometría final, y dado que el soporte inertizado aún presenta especies minerales fundentes que aún no se han incorporado definitivamente a la estructura del soporte (por no estar totalmente sinterizado) los tamaños relativos de estos aglomerados son mayores que en las muestras de gres porcelánico cocido.

Este hecho es fácilmente observable mediante la microscopía electrónica de barrido (figuras 3.72 y 3.73).

Figura 3.72. Micrografía MEB a 1500x de PB ablacionado a a) 1064 nm y b) 532 nm.

Figura 3.73. Micrografía MEB a 2000x de PBI ablacionado a a) 1064 nm y b) 532 nm.

En las micrografías se pueden apreciar tanto la formación de aglomerados mayores como el mayor grado de fusión alcanzado por las partículas en las muestras obtenidas a partir de la ablación con la radiación más energética, pudiéndose ver incluso partículas totalmente esféricas (formadas típicamente a partir de gotas de fundido) así como hilos generados a partir del movimiento y enfriamiento simultáneo de dichas gotas líquidas.

Cabe comentar que no se ha realizado el estudio de la ablación de soporte de pasta roja a 532 nm. Esto es debido al hecho de que este material presenta una fuerte absorción de la radiación a esta longitud de onda. Por ello, a medida que va recibiendo radiación el soporte se calienta en exceso y empieza a fundir rápidamente, generando una capa de color negro formada principalmente por hematita (Fe_2O_3) e inhibiendo el proceso de ablación.

3.4. Aplicación industrial: decoración de productos cerámicos.

A la vista de los resultados obtenidos en el procesado láser de materiales cerámicos, tanto en la ablación de soportes como en la síntesis de pigmentos y capas, se ha procedido al estudio de dichos procesos a nivel semi-industrial, dirigido a la obtención de piezas cerámicas convencionales (pavimentos y revestimientos) totalmente decoradas mediante la tecnología láser.

En primer lugar, se han ablacionado diseños de relieve sobre soportes de gres porcelánico. El procedimiento ha sido equivalente al mostrado en el apartado 3.3, obteniendo como resultado el ya mostrado en la fig. 3.59a.

Posteriormente a la obtención de los soportes ablacionados, se ha pasado a la decoración de la superficie con pigmentos cerámicos. Para

ello, se ha trabajado en la posibilidad de sinterizar dichos materiales directamente sobre el soporte cerámico, de manera que a la vez que se procede a su obtención, se incorporan ya de manera efectiva en las piezas cerámicas en forma de superficies coloreadas, patrones o dibujos, eliminando así pasos como la aplicación de serigrafías en el ciclo de producción de baldosas cerámicas.

Adicionalmente también se obtiene la ventaja medioambiental de evitar tanto el uso de mineralizadores o fundentes (compuestos generalmente por haluros iónicos) en la síntesis de los pigmentos así como de vehículos de tipo orgánico en las aplicaciones de los mismos sobre las piezas cerámicas, por la obtención in situ de los pigmentos ya directamente adheridos sobre la superficie a decorar.

A continuación se muestran algunos de los resultados obtenidos tanto en el proceso de ablación láser para la creación de relieves como para la decoración “in situ” con pigmentos cerámicos mediante la sinterización selectiva por láser. Para todo ello se ha utilizado el equipo láser de Nd:YAG de 65W bombeado por lámparas.

3.4.1. Obtención de relieves por ablación láser.

Con las condiciones ya mostradas en el apartado dedicado a la ablación (apartado 3.3), se ha procedido a la obtención de los relieves sobre soportes de gres porcelánico de tamaño convencional (33x33 cm). En este caso, se ha trabajado con soportes bizcochados o inertizados, cocidos parcialmente a un ciclo térmico con temperatura máxima de 900° C.

En las micrografías MEB de las figuras 3.74 y 3.75 se puede ver, a bajos aumentos, el aspecto general de una forma obtenida por ablación, vista desde la superficie (fig. 3.74) y en sección (fig. 3.75). En esta última se puede observar que la profundidad total conseguida ha sido de

aproximadamente 1 mm.

Figura 3.74. Micrografía MEB en superficie de una forma ablacionada a 25x.

Figura 3.75. Micrografía MEB en sección con la medida de la profundidad del relieve a 60x.

La superficie de la zona ablacionada se ha comparado por MEB con superficies sin tratar de la misma muestra. Así, se han tomado micrografías del soporte sin ninguna aplicación láser y de la parte inferior del relieve obtenido después de la ablación y, como se puede apreciar en la figura 3.76, no hay una diferencia apreciable entre ambas superficies tras las condiciones de tratamiento; únicamente se observa una ligera densificación del material a nivel superficial.

Figura 3.76. Superficie del soporte cerámico por MEB a 1000x, a) sin ablacionar y b) ablacionado

Una característica a destacar en la producción de relieves sobre soportes cerámicos mediante ablación láser es la alta calidad de definición obtenida con este método, imposible de obtener con las técnicas tradicionales.

En las figuras 3.77, 3.78 y 3.79 se muestra un corte transversal de alta definición, en muestra cruda, cocida y cocida con esmalte. Como se ha podido ver en el apartado 3.3, este material es preferible que se trabaje en verde o bizcochado, para evitar problemas de grietas o rotura por transmisión de calor, ya que tras la cocción llega a un estado de densificación muy alto sin apenas porosidad.

Por este motivo, hay que observar cuidadosamente la influencia del proceso de cocción final sobre el resultado del proceso ablativo. Aun

así, las últimas experiencias en el proceso han revelado la posibilidad de aplicar la ablación láser sobre piezas cerámicas totalmente acabadas, sin precisar ningún tratamiento térmico posterior.

Figura 3.77. Profundidad de escarbado sobre porcelánico bizcochado.

Figura 3.78. Profundidad de escarbado tras la cocción final.

Figura 3.79. Profundidad de escarbado tras la cocción final con esmalte.

La huella que deja el proceso de ablación tiene forma de cono invertido que, cualitativamente, se explica como el resultado del proceso de ablación con un haz con la curva de potencia que ya ha sido representada en la fig. 1.8. Conforme aumenta la potencia, el tamaño de la huella será mayor, y el cono será más ancho. Esto es característico en todos los procesos ablativos de tipo térmico en los que, como ya se explicó anteriormente, se produce un fenómeno de expulsión del material fundido generando una sección transversal con forma de cráter, cuyas dimensiones (anchura y profundidad) dependen directamente de los parámetros del proceso (densidad de energía y frecuencia de repetición de los pulsos).

La definición del dibujo es muy buena y apenas se observan cambios dimensionales debidos a contracciones tras el proceso de cocción de la pieza, lo que significa que nos encontramos ante una muy buena estabilidad dimensional del proceso frente a los cambios térmicos.

Por otro lado, en la fig. 3.79 se ve claramente que el esmalte moja perfectamente la superficie decorada, penetrando en el interior del dibujo sin generar burbujas de aire u otro tipo de defectos y, además, conservando el relieve producido por el láser.

Por último, la ratio de ablación también depende del tamaño del haz láser. El tamaño del haz determina las dimensiones de la huella y las características del plasma. Las ratios de ablación son mayores a medida que se reduce el tamaño del haz, ya que se está concentrando la misma potencia nominal en un área más reducida, con lo que se incrementa notablemente la densidad de energía suministrada.

Se ha realizado un estudio comparativo de los rendimientos de ablación para varios equipos láser, el Baasel (Nd:YAG de 65W bombeado por lámparas) y dos equipos Rofin (de 50w y 100W respectivamente, bombeados ambos por diodos) que ofrecen un haz de menor tamaño y mayor velocidad lineal de barrido, cuyos resultados se han mostrado en la tabla 3.XIV de la sección 3.3.3.

Como puede verse en la citada tabla, los equipos bombeados por diodos ofrecen mejores prestaciones, con unos rendimientos significativamente superiores, que se muestran mucho más diferenciados en el caso del rendimiento de barrido. Esto es debido, principalmente, a la calidad del haz, su tamaño mucho más reducido y las altas velocidades de barrido que permiten debido a su mayor potencia. La calidad del haz, además, da como resultado un proceso de escarbado más limpio y uniforme, con una mejor calidad en bordes y vértices que no se pueden obtener en un equipo bombeado por lámparas.

Dado que en la industria cerámica el diseño y efecto estético es un factor importante, un láser bombeado por diodos ofrece mayor potencial

de posibilidades de trabajo.

3.4.2.- Sinterización in situ de pigmentos.

Después del escarbado de las piezas cerámicas, se ha procedido a la decoración cromática de las mismas, mediante la deposición de los precursores de los pigmentos en forma de polvo (mezcla estequiométrica de óxidos) sobre la superficie utilizando un aerógrafo de aire comprimido y posterior tratamiento térmico con el láser, o bien trabajando a campo completo (barridos) o bien en forma vectorial (líneas discretas).

Este tratamiento permite además de la síntesis la fijación del pigmento sintetizado en la superficie de la baldosa, pudiéndose a su vez recuperar el material no reaccionado para posteriores reutilizaciones, lo que aumenta la rentabilidad de la utilización de pigmentos cerámicos en las decoraciones.

Además, ofrece otra ventaja técnica respecto a la decoración mediante serigrafía o huecograbado, ya que al no necesitar tener contacto con la superficie del soporte, se pueden realizar decoraciones tanto en la parte superior de las piezas como en los bajorrelieves.

En la figura 3.80 se muestra una micrografía de una zona decorada con el pigmento de cobalto y aluminio P1.1 ya descrito anteriormente. En la imagen se indica dónde está la capa de pigmento, y como se puede ver, la integración y adhesión del mismo sobre el soporte cerámico es perfecta.

Figura 3.80. Micrografía MEB de una capa de pigmento P1.1 sinterizado in situ sobre un soporte cerámico a 5000x.

Figura 3.81. Micrografía MEB de la superficie del pigmento sintetizado in situ a 1000x.

El grado de sinterización de los pigmentos observado por MEB es apreciable, lo cual indica la efectividad del proceso de síntesis “in situ”

de los pigmentos mediante el tratamiento térmico por láser. Un detalle de la superficie del producto obtenido se puede observar en la figura 3.81.

Figura 3.82. Fotografía de una pieza cerámica ablacionada y decorada con el pigmento P1.1 mediante láser.

En la figura 3.82 se puede ver un ejemplo de la decoración cromática obtenida mediante la sinterización in situ de pigmentos, en concreto el pigmento P1.1 ya estudiado con anterioridad.

Gracias al reducido tamaño de foco del láser se han podido ejecutar líneas de grosor inferior a $100\text{ }\mu\text{m}$ (fig. 3.83). El hecho que la capa de pigmento quede bien adherida al soporte permite recuperar el precursor no reaccionado mediante soplado. Todos los pigmentos obtenidos consisten en granos de tamaño inferior a $1\text{ }\mu\text{m}$ aglomerados en partículas de mayor tamaño, como se puede comprobar en la fig. 3.81.

Figura 3.83. Líneas del pigmento P1.1 sobre soporte de gres porcelánico.

Siguiendo esta metodología se ha desarrollado un amplio abanico de coloraciones, pigmentos empleados habitualmente en la industria cerámica. Además de las estructuras ya descritas en la sección 3.2, también se han conseguido sintetizar otros materiales como el pigmento de vanadio-circón (naranja), el verde de cromo y aluminio, la espinela de cromo-cobalto-hierro-manganeso (negro) o la esfena rosa de Sn-Ca-Si-Pb-Cr entre otros.

Algunos de los pigmentos preparados se presentan a continuación en la Tabla 3.XV, junto las coordenadas cromáticas CIE Lab resultantes.

Tabla 3.XV. Coordenadas cromáticas CIE Lab de algunos de los pigmentos sintetizados por láser.

Coordenadas cromáticas				
Composición	L*	a*	B*	Color
Sn-V	71,2*	-1,6*	25,6*	Amarillo
Zr-V	73,5*	4,7*	30,1*	Naranja
Al-Cr	42,0*	-10,7*	11,3*	Verde
Al-Mn	63,5*	8,2*	9,3*	Marrón
Al-Co	45,6*	3,2*	-39,4*	Azul
Al-Ni	55,0*	3,6*	7,5*	Verde
Cr-Co-Fe-Mn	31,0*	1,3*	1,8*	Negro

* valores $\pm 0,1$

Para concluir la parte experimental, se muestra en la figura 3.84 una de las piezas cerámicas resultantes de la aplicación de la tecnología láser a la decoración cerámica, en la que todo el relieve ha sido obtenido mediante ablación y los colores generados in situ a partir de sus precursores en forma de óxidos (azul de Co-Al, verde de Cr-Al y naranja de Zr-V). Cabe indicar que no se pueden especificar las composiciones exactas de los pigmentos sintetizados por pertenecer estos datos a la empresa implicada en este trabajo.

Figura 3.84. Fotografía de una pieza cerámica decorada íntegramente mediante la tecnología láser

4. Conclusiones

Son variadas y muy diferentes las conclusiones que se pueden extraer de este trabajo sobre procesamiento láser de materiales cerámicos, atendiendo al tipo de procesamiento y a los materiales estudiados.

Por ello, a continuación se encuentran enumeradas siguiendo el mismo esquema.

4.1. Fusión de materiales: pigmentos.

A partir de los resultados obtenidos, se puede llegar a diferentes conclusiones respecto a la utilización de la tecnología láser para la producción de pigmentos cerámicos.

La obtención de dichos productos mediante el uso de la Sinterización Selectiva por Láser es factible, aunque en estos momentos aún se deberían refinar los parámetros empleados para dicha síntesis, para mejorar resultados como podrían ser la cristalinidad o las condiciones físicas en las que se obtienen finalmente estos productos.

Para ello, se está trabajando tanto en la optimización del proceso para obtener productos más cristalinos y puros y minimizar la energía empleada en la producción, así como para la obtención de estos en forma de polvo, eliminando de esta forma la necesidad de molturar el material una vez sinterizado, con lo que se evitarían contaminaciones e impurezas en los productos.

La fusión por láser permite la obtención de una gran cantidad de pigmentos de forma rápida y sin la utilización de mineralizadores en su composición, eliminando así tanto su uso (por motivos económicos y medioambientales) así como el proceso de limpieza y purificación de los productos necesarios para eliminar los restos de fundentes.

Además de los pigmentos usuales ya conocidos, permite también la obtención de otras estructuras nuevas, como el pigmento rosa de circonita y hierro, que hasta el momento no había sido obtenido mediante

métodos tradicionales, abriendo así la búsqueda de nuevas estructuras pigmentantes.

Con todo ello, también se pone de manifiesto con este trabajo la necesidad de mejora en los procesos de preparación de las materias primas y precursores, así como la ampliación del tiempo de residencia para obtener un mayor rendimiento y un mejor grado de reacción, todo ello encaminado a la obtención de muestras más homogéneas.

En los resultados obtenidos se hacen patentes algunas limitaciones actuales de la tecnología láser para la producción en continuo de pigmentos cerámicos; no obstante, pese a esto, con la evolución constante de esta tecnología es factible la espera de mejoras sustanciales en los procesados de materiales cerámicos.

4.2. Fusión de materiales: capas de titanatos y circonatos.

De los resultados obtenidos en esta parte del trabajo se puede concluir que la fusión zonal láser (FZL) es una técnica apropiada para sintetizar composiciones sólidas binarias de alto punto de fusión, partiendo de sus precursores, en forma final de densos recubrimientos obtenidos in situ sobre sustratos de alúmina.

En los casos concretos estudiados, las elevadas temperaturas alcanzadas en el proceso conducen a diferentes productos en los recubrimientos obtenidos en función del metal alcalinotérreo introducido en el precursor de partida.

Estos recubrimientos multifásicos se muestran bien integrados sobre la superficie del sustrato original mediante una capa de difusión de espesor variable, en la que se forman fases intermedias entre sustrato y recubrimiento y que proporciona las condiciones adecuadas para una excelente estabilidad mecánica.

De acuerdo con los resultados de la caracterización microestructural realizada (por difracción de rayos X y microscopia electrónica de barrido), hay fases cristalinas fácilmente obtenibles como los titanatos de calcio o estroncio o los circonatos de estroncio o bario, aunque se aprecian importantes diferencias en la pureza de las mismas dependiendo de cada caso. En este aspecto influye claramente la aparición de subproductos debido a la afinidad de alguno de los precursores por los componentes del sustrato o por la aparición de fases menos estables termodinámicamente pero que ven favorecida su cristalización por la cinética del proceso.

4.3. Ablación de materiales cerámicos.

La ablación de soportes cerámicos se muestra como un proceso productivo útil para la industria cerámica a la hora de obtener relieves y detalles no factibles con las técnicas habituales.

Ha quedado patente que el rendimiento de la ablación depende de las características del equipo utilizado (potencia, anchura de pulso, longitud de onda) así como de los parámetros del proceso, como el número de ciclos aplicados sobre la superficie.

La anchura de pulso influye altamente en los resultados, ya que pulsos más prolongados hacen que la temperatura de la superficie irradiada aumente, favoreciendo los procesos de fusión en lugar de la ablación.

La relación del proceso con los valores de irradiancia también es importante, obteniendo dos regímenes de ablación diferentes separados por un valor crítico de $70 \text{ MW} \cdot \text{mm}^{-2}$, que separa los procesos de vaporización del material y formación del plasma, ambos basados en mecanismos de ablación fototérmica. En ausencia de zonas fundidas, a mayores valores de irradiancia mayor es la tasa de ablación, ya que se

favorece la evaporación del material con la formación del plasma. Si se aumenta la energía suministrada pero no la irradiancia, disminuye el proceso de evaporación, tomando su sitio como proceso predominante la fusión.

La longitud de onda también debe tenerse en cuenta a la hora de preparar u optimizar un proceso de ablación por láser, aunque es un factor menos determinante. En este caso, la absorción de la radiación por el soporte debe ser considerada, ya que a mayor absorbancia, más fácilmente predominará el proceso de fusión por el excesivo calentamiento de la superficie.

Respecto a los materiales estudiados, se constata que la presencia de grandes zonas de material fundido en superficie reduce la eficiencia de la ablación, especialmente con el aumento del número de ciclos y de los valores de irradiancia, hecho muy apreciable para el caso de los soportes de porosa.

En el gres porcelánico, la ablación se genera por expulsión de partículas vía choque térmico, provocado por transiciones de fase producidas por la fusión de granos superficiales inducida por la radiación láser.

Finalmente, en lo referente a la precisión del proceso, se ha demostrado la utilidad de este tipo de procesado para la obtención de formas y relieves con un alto nivel de resolución espacial, pudiéndose obtener prácticamente cualquier tipo de escarbado sólo cambiando las condiciones del láser y el patrón a realizar.

4.4. Decoración láser de productos cerámicos convencionales.

La introducción de la tecnología láser dentro del campo de la producción y el diseño en la industria cerámica presenta nuevas

prestaciones técnicas en el campo del diseño cerámico inalcanzables con las técnicas habituales.

En los experimentos realizados se ha constatado la síntesis in situ de pigmentos cerámicos, pudiéndose conseguir a partir de precursores en forma de óxido, en ausencia de fundentes y ya perfectamente integrados en la superficie de los soportes cerámicos, minimizando de esta forma los residuos generados por restos de producción así como de la utilización de vehículos de serigrafía, etc.

Por su gran versatilidad, la tecnología láser puede ser aplicada en diferentes fases del ciclo productivo

Con todo esto, hay que tener en cuenta que estos procesos aún están en desarrollo, por lo que las consideraciones económicas y técnicas deberían esperar hasta la optimización del proceso, para poder evaluar convenientemente su viabilidad en la industria cerámica.

4.5. Conclusiones generales.

A la vista de los resultados se puede concluir que la tecnología láser resulta una herramienta muy interesante tanto para la investigación en materiales, especialmente en los procesos necesitados de muy altas temperaturas, como en la producción industrial, pudiéndose añadir la industria cerámica a otras que ya la utilizan desde hace años como la metalúrgica, la industria del automóvil o el textil.

Aunque en algunos casos los resultados no son del todo satisfactorios, por ejemplo por tener que sobrepasar el umbral de daño del material utilizado como soporte o porque la cinética del proceso toma las riendas del resultado en lugar de la termodinámica, existen soluciones en proceso de desarrollo que pueden minimizar estos efectos, como la utilización de hornos láser.

Estos hornos láser son hornos continuos convencionales de

rodillos a los que se ha acoplado un cabezal láser, que actúa a través de una ventana adecuada a las temperaturas del horno y a la radiación utilizada, permitiendo realizar la aplicación láser en unas condiciones de temperatura más adecuadas para minimizar el choque térmico y ralentizar la velocidad de enfriamiento.

Con esta solución técnica ya se han conseguido recubrimientos refractarios sobre materiales mucho menos resistentes a la temperatura y con un mínimo daño sobre éstos, como la obtención de capas de forsterita sobre soportes de gres porcelánico de baja temperatura [Llop].

5. Bibliografía

A.F.L. Almeida, P.B.A. Fechine, J.M. Sasaki, A.P. Ayala, J.C. Góes, D.L. Pontes, W. Margulis, A.S.B. Sombra, *Solid State Sci.* 6 (2004) 267-278.

I. Asimov; *Momentos estelares de la ciencia*, Salvat Ed. S.A., Barcelona, 1984.

A-M. Azad, S. Subramaniam, T. W. Dung, *J. Alloys Comp.* 334 (2002) 118-130.

F. Bahri, H. Khemakhem, A. Simon, R. von der Mühl, J. Ravez, *Solid State Sci.* 5 (2003) 1235-1238.

D. Bäuerle, *Laser Processing and Chemistry*, 3^a ed., Springer, Berlín, 1998.

I. Black, *Opt. Laser Technol.* 30 (1998) 95-101.

F. Boulch, E. Djurado, L. Dessemond, J. Fouletier, *J. Eur. Ceram. Soc.* 21 (2001) 1847-1850.

J. Brzezińska-Miecznik, K. Haberko, M. M. Bucko, *Mater. Lett.* 56 (2002) 273-278.

G. Cappelletti, S. Ardizzzone, P. Fermo, S. Gilardoni, *J. Eur. Ceram. Soc.* 25 (2005) 911-917.

A. Castelo et al., *Opt. Commun.* 273 (2007) 193-199.

E. Celik, Y. Akin, I. H. Mutlu, W. Sigmund, Y. S. Hascicek, *Physica C* 382 (2002) 355-360.

F. Cifà, P. Dinka, P. Viparelli, S. Lancione, G. Benedetti, P.L. Villa, M. Viviani, P. Nanni, *App. Catal. B: Env.* 46 [3] (2003) 463-471.

R.A. Davies, M.S. Islam, J.D. Gale, Solid State Ionics 126 (1999) 323-335.

G.F. de la Fuente, J.C. Díez, L.A. Angurel, J.I. Peña, A. Sotelo, R. Navarro, Adv. Mater. 7 (1995) 853.

G.F. de la Fuente, D. Beltrán, R. Ibáñez, E. Martínez, A. Beltrán, A. Segura, J. Less-Common Met., 150 (1998) 253-260.

A. De Pretis, F. Ricciardiello, O. Sbaizero, Powder Metall. Int. 18 [6] (1986) 427-430.

J.C. Díez, J.I. Peña, V.M. Orera, M. Sierra, Bol. Soc. Esp. Ceram. V. 43 (2004) 925-928.

J.C. Díez, M.A. Madre, A. Sotelo, J.I. Peña, Bol. Soc. Esp. Ceram. V. 46 (2007) 119-122.

W.W. Duley, Laser Processing and Analysis of Materials, Plenum Press, Nueva York, 1983.

S. Dunn, R.V. Kumar, D.J. Fray, Solid State Ionics 124 (1999) 133-142.

S.K. Durrani, J. Akhtar, M. Ahmad, M.A. Hussain, Mater. Chem. Phys. 100 (2006) 324-328.

P. Escribano, J.B. Carda, E. Cordoncillo, Enciclopedia cerámica: Esmaltes y pigmentos cerámicos, Faenza Editrice Ibérica, Castellón, 2001.

R. Feigelson, J. Cryst. Growth 79 (1986) 669-680.

W.C. Fields, D. Fredrick, S. Grannemann, P. Hannan, I. Lukashevsky, U.S. Patent nº 5554335 (1996).

Y. Gao, Y. Masuda, T. Yonezawa, K. Koumoto, Mater. Sci. Eng. B 99 (2003) 290-293.

D.B. Gasson, B. Cockayne, J. Mater. Sci. 5 (1970) 100-104.

I.E. Gonenli, A. Cüneyt Tas, J. Eur. Ceram. Soc. 19 (1999) 2563-2567.

G. Groppi, F. Alessandri, C. Cristiani, J. Solid State Chem. 114 (1995) 326-336.

F. Gutiérrez Mora, A. Domínguez Rodríguez, V.V. Lennikov, G.F. de la Fuente, Key Eng. Mater. 423 (2010) 41-46.

T.L. Heath, The works of Archimedes, C.J. Clay and Sons, Cambridge University Press, Londres, 1897.

(<https://archive.org/details/worksofarchimede029517mbp>)

C.S. His, F.Y. Shiao, N.C. Wu, M.C. Wang, Solid State Commun. 125 (2003) 633-636.

C.J. Howard, R.L. Withers, B.J. Kennedy, J. Solid State Chem. 160 (2001) 8-12.

S. Hui, A. Petric, J. Eur. Ceram. Soc. 22 (2002) 1673-1681.

H. Iwahara, T. Esaka, H. Uchida, N. Maeda, Solid State Ionics 3/4 (1981) 359.

H. Iwahara, T. Yajima, T. Hibino, H. Uchida, J. Electrochem. Soc. 140 (1993) 1687.

N. Iyi, Z. Inoue, S. Takekawa, S. Kimura, J. Solid State Chem 52 (1984) 66-72.

J.C. Ray, R.K. Pati, P. Pramanik, J. Eur. Ceram. Soc. 20 (2000) 1289-1295.

M. Jansen, Angew. Chem. Int. Ed. 41 (2002) 3746-3766.

K. Kimura, M. Ohgaki, K. Tanaka, H. Morikawa, F. Marumo, J. Solid State Chem. 87 (1990) 186-194.

E.W. Kreutz, J. Gottmann, J. Eur. Ceram. Soc. 24 (2004) 979-984.

R. Lahoz, Tesis Doctoral, Universidad de Zaragoza (2006).

H.T. Langhammer, T. Müller, R. Böttcher, H.P. Abicht, Solid State Sci. 5 (2003) 965-971.

A. Larrea, G.F. de la Fuente, R.I. Merino, V. Orera, J. Eur. Ceram. Soc. 22 (2002) 191-198.

J. Lawrence, L. Li, Appl. Surf. Sci. 168 (2000) 71-74.

J. Le, L.N. van Rij, R.C. van Landschoot, J. Schoonman, J. Eur. Ceram. Soc. 19 (1999) 2589-2591.

V.V. Lennikov, P.E. Kazin, D.Y. Tretyakov, G.F. de la Fuente, Z. Anorg. Allg. Chem. 630 (2004) 2337-2342.

I. Levin, T.G. Amos, S.M. Bell, L. Farber, T.A. Vanderah, R.S. Roth, B.H. Toby, J. Solid State Chem. 175 (2003) 170-181.

D.R. Lide (ed.), Handbook of chemistry and physics, 84^a ed., CRC Press, Boca Raton, 2004.

H-Q. Ling, A-D. Li, D. Wu, Y-F. Tang, Z-G. Liu, N-B. Ming, Mater. Chem. Phys. 75 (2002) 170-173.

J. Llop, Tesis doctoral, Universitat Jaume I, 2015.

C. López-Gascón, Tesis Doctoral, Universidad de Zaragoza, 2005.

R.F. Louh, Y.H. Hsu, Mater. Chem. Phys. 79 (2003) 226-229.

M. Manso, M. Langlet, J.M. Martínez-Duart, Mater. Sci. Eng. C 23 (2003) 447-450.

T. Matsuda, S. Yamanaka, K. Kurosaki, S. Kobayashi, J. Alloy Comp. 351 (2003) 43-46.

M. Mendes, V. Oliveira, R. Vilar, F. Beinhorn, J. Ihlemann, O. Conde, Appl. Surf. Sci. 154-155 (2000) 29-34.

MIT (Massachusetts Institute of Technology); Archimedes' Death Ray: Idea Feasability Testing, Oct 2005.

http://web.mit.edu/2.009/www/experiments/deathray/10_ArchimedesResult.html.

M. Mora, C.I. López-Gascón, J.C. Díez, E. Martínez, G.F. de la Fuente, IEEE Trans. Appl. Supercon. 13 (2003) 3188-3191.

M. Mora, F. Gimeno, L.A. Angurel, G.F. de la Fuente, Supercond. Sci. Technol. 17 (2004) 1133-1138.

H.-K. Müller-Bauschbaum, H. Pausch, Z. Naturforsch. 34B (1979,a) 371-374.

- H.-K. Müller-Bauschbaum, H. Pausch, Z. Naturforsch. 34B (1979,b) 375-377.
- S. Mustofa, T. Araki, T. Furusawa, M. Nishida, T. Hino, Mater. Sci. Eng. B 103 (2003) 128-134.
- J. Nair, P. Nair, E.B.M. Doesburg, J.G. van Ommen, J.R.H. Ross, A.J. Burggraaf, F. Mizukmi, J. Mater. Sci. 33 (1998) 4517.
- T. Nguyen, E. Djurado, Solid State Ionics 138 [3-4] (2001) 191-197.
- H.J. Niu, I.T.H. Chang, Scripta Mater. 41 (1999) 25-30.
- I. Núñez, J.V. Poré, P. Escribano, E. Cordoncillo, J.B. Carda, Cerámica Información 221 (1996) 3-18.
- I. Núñez, J.V. Poré, V. Esteve, E. Cordoncillo, J.B. Carda, Key Eng. Mater. (1997) 57-60.
- I. Núñez, J.V. Poré, P. Escribano, E. Cordoncillo, V. Kozhukharov, J.B. Carda, Bol. Soc. Esp. Ceram. V. 37 (1998) 291-298.
- T. Osaka, C. Numako, K. Koto, Mater. Res. Bull. 34 (1999) 11-24.
- J. Pascual Cosp, A.J. Ramírez del Valle, J. García-Forteza, P.J. Sánchez-Soto, Bol. Soc. Esp. Ceram. V. 40 (2001) 369-376.
- J. Pascual Cosp, A.J. Ramírez del Valle, J. García-Forteza, P.J. Sánchez-Soto, Mater. Lett., 55 (2002) 274-280.
- H. Pausch, H.-K. Müller-Bauschbaum, Z. Naturforsch. 34B (1979) 378-379.

A.A. Peligrad, E. Zhou, D. Morton, L. Li, Opt. Laser Technol. 33 (2001) 7-13.

Plutarco, Vidas paralelas: Marcelo, Tomo II, Ed. Gredos, Madrid, 2006.

M. Pollet, S. Marinel, G. Desgardin, J. Eur. Ceram. Soc. 24 (2004) 119-127.

H.S. Potdar, S.B. Deshpande, A.J. Patil, A.S. Deshpande, Y.B. Kholam, S.K. Date, Mater. Chem. Phys. 65 (2000) 178-185.

F. Quintero, J. Pou, F. Lusquiños, M. Boutinguiza, R. Soto, M. Pérez-Amor, Bol. Soc. Esp. Ceram. V. 45 (2006) 87-95.

M. Ramajo, E. Brzozowski, M.S. Castro, Bol. Soc. Esp. Ceram. 43 (2004) 691-694.

J.F. Ready, Industrial Applications of Lasers, 2ª Ed., Academic Press, San Diego, 1997.

J.F. Ready, LIA Handbook of Laser Materials Processing, Laser Institute of America, Magnolia Pub., Orlando, 2001.

J.W. Restrepo, J.M. Fernández-Pradas, M.A. Gómez, P. Serra, J.L. Morenza, Appl. Surf. Sci. 253 (2006) 2272-2277.

B. Robertz, F. Boschini, R. Cloots, A. Rulmont, Int. J. Inorg. Mater. 3 (2001) 1185-1185.

H.G. Rubahn, Laser Applications in Surface Science and Technology, John Wiley & Sons, Nueva York, 1999.

A. Salazar, J.Y. Pastor, J. Llorca, J.I. Peña, I. de Francisco, P.B. Oliete, Bol. Soc. Esp. Ceram. V. 44 (2005) 193-198.

A.N. Samant, N.B. Dahotre, J. Eur. Ceram. Soc. 29 (2009) 969-993.

L. Sánchez-Muñoz, J.B. Carda, Enciclopedia cerámica: Materias primas y aditivos Vol. II, Faenza Editrice Ibérica SL, Castellón, 2003.

A. Sappey, N. Nogar, Laser Ablation, Springer-Verlag, Berlín, 1994.

A.L. Schawlow, C.H. Townes, Phys. Rev. 112 (1958) 1940.

W.T. Silfvast, Laser Fundamentals, 2ª ed., Cambridge University Press, Nueva York, 2004.

W.M. Steen, Laser Material Processing, 2ª ed., Springer-Verlag, Londres, 1998.

S.K. Tadokoro, E.N.S. Muccillo, J. Alloy Comp. 344 [1-2] (2002) 186-189.

P. Tartaj, T. González-Carreño, C.J. Serna, M. Ocaña, J. Solid State Chem. 128 (1997) 102-108.

J.K. Thomas, H.P. Kumar, R. Pazhani, S. Solomon, R. Jose, J. Koshy, Mater. Lett. 61 (2007) 1592-1595.

A. Tombak, J.P. Maria, F.T. Ayguavives, J. Zhang, G.T. Stauf, A.I. Kingon, A. Mortazawi, IEEE Trans. Microw. Theor. Tech. 51 (2003) 462-467.

F. Träger (ed.), Springer Handbook of Lasers and Optics, Springer Science+Business Media, Nueva York, 2007.

S.W. Wang, X.X. Huang, J.K. Guo, B.S. Li, Mater. Lett. 28 [1-3] (1996) 43-46.

P.L. Wise, I.M. Reaney, W.E. Lee, T.J. Price, D.M. Iddles, D.S. Cannell, J. Eur. Ceram. Soc. 21 (2001) 2629-2632.

- L. Xinju et al., Laser Technology, 2^a ed., CRC Press, Boca Raton, 2010.
- J. Xu, W. Menesklou, E. Ivers-Tiffée, J. Eur. Ceram. Soc. 24 (2004) 1735-1739.
- W. Xuwen, Z. Zhiyong, Z. Shuixian, Mater. Sci. Eng. B86 (2001) 29-33.
- T. Yajima, H. Suzuki, T. Yogo, H. Iwahara, Solid State Ionics 51 (1992) 101-107.
- T. Yajima, K. Koide, H. Takai, N. Fukatsu, H. Iwahara, Solid State Ionics 79 (1995) 333.
- M.J. Young, C.E. Marzano, U.S. Patent Application nº 20100006546.

ANEXO I

ARTÍCULOS PUBLICADOS

SOLID STATE SCIENCES

9 (2007) 404-409

Available online at www.sciencedirect.com

Solid State Sciences 9 (2007) 404–409

www.elsevier.com/locate/ssscie

In situ synthesis of composite $\text{MTiO}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$ coatings via laser zone melting

V.V. Lennikov^a, J.M. Pedra^b, J.J. Gómez^c, G.F. de la Fuente^{a,*}, J.B. Carda^{b,**}^a Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón (CSIC-Univ. Zaragoza), Zaragoza, Spain^b Dept. Química Inorgánica i Orgànica, Universitat Jaume I, Castelló, Spain^c Servei Central d'Instrumentació Científica, Universitat Jaume I, Castelló, Spain

Received 22 January 2007; received in revised form 12 March 2007; accepted 14 March 2007

Available online 31 March 2007

Abstract

Laser zone melting was employed in this work to prepare MTiO_3 based coatings over commercial, polycrystalline Al_2O_3 substrates, using the corresponding mixtures of powdered alkaline earth carbonates and TiO_2 as starting materials. In situ synthesis of the series $M = \text{Ca, Sr, Ba}$ was studied using a CO_2 laser as the heating source, emitting at $10.6\text{ }\mu\text{m}$, following substrate preheating to a temperature of $750\text{ }^\circ\text{C}$ and sample displacement speed of 500 mm h^{-1} . Microstructure (SEM) and phase composition (XRD) demonstrated in situ formation of crystalline MTiO_3 perovskite ($M = \text{Ca, Sr}$), MAI_2O_4 ($M = \text{Ca}$), $\text{MAI}_{12}\text{O}_{19}$ magnetoplumbite type ($M = \text{Sr}$) and $\text{MAI}_{14}\text{O}_{22}$ β -alumina type ($M = \text{Ba}$) phases. Substantial interaction with the substrate resulted in stable, $50\text{--}150\text{ }\mu\text{m}$ thick, composite coatings.

© 2007 Elsevier Masson SAS. All rights reserved.

Keywords: Laser zone melting; $\text{MTiO}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$ composite coatings; Aluminates

1. Introduction

Selective laser synthesis, a laser zone heating treatment where sintering or melting takes place, has been recently used to prepare alloys and consolidate metal powder into 3D complex geometry solids [1]. More recently, it has been shown to offer interesting advantages for the synthesis of high melting solids from their constituents [2]. In addition, combined with proper substrates and optical accessories, it may be used to prepare large area coatings, as desired for many applications foreseen for functional materials.

Larrea et al. have recently demonstrated the use of the laser zone melting technique for the preparation of refractory $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$ eutectics with excellent degrees of texture [3]. These authors discussed the microstructure of the products

obtained as a function of the solidification interfaces found for the combination of a line laser focus with the displacement of the planar geometry consolidated preform used as precursor.

Mora et al. have more recently shown that the technique may also be applied successfully to obtain BSCCO superconductor monoliths [4] and coatings onto single crystal MgO substrates [5]. These coatings exhibited attractive superconductor properties, maintaining the T_c values (ca. 90 K) of the pure $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8-\delta}$ compound and displaying high critical currents.

MTiO_3 compounds exhibit interesting dielectric properties [6–8], which make them attractive as potential candidate components for applications in multilayer capacitors [9], microwave devices [10], solid oxide fuel cells [11], etc. They have been prepared in thin film format using conventional methods such as Pulsed Laser Deposition (PLD) [12], Radio-frequency Magnetron Sputtering [13], Electrophoretic Deposition [14], Liquid-Phase Deposition [15] and Sol–Gel [16], among others, and as thick films using screen printing [17].

* Corresponding author. Tel.: +34 976 762527; fax: +34 976 761957.

** Corresponding author.

E-mail address: xerman@unizar.es (G.F. de la Fuente).

The laser zone melting (LZM) technique is used in the present work to study the in situ synthesis of MTiO_3 compounds, where $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$, starting from the corresponding MCO_3 and TiO_2 powder mixtures pre-coated onto Al_2O_3 substrates. Phase formation and reactivity with the substrate are studied using SEM with EDS microanalysis and XRD methods.

Although the laser-induced melting technique presented here is not in itself a “soft” preparative method, it does open an energy-selective, photothermal synthetic route where extreme high temperatures may be reached in the search for reactions not properly explored to date. It thus opens the possibility of exploring a unique part of the energy landscape concept proposed by Jansen [18]. In fact, it is the rapid solidification rates achieved, rather than the high temperatures attained, which make this synthetic method attractive to study reactions between refractory solids, as demonstrated in the original work of Müller-Buschbaum and Pausch [19]. In addition, it has been demonstrated convenient to obtain crystals of highly refractory oxides [20]. In essence, the laser allows the synthesis of metastable phases, basically frozen-in from high temperatures under the mentioned high cooling rates.

2. Experimental

Starting materials used to prepare precursor coatings included CaCO_3 (PANREAC, 99%, analytical grade), SrCO_3 (99.9%, DIOPMA), BaCO_3 (PANREAC, 99%, analytical grade) and TiO_2 (Aldrich, 99%). These were mixed in the corresponding amounts inside a Retsch 2000 Ball Mill with an agate mortar, using isopropyl alcohol (PANREAC, chemical purity) as a liquid suspension medium with a 20% solid charge. The resultant suspension was coated onto commercial $5 \times 30 \times 0.5 \text{ mm}^3$ polycrystalline (mean grain size ca. $10 \mu\text{m}$) alumina plates using a standard screen-printing device. The coated plates were then dried for a period of 1 h at 100°C before the laser zone melting (LZM) process [21] was carried out.

The LZM process was performed using a Rofin-Sinar 300 W SLAB-type CO_2 laser emitting at a wavelength $\lambda = 10.6 \mu\text{m}$. The laser beam was directed through a set of flat, gold-coated, Cu mirrors at 45° into a parabolic focusing mirror, which transformed the circular cross-section beam into a line measuring 15 mm in width and 1 mm in thickness. The line was incident at a normal angle to the sample and in the orientation shown in Fig. 1, where the LZM procedure followed is illustrated. The laser power was set for all samples at 130 W, while the stage scanning speed was established at 500 mm h^{-1} . All the samples processed were preheated to 750°C with a resistance furnace. The process temperatures at the molten zone typically approached $2100 \pm 100^\circ\text{C}$ in all cases, as determined by observation with a Minolta Land Cyclops 52 IR pyrometer. Typical gradients within the sample, along the main translation axis, are in the order of 3000 K mm^{-1} .

Samples were initially characterised by X-ray diffraction (XRD), using a Siemens D5000D diffractometer ($\text{CuK}\alpha$) in as-obtained format. Samples were then cut using a diamond

Fig. 1. Illustration of the laser zone melting (LZM) process described in this paper. The previously coated ($\text{MCO}_3 + \text{TiO}_2$) Al_2O_3 substrate is placed on a linear movement translational stage. The laser beam is focused as a transversal line and scanned through the surface of the sample in the direction opposite to stage movement.

wheel precision saw, dried and carbon-coated for scanning electron microscopy (SEM, LEO 440i) observation of their surfaces and cross-sections (parallel and perpendicular to the scanning direction). Elemental analyses were performed during SEM observation using a coupled EDS unit (Oxford Instruments).

3. Results and discussion

3.1. XRD characterisation

According to X-ray diffraction measurements obtained on the surfaces of the laser-prepared samples, important differences are observed in the crystalline phases found as a function of the alkaline earth element present. The diffractograms shown in Fig. 2 exhibit these differences clearly. For example, Fig. 2(a) evidences the presence of CaTiO_3 (perovskite, stars), along with Al_2O_3 (corundum, rhombus) at the uppermost layer of the “composite” coating obtained. The latter phase should not be visible unless Al_2O_3 has diffused significantly through the titanate layer and reached a considerable concentration,

Fig. 2. XRD patterns obtained on the following laser treated samples: (a) $\text{CaO-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ | $\blacklozenge$ Al_2O_3 ; $\star$ CaTiO_3 ; $\blacktriangle$ CaAl_2O_4 ; (b) $\text{SrO-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ | $\blacklozenge$ Al_2O_3 ; $\bullet$ SrTiO_3 ; $\blacktriangle$ $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$; (c) $\text{BaO-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ | $\blacklozenge$ Al_2O_3 ; $\blacktriangledown$ $\text{BaAl}_{14}\text{O}_{22}$.

intermixed with the perovskite phase to form a composite-like coating. Formation of a small amount of CaAl_2O_4 is also identified in the XRD pattern, apparently as a product of limited reaction between CaO and Al_2O_3 . This reaction takes place during solidification from the melt. The alkaline earth carbonate decomposes into the oxide during the melting process, while bubbling is observed, as expected for the accompanying CO_2 release.

Fig. 2(b) exhibits the presence of three crystalline phases, which correspond to the expected perovskite (SrTiO_3), corundum (Al_2O_3) and another crystalline phase from the Sr–Al–O system. The perovskite phase is the expected product of the in situ reaction between the starting components within the coating. Corundum appears, as pointed out for Fig. 2(a), from the dispersion of Al_2O_3 grains at the solid–melt interface, followed by solidification within the composite coating. The third product, identified as the hexaluminate SrAl_2O_9 , is well known to crystallise with the magnetoplumbite structure [22]. This particular phase, produced by reaction of SrO with Al_2O_3 during the melting–solidification process, is indicative of a higher degree of reactivity of Al_2O_3 with SrO as compared to CaO, and of a higher ease of formation of the Sr hexaluminate vs. its Ca analogue.

In contrast, for the BaCO_3 – TiO_2 system (Fig. 2(c)) the coating obtained yields diffraction peaks corresponding to one of the nonstoichiometric Ba hexaluminates (ideal stoichiometry BaAl_2O_9) and Al_2O_3 (corundum) only. No perovskite phase is in principle observed by XRD, indicating that the reactivity of Ba is significantly different from that of Sr and Ca. This does not confirm the absence of BaTiO_3 , which may still form below the surface as a minor phase and appear hindered by the phases present above it. Ba thus exhibits a strong preference, under the present laser zone melting conditions, to react with Al_2O_3 in order to form the corresponding nonstoichiometric hexaluminate compound within the coating. The latter crystallises in a β -alumina type structure, previously described as a mixture of $\text{BaAl}_4\text{O}_{22}$ and $\text{BaAl}_6\text{O}_{15}$ [23]. The former phase is the one identified in the diffraction pattern of Fig. 2, and later confirmed by SEM (EDS) observation.

In addition, further XRD analyses suggest that texture plays an important role within the laser zone melting procedure used here to obtain the composite coatings presented, as expected for such a directional solidification process [3]. This is intuitively consistent with the modified peak intensity ratios for the observed reflections, expected for each of the crystalline phases present within each sample. Moreover, a preliminary X-ray diffraction pattern obtained on the Al_2O_3 substrate suggests that the original substrate is itself textured. Careful analysis of both, the substrate and the coating texture suggest that both, the laser-induced solidification process and the substrate texture, affect the final texture exhibited by the phases observed within the coating [5,24]. This is likely due to the fact that the directional solidification front is always partially in contact with the textured crystalline substrate, which thus acts as a seed in this recrystallisation process.

3.2. SEM observations

Scanning electron microscopy observation of the coated samples in backscattering mode and at low magnification revealed, in all cases, the presence of a composite-like or multiphase coating, a diffusion zone and the unaltered alumina substrate, as shown in Fig. 3 (a–c). With respect to the alkaline earth element present, the Ca sample exhibits a coating thickness of approx. 170 μm and a diffusion zone of ca. 140 μm . For the Sr sample, the coating exhibits an irregular thickness varying between 80 and 150 μm , while the diffusion zone is ca. 100 μm . For Ba, the thickness is more uniform with a value of approx. 240 μm , while the diffusion zone is ca. 180–200 μm , clearly the largest among the three samples. These observations are consistent with the higher reactivity of the Ba containing sample with the Al_2O_3 substrate, as suggested by the previous XRD results.

Fig. 4 shows that all the coatings obtained are free of cracks and discontinuities at the coating–substrate interface. A transition or adjustment region conforms the interface, where the coating and the unaffected substrate are bonded by a zone where extensive diffusion has taken place. In this zone, phases from both, the coating components and the substrate are found to conform a new multiphase adjusting layer. In addition, EDX analyses performed throughout the samples cross-sections indicate, for Fig. 4 (a) the presence of long (ca. 50–110 μm), textured Al_2O_3 grains, which align at varying angles to the vertical stemming from the substrate into the coating. This texture distribution may arise from the upward diffusion of the substrate component, induced by the steep temperature gradients imposed by laser zone heating and surface melting. This is consistent with recent studies on laser zone melting of rectangular cross-section, flat monoliths, where the cross-section of the melt–substrate interface has been the subject of extensive analysis [3,21]. Furthermore, the remaining white contrast phase observed in the figure corresponds, according to EDX, to the CaTiO_3 perovskite.

Fig. 4(b) corresponds to the cross-section of the Sr-containing coating. It appears similar to the Ca counterpart, although it exhibits an increased amount of highly textured Al_2O_3 grains within the laser-prepared coating. These grains appear preferentially oriented parallel to the substrate along the solidification direction, defined by the substrate movement during LZM, as discussed in the previous paragraph.

The fact that texture is observed at varying degrees within the samples studied here has been related with an origin on both, grain alignment on the substrate's surface and the laser zone melting process. The former appears to partially affect the final Al_2O_3 grain alignment found within the coating, according to the XRD results discussed earlier. For the CaO – TiO_2 system, the Al_2O_3 substrate does not appear to compete favourably with the reaction of CaO with TiO_2 to form the perovskite. CaTiO_3 is thus synthesized in situ and surrounded basically with alumina grains and only a limited amount of CaAl_2O_4 , identified by XRD to form part of the product mixture, dispersed within the coating.

Fig. 3. SEM micrographs obtained on the LLM thick coatings described in the text: view $\times 200$, cross-section cut perpendicular to sample displacement: (a) $\text{CaO-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$; (b) $\text{SrO-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$; (c) $\text{BaO-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ systems. Size bars correspond to 30 μm .

In the case of the SrO-TiO_2 mixture, its melting point is slightly higher than that of Al_2O_3 . SrTiO_3 forms to a lesser extent than CaTiO_3 and the increased temperature of the melt in contact with the substrate's surface yields dispersed alumina

Fig. 4. SEM micrographs obtained on the LLM thick coatings described in the text: cross-section cut close-up view $\times 1000$ for (a) $\text{CaO-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$. White contrast phase is CaTiO_3 and grey contrast phase is Al_2O_3 ; (b) $\text{SrO-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$. White contrast corresponds to SrTiO_3 , lighter grey to SrAl_2O_7 and dark grey to Al_2O_3 ; (c) $\text{BaO-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$. White contrast is assigned to BaTiO_3 , lighter grey to $\text{BaAl}_4\text{O}_{12}$ and dark grey to Al_2O_3 . Size bars correspond to 10 μm .

platelets, which in some instances appear aligned parallel to the substrate. In addition, SrAl_2O_9 is now observed as an important product, identified within the coating by XRD (Fig. 2) and SEM (Fig. 5).

Finally, the melting point temperature of BaTiO_3 is relative low (1625 °C) compared to those of CaTiO_3 (1980 °C) and SrTiO_3 (2080 °C) [19]. Due to this fact, alumina (whose melting point temperature is 2053 °C) and the identified barium aluminate will crystallise first at the advancing solid–liquid interface characteristic of LZM [3]. In the case of Ca and Sr compounds, the difference in their melting points is not so large; the titanate and aluminate formation processes could thus be concurrent, although a higher Al_2O_3 particle removal from the melt is expected with Sr since the substrate's melting point must be surpassed.

Three distinct phenomena taking place within these LZM processes may thus be proposed from the phases identified in Fig. 5: (i) recrystallisation of alumina, which yields the

large crystals observed after the laser treatment; (ii) formation of titanates as deduced from Fig. 5(a) and (b); and (iii) formation of aluminates, deduced from Fig. 5(b) and (c).

Recrystallisation of alumina appears in all cases, as observed in the SEM micrographs shown in Fig. 5, assigned to the high temperatures and thermal stress present at the substrate surface. These induce breakdown of intergranular forces and cause an important uptake of grains into the melt. Recrystallisation of these grains takes place directionally at the solidification front. Formation of titanates is the most significant process in the case of Ca and Sr; these are not clearly detected by XRD, however, in Ba samples. Formation of aluminates apparently becomes a competitive process in the sample containing Sr and may be considered the main process in the sample containing Ba. Nevertheless, SEM (EDX) observations suggest the possible formation of BaTiO_3 , the white contrast particles present as a minor phase in the form of a filling between the abundant aluminate grains in Fig. 5. These would form at lower temperatures and penetrate into the substrate, giving rise to the clearly observed diffusion zone identified previously. This diffusion zone is largest when $M = \text{Ba}$, and suggests that, as the BaTiO_3 phase would have the lowest melting point of all phases studied, liquid state diffusion may be an important factor in determining the thickness of such zone.

Since the laser treatment is performed at a traverse velocity of 500 mm h^{-1} , which is too high to reach thermodynamic equilibrium, the process may be considered to be under kinetic control. It would seem reasonable to assume, from X-ray diffraction results, that formation of the aluminate is apparently favoured vs. that of the titanate within the $\text{BaO-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ system. However, SEM observations suggesting liquid diffusion of the titanate phase into the substrate must be taken into consideration, as this phenomenon would account for the fact that BaTiO_3 is not detected by XRD. In any case, reactivity within these systems is additionally favoured by the high temperatures needed to reach the necessary steady state melting conditions for laser zone melting.

In summary and from an additional preparative point of view, the laser zone melting technique presented here yields dense, stable and thick multiphase coatings. These are obtained because of a certain degree of reactivity at the interface between an alkaline earth component of the reactant (specially in the case of Sr and Ba, increasing in this order) and the polycrystalline alumina substrate. Alternatively, they may appear because a high temperature liquid is present during sufficient time to allow alumina grains to segregate within the melt. These recrystallise as the temperature of the molten zone decreases sharply during the fast solidification process intrinsic to this method. This result is not surprising and opens the possibility of useful applications in the field of thermal barrier coatings, demonstrated recently using a similar laser method for the consolidation of typically porous plasma sprayed coatings [25].

4. Conclusions

Laser zone melting has been demonstrated here as a convenient technique to synthesize high melting binary solids,

Fig. 5. SEM micrographs obtained on the LZM thick coatings described in the text: surface close-up view $\times 1000$: (a) $\text{CaO-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$; (b) $\text{SrO-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$; (c) $\text{BaO-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$. Size bars correspond to 10 μm .

starting from their components, as dense, in situ coatings on commercial alumina substrates. The high temperatures reached during the LZM process yield diverse products within the coatings obtained, as a function of starting alkaline earth composition. These multiphase coatings appear well integrated onto the original substrate through a diffusion layer, where intermediate phases are formed and provide conditions for potential excellent mechanical stability.

According to XRD and SEM studies, CaTiO_3 and SrTiO_3 are readily formed in situ within the coating, although important differences are ascertained between both cases. In the former, mainly the perovskite and alumina are observed within the product, although a small amount of CaAl_2O_4 is also observed by XRD. In the latter, the perovskite, alumina and SrAl_2O_4 are all found. In contrast, BaTiO_3 is not observed by XRD but could be present below the coating surface, as suggested by EDX analyses performed during SEM studies. BaAl_2O_4 is mainly observed coexisting with alumina within the composite coating. These differences are assigned to the reactivity of the respective Ca, Sr and Ba alkaline earth species present in the starting materials with TiO_2 and Al_2O_3 (substrate), as well as to the high surface temperatures intrinsic to laser zone melting. Reactivity increases within the series $\text{Ca} < \text{Sr} < \text{Ba}$; in the case of Ca, reactivity with the substrate is lowest and only a minor amount of aluminate is found. In the case of Ba, the opposite behaviour is encountered, yielding no XRD observable Ba–Ti–O product. Alumina grains are, in all cases, dispersed throughout the coating, possibly as a consequence of the proximity of the coating mixture and substrate melting points.

Acknowledgements

The authors acknowledge support from the NATO Scientific Program and the Spanish Ministry of Science and Technology, projects DPI-2002-01986, MAT2000-P4-005-02, FIT-030000-2003-201 (PROFIT), and PTR95-0929-OP (PETRI), as well as financial support from the DGA through its Consolidated Research Group Programme.

References

- [1] H.J. Niu, I.T.H. Chang, *Scripta Mater.* 41 (1999) 25–30; Y.P. Kathuria, *Surf. Coat. Technol.* 116–119 (1999) 643–647.
- [2] J. Bakali, E. Fortanet, G.F. de la Fuente, R. Lahoz, L.C. Estepa, G. Peris, I. Marinova, R. Pavlov, J.M. Pedra, J. Carda, *Key Eng. Mater.* 264–268 (2004) 317–321.
- [3] A. Larrea, G.F. de la Fuente, R.I. Merino, V. Orera, J. Eur. Ceram. Soc. 22 (2002) 191–198.
- [4] M. Mora, C.I. López-Gascón, J.C. Díez, E. Martínez, G.F. de la Fuente, *IEEE Trans. Appl. Supercon.* 13 (2003) 3188–3191.
- [5] M. Mora, F. Gimeno, L.A. Angurel, G.F. de la Fuente, *Supercond. Sci. Technol.* 17 (2004) 1133–1138.
- [6] F. Bahri, H. Khemakhem, A. Simon, R. Von Der Mühl, J. Ravez, *Solid State Sci.* 5 (2003) 1235–1238.
- [7] H.T. Langhammer, T. Müller, R. Böttcher, H.-P. Abicht, *Solid State Sci.* 5 (2003) 965–971.
- [8] M. Ramajo, E. Brzozowski, M.S. Castro, *Bol. Soc. Esp. Ceram. V.* 43 (2004) 691–694.
- [9] C.-S. His, F.-Y. Shiao, N.-C. Wu, M.-C. Wang, *Solid State Commun.* 125 (2003) 633–636.
- [10] P.L. Wise, I.M. Reaney, W.E. Lee, T.J. Price, D.M. Iddles, D.S. Cannell, *J. Eur. Ceram. Soc.* 21 (2001) 2629–2632; A. Tombak, J.P. Maria, F.T. Ayguavives, J. Zhang, G.T. Stauff, A.I. Kingon, A. Mortazawi, *IEEE Trans. Microw. Theor. Tech.* 51 (2003) 462–467.
- [11] S. Hui, A. Petric, *J. Eur. Ceram. Soc.* 22 (2002) 1673–1681.
- [12] E.W. Kreutz, J. Gottmann, *J. Eur. Ceram. Soc.* 24 (2004) 979–984; C.J. Howard, R.L. Withers, B.J. Kennedy, *J. Solid State Chem.* 160 (2001) 8–12; S. Mustofa, T. Araki, T. Furusawa, M. Nishida, T. Hino, *Mater. Sci. Eng. B103* (2003) 128–134.
- [13] J. Xu, W. Menesklou, E. Ivers-Tiffé, *J. Eur. Ceram. Soc.* 24 (2004) 1735–1739.
- [14] R.-F. Louh, Y.-H. Hsu, *Mater. Chem. Phys.* 79 (2003) 226–229.
- [15] Y. Gao, Y. Masuda, T. Yonezawa, K. Koumoto, *Mater. Sci. Eng. B99* (2003) 290–293.
- [16] M. Manso, M. Langlet, J.M. Martínez-Duart, *Mater. Sci. Eng. C23* (2003) 447–450; W. Xuewen, Z. Zhiyong, Z. Shuixian, *Mater. Sci. Eng. B86* (2001) 29–33.
- [17] A.F.L. Almeida, P.B.A. Fechine, J.M. Sasaki, A.P. Ayala, J.C. Góes, D.L. Pontes, W. Margulis, A.S.B. Sombra, *Solid State Sci.* 6 (2004) 267–278.
- [18] M. Jansen, *Angew. Chem. Int. Ed.* 41 (2002) 3746–3766.
- [19] H.-K. Müller-Buschbaum, H. Pausch, *Z. Naturforsch.* 34b (1979) 371–374; H.-K. Müller-Buschbaum, H. Pausch, *Z. Naturforsch.* 34b (1979) 375–377; H. Pausch, H.-K. Müller-Buschbaum, *Z. Naturforsch.* 34b (1979) 378–379.
- [20] D.B. Gasson, B. Cockayne, *J. Mater. Sci.* 5 (1970) 100–104; R. Feigelson, *J. Cryst. Growth* 79 (1986) 669–680.
- [21] C. López-Gascón, Ph.D. Thesis, University of Zaragoza, 2005.
- [22] K. Kimura, M. Ohgaki, K. Tanaka, H. Morikawa, F. Marumo, *J. Solid State Chem.* 87 (1990) 186–194.
- [23] S. Dunn, R.V. Kumar, D.J. Fray, *Solid State Ionics* 124 (1999) 133–142; N. Iyi, Z. Inoue, S. Takekawa, S. Kimura, *J. Solid State Chem.* 52 (1984) 66 see also; G. Groppi, F. Assandri, C. Cristiani, *J. Solid State Chem.* 114 (1995) 326–336.
- [24] V.V. Lennikov, P.E. Kazin, D. YuTret'yakov, G.F. de la Fuente, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 630 (2004) 2337–2342.
- [25] J.C. Díez, J.I. Peña, V.M. Orera, M. Sierra, *Bol. Soc. Esp. Ceram. V.* 43 (2004) 925–928.

**INTERNATIONAL JOURNAL OF
APPLIED CERAMIC TECHNOLOGY**

8 (5) (2011) 1208-1217

Int. J. Appl. Ceram. Technol., 8 [5] 1208–1217 (2011)
DOI:10.1111/j.1744-7402.2010.02566.x

International Journal of

Applied Ceramic TECHNOLOGY

Ceramic Product Development and Commercialization

Laser Engraving of Ceramic Tiles

Ruth Lahoz and German F. de la Fuente*

*Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón (CSIC-Universidad de Zaragoza), María de Luna 3,
E50018 Zaragoza, Spain*

José M. Pedra and Joan B. Carda

Department de Química Inorgànica i Orgànica, Universitat Jaume I, 12071 Castellón, Spain

Industrial ceramic tiles were subjected to ablation in air using a pulsed Nd:YAG laser under varying repetitive scanning and laser irradiance conditions. Two distinct photothermal ablation regimes were identified related to vaporization ($<70 \text{ MW/mm}^2$, vapor plume) and species breakdown ($>70 \text{ MW/mm}^2$, plasma plume) processes. X-ray diffraction and scanning electron microscopic studies indicated that the ablation of red clay and porcelain tiles followed different paths. Surface melting in clay tiles reduced the efficiency of ablation as the number of cycles and irradiance increased. The method enables high-definition, noncontact engraving in industrial ceramic surfaces.

Introduction

Modern processing methods and important physico-chemical properties that characterize ceramic materials of interest to the ceramic tile industry have been

recently reviewed.^{1,2} The state-of-the-art of conventional ceramic tile processing methods has advanced rapidly in recent years, in part because flexography and rotatory engraving machines, as well as ink-jet technology, have been and are being introduced, respectively, into production processes.³ Severe limits in the drawing definition, especially concerning tile relieves, still suffer, however, from the limits intrinsic to the conventional fabrication methods (pressing and/or machining). Sharp lines and angles are not achievable, for example, due to the obstruction of the punch and to

This work was financially supported by DGA for Consolidated Research Groups and by the Spanish Ministry of Education and Science, through projects MAT2000-P4-005-02, FIT-030000-2003-201 (PROFIT), DPI2002-01986, and CEN2007-2014.

*xerman@unizar.es

© 2010 The American Ceramic Society

the tool geometry, both in pressing and machining operations, respectively.

Laser technology offers a modern tool not yet exploited in ceramic tile manufacturing, as demonstrated recently on white porcelain tiles.^{4,5} The latter work presents the first demonstration of high-definition machining of ceramics for decorative purposes, and reviews the advantages of the laser and its modes of operation for decorating industrial ceramic tiles.

Most of the work reported in the literature concerning either laser melting or ablation of ceramics has dealt with essentially pure oxides, nitrides, or carbides, or mixtures thereof, as well as clay bricks.^{6–15} A good number of literature reports and patents have appeared, where CO₂ lasers have been used to process ceramic surfaces or bulk.^{16–19} A distinct difference is known to characterize mid-IR (CO₂) and nIR (Nd:YAG) laser processing from an optical absorption point of view.²⁰ An even larger difference results if nIR lasers are used in pulsed mode, because the irradiance values increase significantly, and so does the ablation rate. Results obtained on the Nd:YAG-induced laser ablation of heterogeneous ceramic materials, typically used in the floor and wall tile industry, are presented here.

The objective of the present study is thus to explore the use of commercially available Nd:YAG lasers emitting at 1064 nm, as novel tools to perform engravings on the surface of industrial ceramic tiles. More specifically, this study is focused on the characterization of structural and microstructural changes produced by the laser irradiation, and the identification of the laser parameters affecting the ablation rates and the engraving definition and efficiency. The starting ceramic tiles and the laser-modified products were characterized by X-ray diffraction (XRD) and Optical and scanning electron microscopy (SEM).

Experimental Procedure

Irradiation experiments were carried out using a Q-Switched Nd:YAG laser system (Baasel®, Rofin-Baasel Lasertech, Starnberg, Germany) emitting at 1064 nm. The laser's nominal power of 65 W and pulses of ca. 0.4 μ s, yield peak power levels approaching 10⁷ W at 5 kHz pulse repetition rates. Laser power measurements were performed with a Coherent LabMaster-E Power Meter (Coherent, Santa Clara, CA), fitted with 20 and 100 W sensor heads.

The experimental workstation used here has an output unit containing a set of galvanometric mirrors that allow precise XY movement of the laser beam. A uniform laser spot at a maximum deviation of 24.5° is thus achieved through a coupled flat field lens with a focal length of 160 mm, which results in a spot size of ca. 20 μ m.²¹

The materials used include two red clay and one white clay, as well as gray and white porcelain-type commercial tiles (Esmaltes, L'Alcora, Castellón, Spain). These are essentially composed of a mixture of clay, quartz, and feldspar, as well as organic additives in the green state, and in several cases, zircon (ZrSiO₄) as a *whitening* agent. No significant elemental composition differences were found between untreated and laser processed tiles, as analyzed by X-ray fluorescence (Bruker model S4 Pioneer spectrophotometer, Karlsruhe, Germany).²¹

Characterization measurements were performed with optical (Wild Heerbrugg M650) and scanning electron microscopes (LEO 440i, Oberkochen, Germany and JEOL JSM-7001F, Tokyo, Japan), the latter fitted with EDS analysis units (Oxford Instruments, Buckinghamshire, U.K.). XRD experiments were performed using a Siemens D5000D diffractometer (Munich, Germany) ($\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 0.1541$ nm), directly on the surfaces obtained by laser processing, using a special sample holder at 40 kV, 30 mA, 2 θ range of 15°–70°, and with a 0.050° and 1-s step angle and time, respectively.

Results and Discussion

Laser Ablation of Ceramics

Photothermal and/or photochemical interaction mechanisms tend to predominantly influence the pulsed laser interaction with materials.^{4–7,21} Laser ablation occurs when the energy absorbed by the material is sufficiently intense to produce vaporization and expulsion of its outermost layers. In order to achieve the vaporization of the material, the irradiance must be higher than the ablation threshold of the irradiated material. As a normal rule, the surface damage also increases as a function of irradiance, and thus an optimum balance must be found in order to maximize process throughput (increasing irradiance) and minimize damage (decreasing irradiance and/or decreasing pulse width).

The irradiance effect on ablation rates may distinguish between two regimes, as reported in the literature.²² When irradiance values are moderate, but above

the characteristic ablation threshold of the substance irradiated ($< \text{MW}/\text{cm}^2$), the bulk of the material is slightly affected by the laser radiation and the process occurs only within the sample's surface, so that low ionization energy species can be observed in the vapor cloud.⁷ For higher irradiance values ($> \text{GW}/\text{cm}^2$), laser radiation transfers much more energy into the sample's surface, where high temperature and pressure gradients generate an intense plasma plume. These conditions generate visible craters, which clearly affect the bulk of the material. Species rejected from the material generate a recoil pressure that throws away the melted surface layer producing, at the same time, a mechanical shock-wave that favors the ejection process.

Ablation and Engraving Rates

The engraving depth is thus proposed as the most important optimization parameter for the present ablation process, as long as the damage threshold is not surpassed. The damage threshold is defined here as that minimum level of irradiance that produces either uncontrolled material removal from the irradiated surface, or cracks within it. The engraving rate was measured in terms of the ablation rates, which depend principally on the irradiance and on the number of laser scans (passes or cycles) applied to the same area of the material's surface. All of the results presented here have been obtained under conditions established below the damage threshold of each material. The latter is the subject of studies presently underway.

The dependence of the ablation depth on the number of passes or processing cycles is thus plotted in Fig. 1 for four types of ceramic tiles. These include essentially two types of clay (red and white) and porcelain tiles, respectively. Two different red clay tiles, similar in composition, were used (types 1 and 2 in Fig. 1), together with two types of porcelain tiles (labeled white and gray in Fig. 1). As can be observed, this dependency follows a typical linear progression within the initial stages and up to approximately six cycles. After this point, the process appears to stabilize as a consequence of laser beam attenuation. This may be caused by the dispersion of ejected particles stemming from the surface, as well as by ablation plume absorption and/or blocking of the incident laser radiation. Both of these should become ever-more important as the engraving depth increases, in parallel with the increasing difficulty expected for ejection from surfaces surrounded by deep walls (larger as-

Fig. 1. Influence of the number of laser passes or processing cycles on the ablation depth of the different types of ceramic tiles subjected to the present study. These included white clay (■), red clay type 1 (◇), red clay type 2 (△), grey porcelain (●), and white porcelain (▲) tiles, respectively.

pect ratio in the engraved channels). A complementary explanation must consider, however, the relative amount of melt observed between clay and porcelain tiles. As the number of processing cycles increases, so does the depth of the melt present at the surface of incidence. Apparently, the melt absorbs a percentage of the incident laser radiation, decreasing the ablation efficiency accordingly. In fact, the increased presence of melt in red clay tiles explains, in part, why the ablation efficiency loss is more pronounced in their case. Moreover, the ablation rate slope continues to be steeper for porcelain tiles, indicating a more efficient ablation process and deeper engraving. Although the melting process consumes a considerable amount of the laser input energy, depriving the accompanying ablation processes (evaporation, sublimation, mechanical shockwave break-up of grain agglomerates, etc.) from occurring efficiently,⁷ it is not the only factor affecting engraving. In fact, particle removal caused by the presence of intense shock waves associated to ablation, combined with the poor resistance to thermal shock, typical of porcelain tiles, may also contribute to the engraving process efficiency in a significant manner.

On the other hand, Fig. 2 shows the values of the ablation depth as a function of irradiance. The curves exhibit similar behavior, except for two accentuated differences between red clay and porcelain tiles. They follow similar linear progressions as a function of the irradiance up to ca. $70 \text{ MW}/\text{mm}^2$. Above this value, the slopes of porcelain and red clay tiles differ significantly,

Fig. 2. Influence of the laser irradiance on the ceramic tile's surface ablation depth, corresponding to the same materials presented in Fig. 1. These included white clay (■), red clay type 1 (◆), red clay type 2 (▲), gray porcelain (●), and white porcelain (▲) tiles, respectively.

consistent with the behavior observed in Fig. 1. This difference in slopes is associated with the existence of two distinct ablation mechanisms, which are responsible for driving the engraving process in two distinct regimes. These are consistent with previous reports appearing in the literature^{7,8,21,22} and are described in the introduction section of this paper. These regimes could, in principle, be related to the energy characteristics of the plasma plume formed during the process. Low-intensity plasma thus yields a nearly linear engraving behavior, with a similar slope for all of the tiles subjected to ablation. Above a threshold value of ca. 70 MW/mm², the ablated volume increases more rapidly for porcelain tiles and decreases significantly for red clay tiles, although it maintains a linear behavior in all cases. These distinct slopes are illustrated in Fig. 2 with red, blue, light gray and dark gray lines, which correspond to red clay, white clay, white porcelain, and gray porcelain tiles, respectively. According to published work,^{7,8,22} the initial stage of the observed ablation process, represented by the slopes below 70 MW/mm² is identified with a critical irradiance level to promote species into a vapor plume. Higher irradiance values, above a second critical level, correspond to the dielectric breakdown of species within the vapor plume.

Figure 3 contains a graphical illustration of the above effects. The Figure illustrates two factors, the interference of ablated debris and the presence of a melt layer at the surface where the laser is irradiating.

They could both contribute significantly to lower the ablation rate slope, above a critical number of cycles. This is specially critical for clay tiles, where under similar irradiance and processing cycle values, the volume of melt has been observed to be considerably larger, as demonstrated by comparison of Figs. 3b–d. The latter deserve further comments, integrating the results from Figs. 1 and 2, along with the following SEM observations.

Microstructure by SEM

Figure 3b–d, correspond to cross-section views of ablated porcelain, red, and white clay tile samples, respectively. These micrographs clearly establish that no melt is observed on the surface of laser ablated porcelain (Fig. 3b), while both, white, and red clay surfaces exhibit substantial melt thicknesses as a consequence of laser irradiation under the same conditions. In fact, the melt thicknesses are estimated at approximately 80 μm (Fig. 3c) and 60 μm (Fig. 3d), for red and white clay tiles, respectively.

SEM images of the samples (Figs. 4a and c) show the characteristic finishing (porosity and surface roughness) corresponding to the industrial ceramic tile fabrication procedure. Images on the right side of Fig. 4 correspond to the irradiated surfaces. The nontreated tile surface observed in Fig. 4a exhibits the typical porosity found in clay tiles. Figure 4b corresponds to the laser-treated surface of the same ceramic tile. Some degree of densification of the material's surface has occurred with the laser treatment, as the surface appears significantly less porous and solidified melt drops are identified instead of the smaller, sintered grains initially present (Fig. 4a). This phenomenon is due to the photothermal ablation mechanism characteristic of infrared irradiation-driven processes, described earlier.

A different behavior can be observed for the porcelain tiles (Figs. 4c and d). Figure 4c is representative of low-porosity porcelain tiles, where grains are found well consolidated within a fused matrix. Figure 4d corresponds to the same tile as 4c, after laser ablation. Cracks appear throughout the intergranular regions in the surface, and signs of solidified melts are not clearly apparent in the micrograph. Comparison of Figs. 4b and d suggests that, in both cases, there is a clear increase in surface roughness after the laser treatment, as expected from the mechanical shockwaves accompanying the ablation process. Their surface appearance is nonetheless

Fig. 3. (a) Schematic representation of the engraving process, where melting occurs initially at the irradiated surface. Porcelain tiles suffer from thermal shock and grains melted at the surface are expelled with the help of the intense shock waves associated to the formation of the plasma plume (top). Red clay tiles undergo substantial melting (bottom). The melt absorbs laser energy significantly and diminishes the ablation rate as the laser irradiance increases (Fig. 2). (b, c, and d) correspond to porcelain, white, and red clay tile cross-sections, respectively, viewed under a scanning electron microscope.

different. Lower values of porosity of the porcelain tile are held in part responsible for this different behavior, because they allow mechanical stress to cause crack propagation easily. The observed surface morphology is indicative of mechanical shock wave driven break down of the surface grains, as opposed to that found for red and white clay tiles. In the latter case, their ease for melting, instead of cracking, is related to their efficient absorption of the nIR laser radiation emitted by the Nd:YAG laser^{21,23} and their lower melting points. These results are consistent with the ablation schemes proposed in Fig. 3.

The precision characteristics intrinsic to the laser ablation engraving process reported here may be deduced from Fig. 5, where a 1-mm-deep engraved pool obtained on a red clay ceramic tile sample is shown. This SEM image allows to clearly distinguish the main

features of laser engraving. These include the sharp edges and vertices, not attainable by any other technique applied to industrial ceramic tiles, as well as the heat-affected zone (HAZ). The latter is indicated in the micrograph and appears on the surface immediately adjacent to the engraved edge. Its width is approximately 200 μm , one order of magnitude larger than the laser spot (ca. 20 μm). Such difference between the HAZ and laser spot confirms the photothermal ablation mechanism proposed earlier for the ablation process herein described.

Surface material thus melts and directly vaporizes, as expected for the pulse widths above 400 ns used here. The laser interaction with the material is correspondingly long enough to make heat transfer mechanisms important. The substrate heats considerably and the HAZ is much larger than the spot area.

Fig. 4. Scanning electron microscopic images of the surfaces of red clay (top a–b) and porcelain (bottom c–d) tiles before (a, c) and after (b, d) the laser ablation treatment described in the text.

The use of shorter pulse widths (< 10 ns) would be recommendable, because heat transfer would be minimized, photomechanical effects would be dominant and higher resolution ablation micromachining should be attained.

Fig. 5. Scanning electron microscopic image of the pool resulting from the scanning ablation of a red clay tile, where a 1 mm depth engraving has been obtained under a laser beam scanning rate of 100 mm/s and a pulse repetition frequency of 5 kHz.

Phase Composition by XRD

Laser surface treatment can modify the tile's mineralogical composition. XRD measurements were thus obtained from all of the samples before and after laser engraving. Figures 6 and 7 show, respectively, the ceramic substrate diffraction pattern for the red clay and the porcelain tiles. Their main crystalline constituents are found to be quartz (syn, JCPDS file 00-033-1161), SiO_2 ($\blacklozenge$); ordered anorthite (00-041-1486), $(\text{Ca}, \text{Na})(\text{Al}, \text{Si})_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ($\star$); albite (calcian, ordered, 00-041-1480), $(\text{Na}, \text{Ca})\text{Al}(\text{Si}, \text{Al})_3\text{O}_8$ ($\bullet$), and hematite (syn, 00-033-0664), Fe_2O_3 ($\blacktriangledown$). The mineralogical composition of red clay tiles changed significantly during laser ablation. The ablated surface of these clay tiles contains quartz as the only crystalline component, as observed in the lower diffraction pattern of Fig. 6. No peaks assignable to the feldspar or hematite crystalline phases appear in the diffraction pattern. This is consistent with the formation of a brown-colored feldspar-based melt, which transforms into a glass-like solid upon solidification (quenching, because local laser heating is suddenly stopped). The color appears probably because of the absorption or dispersion of the hematite

Fig. 6. X-ray diffraction patterns obtained on red clay tiles (top) before and (bottom) after laser ablation. Crystalline phases are identified as follows: $\blacklozenge$ SiO_2 (quartz), $\star$ $(\text{Ca},\text{Na})(\text{Al},\text{Si})_2\text{Si}_2\text{O}_8$ (anorthite, ordered), $\bullet$ $(\text{Na},\text{Ca})\text{Al}(\text{Si},\text{Al})_3\text{O}_8$ (albite), and $\blacktriangledown$ Fe_2O_3 (hematite).

particles within it. The incident Laser energy caused a certain thickness of the red clay tile to melt and rapidly solidify into the glass-like layer remaining on the tile's surface.

This is in agreement with the apparent densification and the solidified melt drops observed by SEM in

this material and discussed for Fig. 4d. Accordingly, some of the crystalline phases originally present in the red clay tile were dissolved into the melt layer and did not crystallize upon cooling, causing the observed reduction in the number of peaks in the diffraction pattern. The fact that lower peak intensities and widths

Fig. 7. X-ray diffraction patterns obtained on porcelain tiles (top) before and (bottom) after laser ablation. Crystalline phases are identified as follows: $\blacklozenge$ SiO_2 (quartz), $\bullet$ $\text{Na}(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_8$ (albite, disordered).

Fig. 8. Examples of decoration patterns and new design elements generated on porcelain tile surfaces with the laser engraving technique presented in this work. The optical micrographs contain a pattern of interpenetrating concentric circles (right), linear engraved patterns (center). The height of the patterns shown is 40 mm. The picture on the left corresponds to a 40 cm $\times$ 40 cm tile engraved to a depth of 2 mm.

appear is also consistent with the presence of low degrees of crystallization within the corresponding crystalline phases still present; a phenomenon already described for materials rapidly solidified from laser-induced melts.^{24,25}

Porcelain tiles exhibited a different behavior under ablation. Figure 7 shows the overlapped diffraction patterns obtained on both, nontreated and treated porcelain tile surfaces. In this case, laser ablation slightly modifies the mineralogical composition, consistently with the observed microstructure (Fig. 4d). Porcelain tiles crack due to thermal shock, potentially induced either by phase transitions and/or differences in the coefficients of thermal expansion of the tile components. According to published literature work, laser-induced melting of porcelain tiles provokes important phase transitions, which cause their catastrophic break down.^{26,27} These occur during the melting–solidification process and are related to the transformation of the feldspar phases present.²⁶ Although no melting is observed here on the remaining finished surface of engraved porcelain tiles, as deduced from the previously discussed microstructure studies, these are initiated by laser-induced grain surface melting. A recent paper has demonstrated that surface melting necessarily accompanies irradiation of porcelain tiles.²⁸ Consistently, the surface roughness of the tiles is expected to change significantly, while the tile phase composition should be relatively unaltered, as confirmed here.

Optical Microscopy and Surface Finish

High-definition engraving and machining of ceramics are difficult to achieve with conventional processing tools. The laser method reported here induces

high-definition, personalized designs, deeply engraved into ceramics. There are essentially no limitations regarding geometry, or initial ceramic tile surface condition or composition. Examples of novel engraving design elements, which this laser ablation method provides for obtaining reliefs in ceramics, are shown in Fig. 8. These optical micrographs correspond to several line engravings, performed in vector filling modes with CAD type software commonly found in commercial laser systems. The geometrical patterns presented in Fig. 8 were obtained by laser ablation with a 65 W lamp-pumped Nd:YAG laser system; under scanning rates of 288 cm²/h, ablation rates of ca. 6.1 cm³/h are achieved. The use of diode pumped lasers increases the ablation rate significantly. For example, 50 W and 100 W diode pumped lasers achieve scanning rates of 1080 and 2160 cm²/h and improve the ablation rates to 8.3 and 10.8 cm³/h, respectively.^{4,5,21} As may be deduced from Fig. 8, infinite line combinations may be deeply engraved onto the ceramic surface.

In order to assess the precision engraving capability of this laser method, several SEMs are shown in Fig. 9. The cross-section (a–d) and top (e, f) detailed views of engraved porcelain tile surfaces are similar to the spiral pattern shown in Fig. 8. Two spacings were selected for this purpose, using the CAD program integrated into the laser system. The spacing between engraved circles at half height is approximately 250 μ m in all cases, while the peak-to-peak distance (center-to-center) is ca. 400 μ m (micrographs a, c, e) and ca. 600 μ m (micrographs b, d, f), respectively. No significant presence of solidified melt is observed in these micrographs, consistent with the ablation scheme proposed for porcelain tiles, as discussed earlier. Published work has demonstrated the mechanical stability of these engraved tiles,

Fig. 9. Cross-section (a–d) and top (e, f) detailed scanning electron microscopic views of engraved porcelain tile surfaces corresponding to the concentric circle patterns shown in Fig. 8. The spacing between engraved circles is approximately 250 μm in all cases, while the peak-to-peak distance is ca. 400 μm (micrographs a, c, e) and ca. 600 μm (micrographs b, d, f).

which allow thermal treatments and glazing, while still keeping their optical finish characteristics.^{4,21}

Conclusions

High-definition deep engraving of industrial ceramic tiles has been demonstrated using a laser ablation method based on a Q-switched Nd:YAG laser working in pulse mode. The ablation rate was strongly influenced by the number of laser passes or cycles over the same area of the ceramic tile surface. In addition, the

high irradiance values reached were identified with two distinct ablation regimes, below and above critical values of ca. 70 MW/mm². These are identified with vaporization (vapor plume) and species breakdown (plasma plume) processes, both based on photothermal-type ablation mechanisms.

In addition, structural and microstructure characterization indicated that the ablation of clay and porcelain tiles followed different mechanisms. The presence of larger volumes of surface melts in clay tiles reduced the efficiency of ablation as the number of laser cycles and irradiance levels were increased. In porcelain tiles,

however, the ablation proceeds via thermal-shock-assisted grain removal, provoked by a catastrophic phase transition initiated by laser-induced grain surface melting. A high definition finish was, nevertheless, achieved in both cases with attractive ablation rates.

Acknowledgments

The authors acknowledge scientific and technical support from the Servei d'Instrumentació Científica (UJI, Castellón, Spain) and from Rofin-Sinar® España. The authors thank Jorge Bakali for valuable help and enthusiastic support.

References

1. P. Escribano, J.B. Carda, and E. Cordoncillo, *Ceramic Encyclopedia, Ceramic Glazes and Pigments*, Vol. I. Faenza Editrice Ibérica SL, Castellón, Spain, 2001.
2. L. Sánchez-Muñoz and J. B. Carda, *Ceramic Encyclopedia, Source Minerals and Additives*, Vol. II. Faenza Editrice Ibérica SL, Castellón, Spain, 2002.
3. I. Hutchings, "Ink-Jet Printing for the Decoration of Ceramic Tiles: Technology and Opportunities"; *Proceedings XI World Congress on Ceramic Tile Quality, QUALICER 2010*, ISBN 978-84-95931-37-5, Castellón, Spain, pp. 1–19.
4. J. Bakali, et al., "Structural and Microstructural Characterisation of Refractory Oxides Synthesised by Laser," *Key Eng. Mater.*, 264–268 317–320 (2004).
5. A. Pascual, et al., "Ceramic Tile Decoration by Laser Technology," *Ceram. Forum Int.*, 82 E37–E42 (2005).
6. D. Bäuerle, *Laser Processing and Chemistry*, Springer-Verlag, Berlin, 1996.
7. H.-G. Rubahn, *Laser Applications in Surface Science and Technology*, John Wiley & Sons, New York, 1999.
8. A. Sappey and N. Nogar, "Diagnostic Studies of Laser Ablation for Chemical Analysis," *Laser Ablation*, ed. J. Miller. Springer-Verlag, Berlin, 157–183 1994.
9. W. M. Steen, *Laser Material Processing*, 3rd edition, Springer, Berlin, 1998.
10. J. W. Restrepo, J. M. Fernández-Pradas, M. A. Gomez, P. Serra, and J. L. Morenza, "Influence of Preheating and Hematite Content of Clay Brick Pavers on the Characteristics of Lines Marked with a Nd:YAG Laser," *Appl. Surf. Sci.*, 253 2272–2277 (2006).
11. I. Black, "Laser Cutting Speeds for Ceramic Tile: A Theoretical-Empirical Comparison," *Opt. Laser Technol.*, 30 95–101 (1998).
12. F. Quintero, J. Pou, F. Lusquinos, M. Boutinguiza, R. Soto, and M. Pérez-Amor, "Laser Cutting of Mullite-Alumina Structural Elements," *Bol. Soc. Esp. Ceram. V.*, 45 87–95 (2006).
13. J. C. Díez, M. A. Madre, A. Sorelo, and J. I. Peña, "Study of Directionally Solidified Eutectic Al_2O_3 - ZrO_2 (3% Y_2O_3) Doped with TiO_2 ," *Bol. Soc. Esp. Ceram. V.*, 46 119–122 (2007).
14. A. Larrea, G. F. de la Fuente, R. I. Merino, and V. Orera, " ZrO_2 - Al_2O_3 Melt Growth Eutectic Plates Produced by Laser Processing," *J. Eur. Ceram. Soc.*, 22 191–198 (2002).
15. M. Mendes, V. Oliveira, R. Vilar, F. Beinhorn, J. Ihlemann, and O. Conde, "XeCl Laser Ablation of Al_2O_3 -TiC Ceramics," *Appl. Surf. Sci.*, 154–155 29–34 (2000).
16. 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 Technol.*, 33 7–13 (2001).
17. M. J. Young and C. E. Marzano, "Laser Engraving of Ceramic Articles," U.S. Patent Application No. 20100006546.
18. A. N. Samant and N. B. Dahotre, "Laser Machining of Structural Ceramics—A Review," *J. Eur. Ceram. Soc.*, 29 969–993 (2009).
19. W. C. Fields, D. Fredrick, S. Grannemann, P. Hannan, and I. Lukashevsky, "Process for Engraving Ceramic Surfaces Using Local Laser Vitrification," U.S. Patent No. 5,554,335, September 10, 1996.
20. G. F. de la Fuente, J. C. Díez, L. A. Angurel, J. I. Peña, A. Sorelo, and R. Navarro, "Wavelength Dependence of Laser Floating Zone Processed Bi-Sr-Ca-Cu-O Superconductors," *Adv. Mater.*, 7 853–856 (1995).
21. R. Lahoz, "Laser Ablation of Inorganic and Metallic Materials," Ph.D. Thesis, University of Zaragoza, Zaragoza, 2006.
22. A. Castelo, et al., "Laser Backwriting Process on Glass Via Ablation of Metal Targets," *Opt. Commun.*, 273 193–199 (2007).
23. J. Lawrence and L. Li, "Determination of the Absorption Length of CO_2 and High Power Diode Laser Radiation for High Volume Alumina-Based Refractory Materials," *Appl. Surf. Sci.*, 168 71–74 (2000).
24. G. F. de la Fuente, D. Beltrán, R. Ibáñez, E. Martínez, A. Beltrán, and A. Segura, "Crystal Fibers of Bi-Sr-Ca-Cu-O Materials Grown by the Laser Floating Zone Method," *J. Less-Common Met.*, 150 253–260 (1998).
25. V. V. Lennikov, J. M. Pedra, J. J. Gómez, G. F. de la Fuente, and J. B. Carda, "In Situ Synthesis of Composite MTiO_3 - Al_2O_3 Coatings Via Laser Zone Melting," *Solid State Sci.*, 9 404–409 (2007).
26. J. Pascual Cosp, A. J. Ramirez del Valle, J. García-Fortea, and P. J. Sánchez-Soto, "Thermal Evolution of a Ceramic Material Processed Using a Nd:YAG Laser," *Bol Soc. Esp. Ceram. V.*, 40 369–376 (2001).
27. J. Pascual-Cosp, A. J. Ramirez 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).
28. F. Gutierrez Mora, A. Dominguez Rodriguez, V. V. Lennikov, and G. F. de la Fuente, *Key Eng. Mater.*, 423 41–46 (2010).

ANEXO II

LISTA DE FIGURAS Y TABLAS

FIGURAS

1.1. Arquímedes de Siracusa.....	3
1.2. Espejos ustorios.....	6
1.3. Esquema de un dispositivo láser.....	9
1.4. Longitudes de onda de los láseres.....	10
1.5. Mecanismo de producción de la radiación láser (I): excitación..	11
1.6. Mecanismo de producción de la radiación láser (II): emisión. ...	11
1.7. Variación de la intensidad con la profundidad.	20
1.8. Variación de la temperatura con la profundidad.	23
1.9. Proceso generado en función de la Irradiancia respecto al ancho de pulso utilizado.	25
1.10. Resumen del tipo de procesamiento de materiales por láser en función del producto de los parámetros del haz respecto de la potencia (Fuente Fraunhofer ILT, Aachen, Alemania).....	26
1.11. Tipos de proceso de función de los diferentes parámetros.....	27
1.12. Representación de los diferentes procesos en materiales.	28
3.1. Difractómetros de polvo: a) D5000D, b) D4 y c) PW1710.	48
3.2. Microscopios Electrónicos de barrido: a) LEO440, b) 7001F y c) XL20.	49
3.3. Microscopio electrónico de transmisión 3000F.....	51
3.4. Microscopios ópticos: a) M650 y b) MZ6.	52
3.5. Espectrómetros de FRX: a) S4 y b) PW2400.	52
3.6. Analizador de tamaño de partículas LS 230.	54
3.7. Colorímetro CR-200.	55
3.8. Pirómetro Land Cyclops 52.	55
3.9. Representación esquemática del proceso de trabajo seguido...	57
3.10. Difractograma de la muestra P1.1.....	60
3.11. Micrografía la muestra P1.1 a 5000x.....	61
3.12. Micrografía la muestra P1.1 a 3150x.....	61
3.13. Difractograma de la muestra P1.2.....	62
3.14. Micrografía de la muestra P1.2 a 4500x.....	63

3.15. Micrografía de la muestra P1.2 a 2900x.....	64
3.16. Morfología de una partícula de la muestra P1.2 a 5500x.	64
3.17. Micrografía de la muestra P1.2 a 50000x.....	65
3.18. Difractograma de la muestra P1.3.....	66
3.19. Imagen de MEB de la muestra P1.3 a 4600x.	66
3.20. Micrografía de la muestra P1.3 a 4000x.....	67
3.21. Aspecto de una partícula de la P1.3 por MEB a 15000x.....	68
3.22. Fotografía con el aspecto visual de los productos obtenidos mediante fusión láser antes de la aplicación cerámica.....	69
3.23. Fotografía con las probetas después de la cocción: a) P1.1, b) P1.2 y c) P1.3.	69
3.24. Difractograma de la muestra P1.4.....	71
3.25. Micrografía de la muestra P1.4 a 1000x.....	72
3.26. Micrografía de la muestra P1.4 a 5000x.....	73
3.27. Fotografía de la muestra P1.4 a 4X (aprox.).	73
3.28. Fotografía de la probeta cocida de la muestra P1.4.	74
3.29. Difractograma de la muestra P1.5.....	75
3.30. Micrografía de la muestra P1.5 a 5000x.....	76
3.31. Micrografía de la muestra P1.5 a 10000x.....	76
3.32. Fotografía de la muestra P1.5 a 4x (aprox.).	77
3.33. Fotografía de la probeta cocida de la muestra P1.54.	77
3.34. Difracción de rayos X de las muestras P2.x.....	81
3.35. Difractogramas de las muestras P3.1 a P3.5.	86
3.36. MEB de la muestra P3.3 a a) 60000x y b) 10000x.	87
3.37. MEB de la muestra P3.3 a 10000x (detector de electrones retrodispersados).....	88
3.38. Micrografía HRTEM de la muestra P3.3 y el microanálisis por EDS de la zona estudiada a 150000x.....	89
3.39. Imagen obtenida por microscopia óptica de la muestra P3.3 a 1000x.....	91
3.40. Esquema de la aplicación láser.....	93
3.41. Difractogramas de las muestras MTiO ₃ ; (a) muestra CT1, (b)	

CT2, (c) CT3.....	95
3.42. Micrografías de las muestras en sección a 200X. a) CT1; b) CT2; c) CT3.....	98
3.43. Micrografías de las muestras en superficie: a) CT1, 1000x; b) CT2, 2000x; c) CT3, 1000x.....	102
3.44. Difractogramas obtenidos de las muestras correspondientes a las muestras a) CZ1, b) CZ2 y c) CZ3.....	107
3.45. Micrografías de las muestras en sección a 200x: a) CZ1, b) CZ2 y c) CZ3.....	109
3.46. Imágenes de MEB con el detalle de las interfases y zonas de difusión a 1000x: a) CZ1, b) CZ2 y c) CZ3.....	110
3.47. Micrografía de CZ1 en superficie con detector de electrones retrodispersados, a) 200x y b) 3000x.....	111
3.48. Micrografía de CZ2 en superficie con detector de electrones retrodispersados, a) 200x y b) 5000x.....	112
3.49. Micrografías de CZ3 en superficie con detector de electrones retrodispersados, a) 200x, b) 1000x y c) 3600x.....	112
3.50 Esquema de la estación de trabajo utilizado en el proceso de ablación.....	116
3.51 Influencia del número de barridos en la profundidad de la ablación.....	118
3.52. Influencia de la irradiancia en la profundidad de la ablación..	120
3.53. Esquemas del proceso de ablación.....	121
3.54. Micrografías obtenidas en sección correspondientes a las muestras: a) PB a 500x, b) PPB a 1000x y c) PR1 a 500x.....	123
3.55. Aspecto superficial de soportes cerámicos por MEB a 5000x.	124
3.56. Micrografía del grabado resultante de la ablación por barrido de superficie de la muestra PR1 a 50x.....	126
3.57. Difractogramas de rayos X de la muestra PR1 obtenidos antes de la ablación láser (arriba) y después (abajo).....	128
3.58. Difractogramas de rayos X de la muestra PB obtenidos antes de la ablación láser (arriba) y después (abajo).	130
3.59. Ejemplo de formas decorativas y nuevos elementos de diseño generados sobre superficies de gres porcelánico mediante la técnica de grabado por láser.....	132

3.60. Micrografías MEB de soportes de gres porcelánico, mostradas en sección (a-d) y en superficie (e,f). Las imágenes corresponden al diseño de círculos concéntricos mostrado en la figura 3.59b.	134
3.61. Separación entre líneas ablacionadas por microscopia óptica.....	135
3.62. Ángulos generados mediante ablación láser.....	136
3.63. Interacción láser-materia.....	137
3.64. Esquema del proceso experimental de ablación.	138
3.65. Fotografías del procesado láser empleando a) una longitud de onda de 1064 nm y b) una longitud de onda de 532 nm.	139
3.66. Distribución de tamaños con un ancho de pulso de 400ns....	140
3.67. Distribución de tamaños con un ancho de pulso de 10ns.....	141
3.68. Micrografías MEB a 500x de las partículas ablacionadas de la muestra PB a a) 400 ns y b) 10 ns.....	142
3.69. Micrografías MEB a 500x de las partículas ablacionadas de la muestra PBI a a) 400 ns y b) 10 ns.....	142
3.70. Distribución de tamaños de partícula obtenidos a una longitud de onda de 1064 nm y pulso de 10 ns.	143
3.71. .Distribución de tamaños de partícula obtenidos a una longitud de onda de 532 nm y pulso de 10 ns.	144
3.72. Micrografía MEB a 1500x de PB ablacionado a a) 1064 nm y b) 532 nm.....	145
3.73. Micrografía MEB a 2000x de PBI ablacionado a a) 1064 nm y b) 532 nm.....	145
3.74. Micrografía MEB en superficie de una forma ablacionada a 25x.....	148
3.75. Micrografía MEB en sección con la medida de la profundidad del relieve a 60x.	148
3.76. Superficie del soporte cerámico por MEB a 1000x, a) sin ablacionar y b) ablacionado.	149
3.77. Profundidad de escarbado sobre porcelánico bizcochado. ...	150
3.78. Profundidad de escarbado tras la cocción final.	150
3.79. Profundidad de escarbado tras la cocción final con esmalte.	151
3.80. Micrografía MEB de una capa de pigmento P1.1 sinterizado in situ sobre un soporte cerámico a 5000x.....	154

3.81.- Micrografía MEB de la superficie del pigmento sintetizado in situ a 10000x.	154
3.82. Fotografía de una pieza cerámica ablacionada y decorada con el pigmento P1.1 mediante láser.	155
3.83. Líneas del pigmento P1.1 sobre soporte de gres porcelánico.	156
3.84. Fotografía de una pieza cerámica decorada íntegramente mediante la tecnología láser.	158

TABLAS

3.I. Nomenclatura de los pigmentos estudiados.	56
3.II. Composiciones de partida de las muestras P1.x (en peso).	58
3.III. Coordenadas cromáticas CIE-Lab de las muestras P1.x.	70
3.IV. Coordenadas cromáticas de la muestra P1.4.	74
3.V. Coordenadas cromáticas de la muestra P1.5.	78
3.VI. Composiciones de las muestras P2.x.	79
3.VI. Resumen de experimentos de las muestras P2.x.	80
3.VIII. Composiciones para las muestras P3.x.	84
3.IX. Coordenadas cromáticas de las muestras P3.x.	85
3.X. Composición inicial de las muestras MTiO_3	94
3.XI. Espesores de capa y zonas de difusión de las muestra MTiO_3 99	
3.XII. Composición inicial de las muestras MZrO_3	106
3.XIII. Espesores de capa y zonas de difusión de las muestras MZrO_3	110
3.XIV. Rendimientos de ablación.	133
3.XV. Coordenadas cromáticas CIE Lab de algunos de los pigmentos sintetizados por láser.	157