

VITRIFICACIÓN LÁSER DE CERÁMICAS DE GRES CON APORTE DE HEMATITA

J. W Restrepo ⁽¹⁾ y M. A. Gómez ⁽²⁾

(1) Grupo de Materiales y Procesos Alternativos, Escuela de Ingeniería de Antioquia, COLOMBIA.

(2) Grupo de Corrosión y Protección, Universidad de Antioquia, COLOMBIA.

E-mail (autor de contacto): pfjorest@eia.edu.co

RESUMEN

La vitrificación superficial por láser de cerámicas de arcilla cocida es una novedosa técnica para imprimir patrones gráficos duraderos de alta calidad visual. La concentración de la energía térmica generada por el haz láser vitrifica la cerámica en zonas puntuales sin afectar la integridad de las zonas no irradiadas. Además la alta flexibilidad de la técnica posibilita realizar motivos personalizados en corto tiempo, con un considerable ahorro de energía y casi nula generación de residuos. En este trabajo estudiamos el efecto del aporte de hematita sobre la morfología y color de las superficies de cerámicas de gres vitrificadas con láser de Nd:YAG ($\lambda=1064$ nm).

La cerámica sin irradiar y la vitrificada se caracterizaron mediante microscopía óptica, perfilometría, difracción de rayos X y espectroscopia Raman. Se encontró que el volumen cerámico vitrificado, su morfología y su contraste con la superficie no irradiada son función de la densidad de energía del haz láser que incide sobre los recubrimientos de hematita.

La irradiación con láser causó la reducción de la hematita a wustita formando una estructura de clústeres negros embebidos en una fase vítrea. El contraste de las zonas vitrificadas con la superficie cerámica no modificada, mostró una dependencia de la cantidad y tamaño de los clústeres de wustita formados acorde a la densidad de energía transferida por el haz láser y el espesor del recubrimiento de hematita. Los resultados de este estudio posibilitan, definir las condiciones de vitrificación con láser y aporte de hematita para obtener patrones gráficos con alto contraste visual sobre cerámicas de colores claros.

Tópico 4: Materiales Cerámicos.

Palabras Clave: Vitrificación láser, revestimiento láser, cerámicas de gres, hematita.

1. INTRODUCCIÓN

Los cerámicos estructurales son ampliamente usados como material arquitectónico para decorar espacios interiores y exteriores, merced a la gran variedad de formas, colores y acabados que permiten obtener [1]. El gres es un cerámico de construcción empleado como revestimiento para fachadas o pavimento para pisos y senderos, según sea su grado de porosidad y su composición mineral. Algunos productos de gres se comercializan con patrones decorativos vidriados en su cara visible, realizados por serigrafía o estampado de pigmentos cerámicos que luego son fundidos al tercer fuego en hornos [1]. Esta técnica convencional es compleja y costosa, ya que involucra múltiples etapas de proceso y mantenimiento continuo de equipos, asimismo porque un cambio imprevisto en el diseño de un patrón gráfico implica retrasos y consumo de nuevos materiales. Buscando superar estos inconvenientes se presenta como alternativa el procesamiento con láser para

modificar superficialmente cerámicos arquitectónicos como pizarras, concretos y productos de arcilla cocida [2-6]. El marcado con láser constituye una tecnología limpia con prácticamente nula generación de residuos o productos nocivos, con la cual se obtienen patrones gráficos altamente personalizados y duraderos pues resisten muy bien el deterioro químico y abrasivo. Por ser una técnica de no contacto que posibilita concentrar la energía en zona muy localizadas, es apropiada para gravar y fundir a unas pocas micras de la superficie de la pieza de trabajo sin afectar su integridad estructural y disminuyendo ostensiblemente el tiempo y el consumo energético que demanda el horneado convencional de toda la pieza [7-8].

Alrededor del procesamiento con láser han surgido patentes que describen diversos procedimientos para marcar cerámicos arquitectónicos con patrones decorativos como logotipos, imágenes digitalizadas y caracteres alfanuméricos entre otros [9-13].

En este artículo se reportan los cambios morfológicos inducidos sobre cerámicas de gres recubiertas con hematita (Fe_2O_3) cuando fueron marcadas con un láser Nd:YAG ($\lambda=1.064$ nm) en modo continuo. La técnica aplicada se asemeja que en algún modo a los procesos de revestimiento con láser en cerámicos y otros materiales [14-18], permitió relacionar los parámetros de operación del láser con las características morfológicas de las zonas irradiada en las cerámicas recubiertas. A partir de los resultados alcanzados es posible definir condiciones de vitrificación con láser con aporte superficial de hematita para obtener patrones gráficos con alto contraste visual en cerámicas de colores claros.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Para realizar este estudio se utilizó baldosas de gres de 55×55 mm² de área y 14 mm de espesor las cuales se recubrieron con una suspensión acuosa de hematita sintética (Fe_2O_3), a la que se incorporó un 10 % P/P de vehículo serigráfico para mejorar su adherencia a la superficie de la muestra. El recubrimiento se hizo mediante pulverización con un aerógrafo para obtener un espesor aproximado de 19 μm . A continuación las muestras recubiertas fueron secadas en el interior de un horno tipo mufla a 100°C durante 5 min.

Para controlar el espesor se empleó un perfilómetro Dektak 3030, programado para que su palpador (una aguja de punta de 25 μm de diámetro) recorriera un espacio de 2.0 mm con una carga aplicada de 20 mg. Sobre el recorrido del palpador se trazaron escalones retirando hematita en tres zonas diferentes, de modo que con las medidas obtenidas se calculó el espesor promedio del recubrimiento.

La muestra recubierta y seca fue marcada con un sistema láser de Nd:YAG ($\lambda=1064$ nm) Baasel Lasertech, LBI-6000, el cual posee modos de operación continuo (CW) y pulsado con frecuencias de repetición en el rango 1-30 kHz, para una potencia máxima nominal de 70 W y velocidades de desplazamiento del haz de 1-1200 mm/s [19]. Con el láser operando en modo CW, se procedió a marcar sobre la superficie de la muestra una matriz conformada por áreas de 2.5×2.5 mm², en la cual las columnas corresponden a potencias de 16, 25, 35 y 46 W, de izquierda a derecha, y las filas a velocidades comprendidas entre 200 y 1200 mm/s con incrementos de 100 mm/s, en sentido ascendente. Las áreas se crearon superponiendo a un paso de 100 μm trazos consecutivos de 300 μm , que corresponde al diámetro del haz láser focalizado sobre la muestra con una lente de 160 mm. La irradiación de la muestra se realizó al aire libre a presión atmosférica y temperatura ambiente.

Finalizado el proceso de marcado, la muestra fue lavada para eliminar la hematita de las zonas que no irradiadas con el láser para facilitar caracterización mediante inspección visual y microscopia óptica de las áreas impresas a fin de identificar cambios en su morfología, color y textura que pudieran haberse inducido al variar los parámetros de operación del láser. Se adquirieron los registros fotográficos de las áreas con una cámara CCD JAI Protec 2060 acoplada a un microscopio

Carl Zeiss Jena, iluminando la muestra en campo oscuro para evitar la pérdida de calidad en imagen por efectos de dispersión de la luz.

El análisis químico de las áreas vitrificadas se realizó mediante espectroscopia Raman, utilizando un equipo Jobin-Yvon T64000 con el láser emitiendo en el verde ($\lambda = 514.5 \text{ nm}$), a una potencia de 800 mW y un tiempo de integración de 60 s por espectro.

La baldosa de gres sin modificación previa también se caracterizó por microscopía óptica y espectroscopia Raman en las mismas condiciones anteriores. Además analizó estructuralmente por difracción de rayos X (DRX) usando un equipo Siemens D-500 de configuración Bragg-Brentano $\theta/2\theta$. Los difractogramas se obtuvieron para un barrido angular de 4 a 70° (2θ) con 40 kV y 30 mA.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La caracterización por microscopía óptica revela que las cerámicas de poseen baja porosidad, además varias partículas de diferente tamaño, forma y color (Fig.1). Las partículas blancas, grises y amarillas pueden ser asociaciones minerales de aluminosilicatos con óxidos de hierro, titanio y magnesio, mientras que las partículas rojas, cafés y negras son posiblemente óxidos de hierro en diferente estado de oxidación.

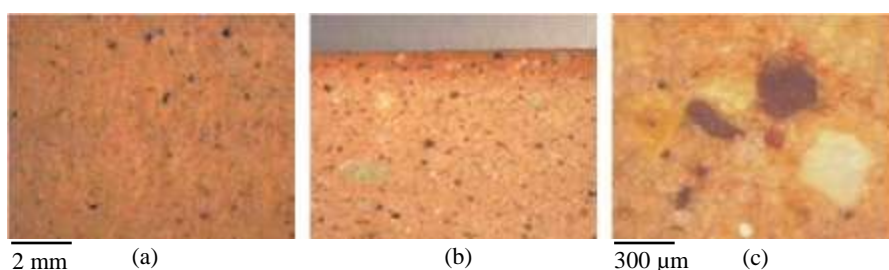


Fig.1. Microscopía óptica de la baldosa de gres sin tratamiento previo (a) vista superior, (b) sección transversal, (c) asociaciones minerales atrapadas en la matriz cerámica.

La figura 2 muestra el difractograma de la cerámica de gres antes de ser recubierta y marcada con el láser.

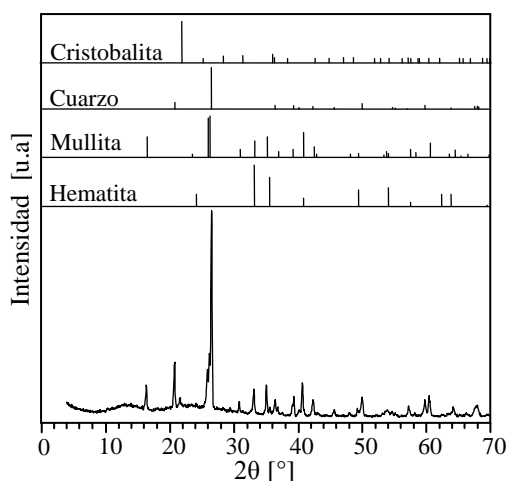


Fig. 2. Difractogramas de la cerámica de gres con los respectivos patrones de difracción de polvo de hematita, mullita, cuarzo y cristobalita.

El análisis DRX confirma que la cerámica está compuesta básicamente por cuarzo (SiO_2), mullita ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$), hematita (Fe_2O_3) y una pequeña proporción de cristobalita (SiO_2). La mullita y la cristobalita son fases de alta temperatura originadas, respectivamente a partir de aluminosilicatos y cuarzo durante la etapa de cocción de la pasta arcillosa con la cual se fabricó la baldosa.

El espectro Raman de la cerámica de gres sin tratar (Fig. 3a) muestra bandas típicas de cuarzo, hematita, magnetita (Fe_3O_4) e ilmenita (FeTiO_3) [20-24], mismas que desaparecen del espectro tomado sobre un área impresa (Fig. 3b), el cual muestra el estado amorfo propio de las fases vítreas. La desaparición de estas bandas indica que ocurrió una dilución de los óxidos de hierro y titanio dentro de la fase vítrea fundida originada por tratamiento láser [15,25].

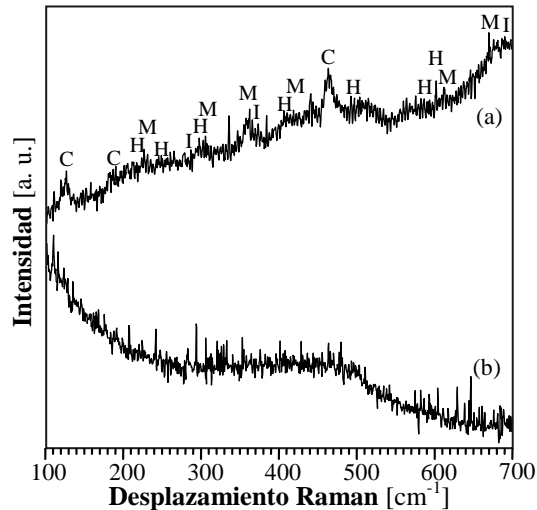


Fig. 3. Espectros Raman tomados sobre: (a) la cerámica de gres y (b) un área vitrificada. Las bandas se identifican como cuarzo (C), hematita (H), magnetita (M) e ilmenita (I).

En la figura 4 puede apreciarse la matriz de áreas impresa, en apariencia de color negro, cuya morfología y tonalidad cambian dependiendo de los parámetros de marcado del láser.

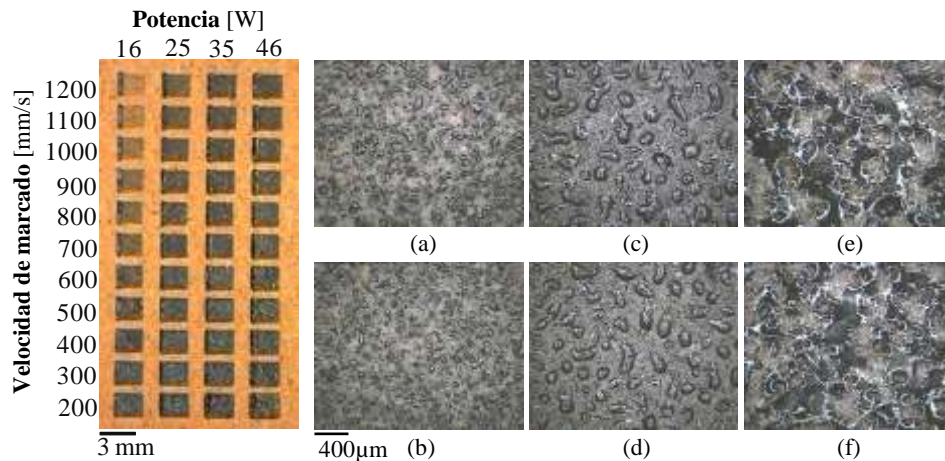


Fig. 4. Matriz de áreas impresas sobre la cerámica de gres recubierta con $19\mu\text{m}$ de hematita. A la izquierda aumento de áreas que presentan morfologías similares siendo marcadas a: (a) 700mm/s y 16W , (b) 1100mm/s y 25W , (c) 900mm/s y 35W , (d) 1200mm/s y 46W , (e) 300mm/s y 35W , y (f) 400mm/s y 46W .

Se observa que en todas las áreas resalta su margen izquierdo con mayor contraste óptico, debido a que las áreas se formaron por la superposición de trazos consecutivos cuyo punto inicial coincide con la descarga del primer pulso láser más energético, que ello logra vitrificar mayor volumen de material cerámico.

El examen por microscopía óptica evidencia que cada combinación particular de potencia y velocidad de marcado produce áreas con una morfología compuesta por fases vítreas verdes que incorporan clústeres negros. Estos clústeres se originan por la reducción de la hematita (Fe_2O_3) a wustita (FeO), que ocurre espontáneamente por liberación de oxígeno sobre los $1300\text{ }^\circ\text{C}$, incluso en atmósferas oxidantes o neutras [26]. Esto se cumple para el tratamiento con láser donde se alcanzan tasas de calentamiento y enfriamiento tan elevadas como $10^{10}\text{ }^\circ\text{K/s}$ [27], además aunque el tratamiento se hizo al aire atmosférico se observó la formación de un plasma en torno al haz láser, el cual pudo favorecer la reducción de la hematita.

Conforme va aumentando la potencia y/o disminuyendo la velocidad de marcado se comienza a formar mayor volumen de fase vítrea más oscura y brillante, en la que a su vez los clústeres negros crecen de tamaño a la vez que disminuyen en cantidad. Por el contrario, la disminución de potencia y/o el aumento de la velocidad de marcado conduce a la formación de menor volumen de fase vítrea acompañada de una mayor cantidad de clústeres negros con menor tamaño.

En trabajos previos reportamos la evolución dimensional y morfológica de la fase vítrea formada en cerámicas de gres marcadas con un láser de Nd:YAG [28-29]. Ambos estudios coinciden en que si bien la combinación particular de potencia y velocidad de marcado determina las dimensiones de la zona cerámica vitrificada por el haz láser, es la densidad de energía el parámetro que controla el volumen de cerámico vitificado. La densidad de energía se expresa matemáticamente como $E_d = P/v \cdot d$, siendo P la potencia media, v la velocidad de barrido y d el diámetro del haz láser focalizado ($300\mu\text{m}$ para la lente de 160 mm utilizada en los experimentos). En consecuencia es de esperar que E_d influya sobre la morfología de las áreas marcadas con láser en la superficie de las cerámicas recubiertas con hematita. Hipótesis que se validó al confrontar imágenes de áreas marcadas con diferentes combinaciones de potencia y velocidad (Fig.4) que derivan en el mismo valor de E_d , tal como se relaciona en la tabla 1.

Tabla 1. Relación de potencias y velocidades que conducen a densidades de energía iguales.

Figura 4 (imagen)	P [W]	v [mm/s]	E_d [J/cm²]	Φ_c [μm]
a	16	700	8	120
b	25	1100		
c	35	900	13	188
d	46	1200		
e	35	300	39	400
f	46	400		

Revisando las correlaciones presentadas en la tabla 1 y la figura 4, se observa que efectivamente las áreas marcadas a la misma densidad de energía presentan la misma morfología compuesta por el mismo volumen de cerámico vitificado e idéntica distribución superficial clústeres, que además coinciden en su tamaño promedio (Φ_c). Así las áreas resultantes de marcar a bajas E_d , están formadas por escasa cantidad de fase vítrea y una apreciable cantidad de clústeres de poco tamaño; en tanto que con altas E_d , se genera el efecto contrario, es decir, menor cantidad de clústeres de mayor tamaño.

El comportamiento descrito en el párrafo anterior se debe a que los procesos de nucleación y coalescencia de las partículas de wustita fundida, dependen calor generado por la densidad de

energía que transfiere el haz láser a la superficie irradiada. En consecuencia en las áreas irradiadas a bajos valores de E_d cercanos a 8 J/cm^2 (Figs.5a y 5b), el calor generado fue suficiente para reducir el pequeño espesor de hematita a wustita la cual alcanza a fundirse pero no a diluirse en el escaso volumen del cerámico fundido. En estas circunstancias la tensión superficial entre el material fundido y el sustrato sólido sumada al rápido enfriamiento, llevan a que una pequeña fracción de las partículas de wustita fundida más cercanas se unan formando así clústeres de pequeño tamaño promedio. Como se aprecia en la matriz de áreas marcadas (Fig.4), para valores inferiores a $4,4 \text{ J/cm}^2$ (16W y 1200 mm/s) que corresponde a la E_d umbral no se consigue marcar áreas con buen contraste óptico con la cerámica de gres. Con el aumento E_d el calor generado es mayor y se consigue fundir mayor volumen del cerámico, el cual tarda más en solidificar, favoreciendo así los mecanismos de difusión y coalescencia entre pequeños clústeres y partículas adyacentes de wustita (Figs.5c y 5d) que forman una menor cantidad clústeres con mayor tamaño promedio.

Para valores de E_d cercanos a 39 J/cm^2 se consigue fundir un considerable volumen de material cerámico que al solidificar aún más lentamente permite que los clústeres de wustita se diluyan formando una estructura interconectada (Figs.5e y 5f). Con valores E_d superiores a 80 J/cm^2 los clústeres de wustita (FeO) y la hematita (Fe_2O_3) que no se reduce, se disocian en iones Fe^{2+} y Fe^{3+} , que al diluirse en la fase vítrea fundida le confieren su característica coloración verde [15,26]. Además, la literatura reporta que con menos de 2 %P/P de Fe_2O_3 se producen vidriados verdes, en atmosferas reductoras o enfriamientos muy rápidos [26] como sucede en el procesamiento con láser donde el enfriamiento es de centenares de grados por microsegundo [7,28-29].

En este punto es conveniente precisar que el color y textura de las áreas impresa por esta técnica, dependerá tanto de la densidad de energía transferida por el haz láser como del espesor del recubrimiento de hematita. Con espesores menores a $5\mu\text{m}$ no se marcan áreas de alto contraste, puesto que a bajas E_d no se formarán suficientes clústeres de wustita, en tanto que con altas E_d los clústeres se diluyen en la fase vítrea fundida otorgándole un tono verde oliva. Podría esperarse que espesores de hematita sobre $19\mu\text{m}$, produzcan una saturación con wustita del material vitrificado que daría a las áreas un color negro uniforme; empero, ha de considerarse que conforme aumenta el espesor de hematita, también se limita la capacidad de imprimir patrones gráficos a valores bajos E_d , ya que no se logrará vitrificar una capa superficial de gres que proporcione adherencia a la wustita formada.

En definitiva la técnica de vitrificación láser con aporte superficial de hematita permite obtener patrones gráficos vitrificados de buen contraste óptico con la superficie de cerámicas de gres como puede verse en la figura 5. No obstante, textura y color de éstos dependerá de la apropiada selección tanto del valor de E_d como del espesor de hematita que recubra la cerámica.

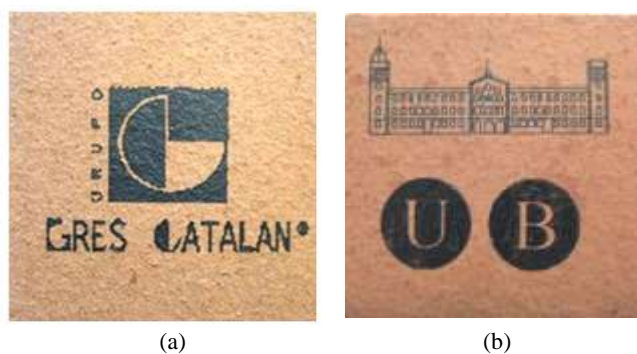


Fig. 5. Logotipos marcados por vitrificación láser sobre cerámicas de gres recubiertas con hematita. Las condiciones de marcado fueron: (a) $14\mu\text{m}$ de espesor, 18 W , 140 mm/s y (b) $12\mu\text{m}$ de espesor, 32W , 60mm/s .

4. CONCLUSION

Mediante la técnica de vitrificación láser con aporte superficial de hematita (Fe_2O_3) se logra marcar áreas de buen contraste óptico sobre cerámicas de gres de colores claros. El contraste del área se debe a la formación de una fase vítrea de color verde que incorpora clústeres de wustita (FeO) provenientes de la reducción de la hematita. Para un espesor constante de hematita, la morfología del área marcada, es decir el volumen de cerámico vitrificado, así como la cantidad y distribución de los clústeres de wustita son determinados por la densidad de energía (E_d) que transfiere el haz láser a la zona irradiada. Se encontró que para bajos valores de E_d se forma un escaso volumen de cerámico vitrificado con una gran cantidad de clústeres de poco tamaño, pero conforme E_d aumenta se consigue vitrificar mayor volumen cerámico, a la vez que por procesos de coalescencia y difusión los clústeres cercen a expensas de su cantidad hasta formar una estructura interconectada embebida en la fase vítrea.

Se puede concluir que esta técnica es apropiada para marcar en cerámicas de gres patrones gráficos cuyo color y textura dependerá de la selección tanto del valor de E_d como del espesor del recubrimiento de hematita.

AGRADECIMIENTOS

Los autores expresan su agradecimiento al Grupo de Películas Delgadas e Ingeniería de Superficies de la Universitat de Barcelona, y en especial a los Doctores José Luis Morenza Gil y Juan Marcos Fernández Pradas por su gran colaboración en la realización de este estudio.

REFERENCIAS

1. S. J. Schneider editor, "Ceramics and Glasses"; 1991, ASM International.
2. J. Lawrence, L. Li and J.T. Spencer, "Diode laser modification of ceramic material surface properties for improved wettability and adhesion", Appl. Surf. Sci, 138-139 (1999), p. 388-393.
3. S. Z. Lee and K.-H. Zum Gahr, "Surface treatment of Al_2O_3 -Ceramics by CO_2 -Lasers", Mat-wiss. U. Werkstofftech, 23 (1992), p. 117-123.
4. K. Minami, J. Lawrence, L. Li, R. Edwards and A.W. Gale, "Comparison of CO_2 , Nd:YAG and high power diode lasers for the ablation of tile grout", Appl. Surf. Sci, 186, (2002), p. 256-263
5. B.T. Rao, H. Kumar and A. K. Nath, "Processing of concretes with a high power CO_2 laser", Opt. Laser Tech, 37 (2005), p. 348-356.
6. M. Zeren, "A comparative study of natural stone modification by laser", Proc. Tech, 127 (2002), p. 336-342.
7. J. F. Ready and D. F. Farson Editors, "LIA Handbook of Laser Materials Processing"; 2001, MPI.
8. F. Lusquiños, J. Pou, R. Soto and M. Pérez-Amor, "The drilling of slate tiles by a Nd:YAG laser", J. Laser Appl, 9 (1997), p. 211-214.
9. L. C. Estepa, G. F. De la Fuente, D. Beltrán y R. Ibañez, Patente ES 2 154 237 A1, 2001.
10. P. A. Hannan and O. Pozdin, Patente WO2004048055, 2002.
11. J. M. Gaillard and A. Hory, Patente US2003012891, 2003.
12. L. Li, J.T. Spencer, W.M. Steen, Patente WO9535269, 1995.
13. A. Rieck, Patente GB2 349609, 2000.
14. D. Triantafyllidis, L. Li, and F.H. Stott, "Surface treatment of alumina-based ceramics using combined laser sources", Thin solid films, 453-454 (2004), p. 80-83.
15. J. Lawrence and L. Li, "The enamelling of concrete for improved performance characteristics by means of high diode laser interaction", J. Mater. Process. Techn, 138 (2003), p. 551-559.
16. R. Akhter, L. Li, R. E. Edwards and A.W. Gale, "Rapid laser surface enamelling by powder feeding technique". Appl. Surf. Sci, 208-209 (2003), p. 453-457.

17. M. Qian, L.C. Lim, Z.D. Chen and W. L. Chen, "Parametric studies of laser cladding processes", *J. Mater. Process. Technol.*, 63 (1997), p. 590-593.
18. X. Wu, B. Zhu, X. Zeng, X. Hu and K. Cui, "Critical state of laser cladding with power auto-feeding", *Surf. Coat. Technol.*, 79 (1996), p. 200-204.
19. Manual del equipo. Baasel Lasertech LBI 6000.
20. Caltech, Raman spectra of minerals acquired, <http://minerals.gps.caltech.edu/files/raman>. Consultado en Septiembre de 2008.
21. D. L. A de Faria, S. V. Silva and M. T. de Oliveira "Raman microspectroscopy of some iron oxides and oxyhydroxides", *J. Raman Spectrosc.*, 28 (1997), p.873-878.
22. INFM Unità di Parma, Raman spectra of minerals, <http://www.fis.unipr.it/infm/infm.html>. Consultado en Septiembre de 2008.
23. A. Wang, K. E. Kuebler and J. Freeman "Raman spectroscopic characterization of phyllosilicates"; L. 33 Lunar and Planetary Science Conference, 2002, p. 1374-1375. (artículo en acta de congreso)
24. J. Zuo, C. Xu, C. Wang and Z. Yushi, "Identification of the pigment in painted pottery from the Xishan site by Raman microscopy", *J. Raman Spectrosc.*, 30 (1999), p. 1053-1055.
25. N. B. Dahotre editor, "Laser in Surface Engineering"; 1997, ASM International.
26. W. E. Matthes, "Vidriados cerámicos: Fundamentos, propiedades, recetas, métodos"; 1990, Omega.
27. J. D. Majumdar and I. Manna, "Laser processing materials", *Sādhanā* 28 (2003), p. 495-562.
28. J. W. Restrepo, J. M. Fernández-Pradas, M.A. Gómez, P. Serra, and J. L. Morenza, "Marking of lines on clay brick pavers by vitrification with a Nd:YAG laser", *J. Laser Appl.* 18 (2006), p. 156-160.
29. J. W. Restrepo, J. M. Fernández-Pradas, M. A. Gómez, 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 (2006), p. 2272-2277.