

MARCADO CON LÁSER SOBRE CERÁMICA VIDRIADA POR APORTE SUPERFICIAL DE UN PIGMENTO DE COBALTO

MARYORY ASTRID GÓMEZ*
JOSÉ WILLIAM RESTREPO**

RESUMEN

El procesamiento de materiales por láser tiene gran aplicación a escala industrial, para imprimir patrones gráficos sobre superficies cerámicas. La rápida implementación de este proceso se debe a que, respecto al proceso convencional de horneado, tiene ventajas tales como: se concentra el calor sólo en la zona irradiada, lo que conlleva un menor consumo de energía sin afectar significativamente el resto de la pieza; se obtienen patrones gráficos de alta resolución espacial; permite introducir cambios durante el proceso sin requerir largas paradas, y la generación de residuos es mínima o casi nula. En este estudio se presentan los resultados obtenidos en el vidriado con láser Nd:YAG ($\lambda=1064$ nm) sobre las superficies esmaltadas de azulejos, las cuales fueron previamente recubiertas con pigmento negro de cobalto. Con el láser operando en modo continuo (CW), se marcaron una serie de líneas, cuyo ancho y profundidad evidenciaron una dependencia directa con la variación de la potencia y velocidad de desplazamiento del haz láser sobre la superficie del azulejo. Estas líneas vidriadas fueron finalmente caracterizadas por microscopía óptica, espectroscopia de dispersión de energía (EDS) y difracción de rayos X.

PALABRAS CLAVE: vidriado cerámico; vidriado con láser; cerámica de construcción; pigmento de cobalto; revestimiento con láser.

* Ingeniera Metalúrgica y Ph. D. Grupo de Corrosión y Protección y Grupo de Ciencia e Ingeniería de Materiales Compuestos, Universidad de Antioquia. mgomez@udea.edu.co

** Ingeniero Metalúrgico y Ph. D. Grupo de Productividad hacia la Competitividad, Escuela de Ingeniería de Antioquia. pjforest@eia.edu.co

ABSTRACT

Laser materials processing has great application to industrial scale, to print graphic patterns on ceramics surfaces. The fast implementation of this process is due to the fact that, with respect to the conventional baking process, has advantages, such as: heat is concentrated only in the radiated zone that involves a smaller energy consumption without affecting significantly the rest of the piece, graphic patterns with of highly spatial resolution are obtained, it permits to introduce changes during the process without requiring long stops, and low or almost none generation of residues. In this study the results obtained from Nd:YAG ($\lambda=1064$ nm) laser glazing on the enameled surfaces of glazed tiles, which were previously covered with black of cobalt pigment, are presented. With the laser operating in continuous wave (CW), a series of lines were marked, whose width and depth showed a direct dependence with the variation in the power and scan speed of the laser beam on the surface of the glazed tile. Finally, these glazed lines were characterized by optical microscopy, energy dispersion spectroscopy (EDS), and X-ray diffraction (XRD).

KEY WORDS: ceramic glazes; laser vitrification; ceramics for construction; pigment of cobalt; laser cladding.

1. INTRODUCCIÓN

Los azulejos son cerámicas que poseen un vidriado sobre una de sus caras, que les confiere un excelente acabado estético y buena impermeabilidad, motivos que los hacen prácticos para decoración de muros, pisos, cúpulas, obras arquitectónicas, enchapes de cocina, piscinas y otros usos sanitarios. Además de la impermeabilidad, la capa vidriada debe cumplir otras exigencias como resistencia química y mecánica, facilidad de limpieza, brillo, color y textura superficial [1-2].

El vidriado convencional se realiza aplicando una capa de un barniz cerámico a base de óxidos o fritas sobre la superficie por vidriar de la pieza cerámica, la cual luego se introduce en un horno donde el esmalte funde formando una capa superficial de carácter vítreo. La obtención de vidriados mediante hornos convencionales requiere el calentamiento de toda la pieza, lo que supone un desperdicio de energía. Como alternativa el haz láser constituye una fuente de energía muy localizada, que permite un aprovechamiento óptimo del calor generado en la zona donde incide.

El desplazamiento del haz láser sobre la superficie de la pieza induce una modificación localizada sólo en aquellas zonas irradiadas, permitiendo realizar todo tipo de patrones gráficos y motivos decorativos con alta resolución espacial. Las características morfológicas y dimensionales de los patrones impresos en la superficie de la pieza tratada dependen de la cantidad de energía transferida por el haz láser, la cual es controlada por combinaciones específicas de los parámetros de operación del equipo láser, tales como longitud de onda, velocidad de barrido, potencia y frecuencia de disparo.

Las ventajas que presenta el procesamiento por láser han llevado a que en los países desarrollados éste sea hoy en día un proceso común para producir marcas de identificación o patrones decorativos sobre muchos materiales. Las marcas obtenidas por el procesamiento láser pueden ser generadas por modificación superficial o ablación de la zona del material irradiada [3-6].

El propósito del presente trabajo es estudiar la posible obtención por marcado con láser de un vidriado coloreado sobre la superficie vidriada de azulejos, como alternativa al proceso convencional



en hornos. Con este fin se realizaron tratamientos con un láser de Nd:YAG ($\lambda=1064$ nm) operando a diferentes potencias y velocidades de barrido en modo continuo (CW), sobre superficies de azulejos recubiertas con una pasta a base de pigmento negro de cobalto. Las superficies tratadas se caracterizaron mediante microscopía óptica, espectroscopia de dispersión de energía (EDS) y difracción de rayos X (DRX).

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1 Sistema de marcado láser

Para el tratamiento de las muestras se utilizó un sistema láser para marcado, tipo multimodo de Nd:YAG ($\lambda=1064$ nm) Baasel Lasertech, LBI-6000. Este equipo puede operar en los modos continuo (CW) y pulsado con frecuencias de repetición en el rango 1-30 kHz, con una potencia máxima nominal de 70 W y velocidades de desplazamiento del haz de 1-1200 mm/s [7]. Para el presente estudio, con el láser operando en CW, se concentró la radiación láser en un punto de 300 μm de diámetro sobre la superficie de las muestras, haciendo uso de una lente de 160 mm y una plataforma de posicionamiento vertical.

2.2 Muestras tratadas

Las muestras utilizadas en este estudio corresponden a azulejos comerciales de construcción de 5 cm x 15 cm y 0,6 cm de espesor promedio, cuyo lado visible posee un vidriado blanco con espesor 400 μm , el cual para efectos prácticos también se denominará vidriado sustrato. Las fórmulas y el procedimiento de preparación del barniz con pigmento se consultaron en textos especializados [1, 8-11]. El pigmento negro de cobalto se mezcló con aceite serigráfico como aglutinante y agua como medio

diluyente, hasta obtener un barniz homogéneo y sin grumos con el que se recubrió la cara vidriada del azulejo. Previamente, se limpió con etanol la superficie del azulejo, a fin de eliminar cualquier contaminante que pudiese afectar la adherencia del barniz. No fue posible controlar el espesor del barniz aplicado sobre cada muestra, ya que su aplicación se hizo por goteo hasta cubrir toda la superficie. Sin embargo, se consiguió esparcir bien el barniz sobre la superficie mediante sucesivos movimientos de inclinación en diferentes direcciones. Luego, las muestras se llevaron a un horno donde el barniz se secó a 100 °C durante aproximadamente un minuto, quedando listo para el tratamiento con el láser.

Antes de realizar los tratamientos con el láser se midieron las potencias de salida en modo CW, con una termopila, con el fin de verificar la energía a la que se irradia la superficie.

Se realizaron series de líneas de 5 mm de longitud a diferentes velocidades de barrido del haz para cada potencia medida acorde con los valores mostrados en la tabla 1.

Tabla 1. Parámetros del láser utilizados para irradiar las muestras recubiertas con el barniz

Potencias [W]	8, 13, 18, 22, 28, 31, 40, 46, 48, 453, 58, 62, 68.
Velocidades [mm/s]	10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100, 120, 140, 160, 180, 200, 250, 300, 350, 400, 450, 500, 550, 600.

Finalizado el tratamiento con el láser, se efectuó una inspección visual directa de las muestras, para determinar la modificación inducida sobre el barniz aplicado y seguidamente se lavaron con abundante agua y estregando con esponja, hasta eliminar el exceso de barniz que no fue modificado. También se realizaron pruebas cualitativas de rayado, con bolígrafos sin tinta y bisturí, a fin de verificar la adherencia del vidriado formado por el láser sobre la superficie vidriada de los azulejos.

2.3 Técnicas de caracterización

Una vez limpias, las muestras fueron observadas minuciosamente a simple vista y en un microscopio óptico, Carl Zeiss Jena dotado con una cámara CCD JAI Protec 2060, para detectar cambios de color y aspecto en los vidriados logrados, al variar los parámetros de operación del láser. Las observaciones y los registros fotográficos adquiridos en el microscopio se realizaron iluminando la muestra en campo oscuro, debido a que sólo con este tipo de iluminación fue posible observar en detalle los vidriados.

Mediante espectroscopia de dispersión de energía (EDS) se estudiaron la composición elemental del pigmento, el sustrato y los vidriados obtenidos con el tratamiento láser. El equipo utilizado fue un microscopio electrónico de barrido Stereoscan S-360 (Cambridge Instruments), que posee un software INCA 200 (Oxford Instruments) con el que se adquirieron las composiciones químicas, utilizando como parámetros de análisis $2 \mu\text{A}$ y 20 kV . Para la caracterización mediante difracción de rayos X se utilizó un difractómetro con la geometría de Bragg-Brentano $\theta/2\theta$ (Siemens D-500). Los difractogramas se realizaron haciendo un barrido angular de $4\text{-}70^\circ$ (2θ) y con una potencia de 40 kV , a 30 mA .

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Tratamiento láser de las muestras

Para todos los parámetros del láser utilizados se observó formación de pluma de plasma acompañada por la proyección de partículas de material en todas las direcciones. El tamaño de la pluma y la cantidad de proyecciones aumentaban con la disminución en la velocidad de barrido y el aumento en la potencia del haz láser. En las condiciones de mayor entrada de calor, relacionada con altas potencias y bajas velocidades, se observó la formación de humo sobre la zona irradiada, originado posiblemente por la combustión del aceite aglutinante del barniz.

3.2 Morfología de los vidriados

La figura 1 muestra dos azulejos irradiados después de haber sido lavados. Se puede observar que, para diferentes combinaciones de potencia y velocidad de barrido, se forman algunas líneas vítreas de color azul con diferentes tonos y anchuras. Las líneas están constituidas por material vidriado, que se forma debido a la fusión y mezcla del barniz con parte del vidriado de los azulejos (sustrato), como consecuencia de la energía térmica aportada por el

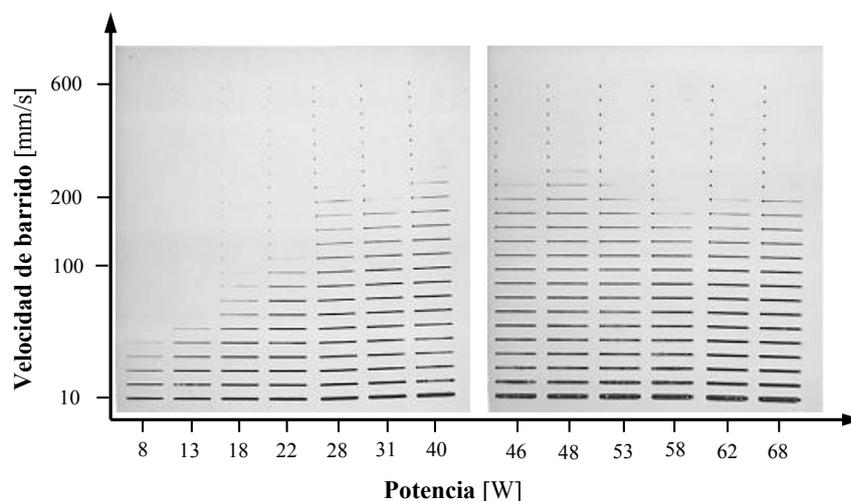


Figura 1. Arreglo de líneas vidriadas sobre la superficie de azulejos utilizando diferentes potencias y velocidades de barrido del haz láser



haz láser durante la irradiación de las muestras. También se puede apreciar que, a medida que aumenta la velocidad, las líneas se hacen más delgadas, y que para cada potencia existe un rango de velocidades a las cuales ya no es posible marcar líneas. Igualmente, es posible ver como a cada velocidad un aumento de la potencia del haz produce líneas más anchas.

El barniz aplicado permite marcar líneas vidriadas con velocidades hasta del orden de 50-100 mm/s usando potencias inferiores a 28 W, mientras que para el rango de potencias superiores sólo se logra marcar líneas a una velocidad máxima de 160 mm/s. Tras el ensayo de rayado con bolígrafo y bisturí, todas las líneas formadas por un vidriado continuo mostraron excelente adherencia sobre la superficie del azulejo.

Para ciertas combinaciones de altas velocidades y bajas potencias, no es posible obtener líneas vidriadas continuas, debido a que la energía transferida por el haz láser, como resultado de dichas combinaciones de potencia y velocidad, es suficiente para fundir el barniz, pero no el vidriado del azulejo que proporciona la adherencia. De este modo las líneas formadas carecen del adecuado anclaje sobre la superficie del azulejo y son removidas durante la etapa de lavado.

La observación de las líneas en el microscopio óptico revela que los vidriados exhiben diferentes aspectos. En la figura 2 se pueden apreciar los vidriados más representativos obtenidos a 31 W.

A bajas velocidades de barrido del haz láser se formó gran cantidad de material vidriado de tonos azules semitransparentes, que contiene algunas manchas con una tonalidad azul más intensa y unas pocas partículas oscuras embebidas, figuras 2a y 2b. La presencia de estas manchas y partículas puede deberse a diferencias en velocidad de fusión del barniz que aporta el pigmento y el vidriado del azulejo que le sirve de sustrato, que conlleva una baja dilución del pigmento en la totalidad del volumen vítreo formado. Esto se entiende mejor, si se toma en

cuenta que el vidriado del azulejo se formó por fusión de un barniz cerámico que contenía un fundente, el cual reduce el punto de fusión hasta los 1000 °C, en tanto que el pigmento negro de cobalto funde completamente a una temperatura de 1800 °C [1,13]. Las partículas del pigmento que se funden completamente, logran diluirse en mayor grado formando las manchas azules, pero cuando se funden de forma parcial dan lugar a partículas oscuras con una mancha azul a su alrededor.

En la medida en que va aumentando la velocidad, las líneas formadas son más estrechas, y esto ocurre hasta unas velocidades críticas relacionadas con la potencia utilizada. A estas velocidades críticas, 70 mm/s para 31 W, las líneas formadas presentan alta densidad de espacios vacíos originados por burbujas que, durante el proceso de fusión, migran hacia la superficie del charco fundido, donde entran en coalescencia y estallan al iniciarse la etapa de solidificación (figura 2c). Estas burbujas pueden formarse, durante la etapa de fusión, por gases provenientes de la descomposición de los constituyentes del barniz aplicado o bien puede tratarse de burbujas atrapadas en el vidriado del azulejo, y que al fundirse éste son liberadas y se difunden libremente a través del charco de material fundido. Lo anterior se verifica a las velocidades más bajas, ya que la solidificación tarda más tiempo en completarse y esto favorece la evacuación de las burbujas generadas.

Conforme sigue aumentando la velocidad, cambia la morfología de las líneas. Éstas muestran a lo largo de su longitud una pequeña cantidad de vidriado semitransparente con gran presencia de finas partículas oscuras (figura 2d). En este caso hay bajo aporte calórico, de modo que sólo se funde un pequeño volumen muy superficial del vidriado sustrato, que es el material de más bajo punto de fusión, sin que se llegue a fundir en su totalidad el barniz que aporta el pigmento. El rápido enfriamiento del menor volumen de vidriado formado por altas velocidades de barrido desfavorece el proceso de dilución y dispersión del pigmento en el charco

fundido, y consecuentemente la cantidad de partículas oscuras es mayor que en las líneas formadas a menores velocidades de barrido.

En la figura 3 se observa el corte transversal del azulejo en la zona correspondiente a las líneas mostradas en la figura 2.

Para las mismas condiciones de potencia, se aprecia que cuanto mayor es la velocidad de barrido, menores son el volumen de material vidriado que se forma y la profundidad de penetración en el sustrato. La línea formada a 70 mm/s presenta muy poca penetración, con la fusión de un pequeño volumen del vidriado sustrato. A la velocidad de 120 mm/s, la penetración es escasa, pero el pequeño volumen del vidriado sustrato que se funde es suficiente para

garantizar la formación de una tenue línea, como se puede apreciar en las figuras 1 y 2. Para velocidades de barrido mayores de la crítica de cada potencia, la densidad de energía transferida por el haz láser es insuficiente para fundir un volumen mínimo del vidriado sustrato que proporcione anclaje al barniz que llegase a fundir.

3.3. Caracterización química y microestructural

La composición elemental del pigmento en su estado inicial, sustrato y vidriado formado se determinaron en forma cualitativa mediante EDS. Los resultados del análisis se presentan en la tabla 2.

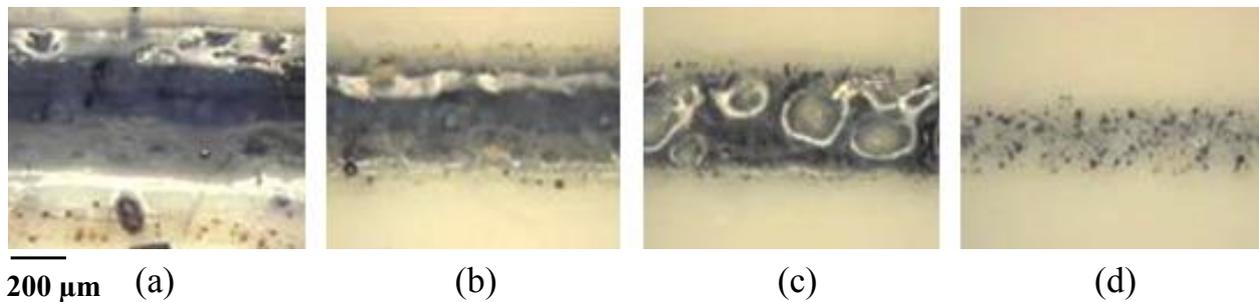


Figura 2. Microscopía óptica de las líneas vidriadas con velocidades de barrido del haz láser de a) 10 mm/s, b) 40 mm/s, c) 70 mm/s y d) 120 mm/s con una potencia de 31 W

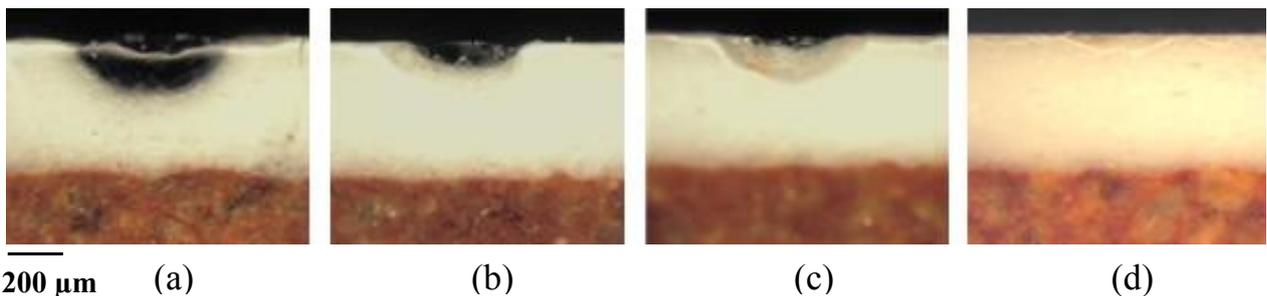


Figura 3. Secciones transversales de las líneas vidriadas con velocidades de barrido del láser de a) 10 mm/s, b) 40 mm/s, c) 70 mm/s y d) 120 mm/s con una potencia de 31 W

Tabla 2. Composición química por EDS del pigmento, vidriado sustrato y vidriado formado por láser

Elementos	O	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Co	Zr	Pb
Muestras										
Pigmento	x							x		
Vidriado sustrato	x	x	x	x	x	x	x		x	x
Vidriado por láser	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x

Si bien esta técnica muestra la presencia de elementos individuales, la presencia de oxígeno sugiere que los elementos se encuentran en su forma de óxido, que es lo más común en materiales cerámicos. Los resultados del análisis revelaron que el pigmento utilizado está constituido por uno o varios óxidos de cobalto. El vidriado sustrato mostró la presencia de óxido de Si, probablemente sílice, que es el formador de retículo vítreo; óxidos de Pb, Ca, Na, K que cumplen una función fundente; óxido de Al, posiblemente alúmina, que proporciona fluidez y cobertura a los barnices en estado fundido y da resistencia al vidriado, y óxido de Zr, que proporciona el color blanco a los vidriados de los azulejos. La composición de las líneas vidriadas que se obtuvieron por el tratamiento láser corresponde a la suma de elementos aportados por el sustrato y el pigmento [1].

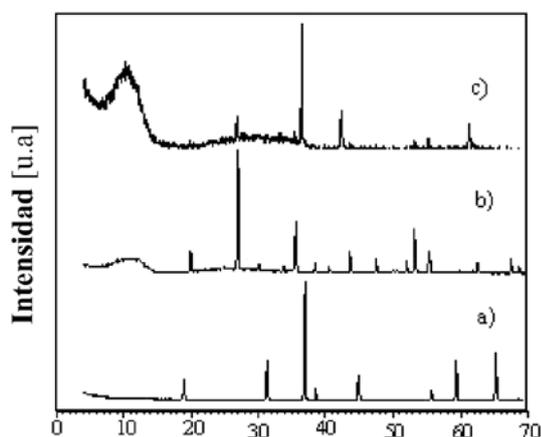


Figura 4. Difractogramas de las diferentes muestras para (a) pigmento negro de cobalto, (b) sustrato y (c) vidriado láser

En la figura 4 se presentan los difractogramas obtenidos por DRX para el pigmento en su estado de polvo, sustrato y vidriado.

El difractograma correspondiente al pigmento (figura 4a) está constituido exclusivamente por el óxido Co_3O_4 [12]. El vidriado blanco del azulejo está formado por una fase amorfa, en la que se encuentran embebidos constituyentes cristalinos que se identifican con los patrones de difracción del circón ZrSiO_4 y en menor cantidad con el óxido de circonio ZrO_2 , como se puede apreciar en la figura 4b [12]. El difractograma del vidriado obtenido por tratamiento láser (figura 4c) deja ver la presencia de fases cristalinas superpuestas sobre la fase amorfa. Las fases amorfas que presentan tanto el vidriado sustrato como el vidriado formado por láser son típicas de cualquier vidrio que se enfría rápidamente desde el estado fundido. La comparación del difractograma del vidriado obtenido por láser con patrones de difracción de varios óxidos y compuestos permitió identificar la presencia de CoO cristalino [11]. No se detectó la presencia de Co_3O_4 , incorporado desde el pigmento, lo cual sugiere que se redujo a CoO , en estas condiciones por efecto de la alta temperatura inducida durante el tratamiento por láser. Lo anterior se confirma por la termodinámica de los óxidos de cobalto, la cual informa que en el rango de 900-950 °C, el Co_3O_4 se reduce espontáneamente a CoO por desorción de oxígeno, incluso en presencia de atmósferas oxidantes o neutras [1,13-14].

En este vidriado también se observan pequeñas señales en las regiones angulares de 27°, 36°, 44°, 53° y 56° que corresponden al circón ZrSiO_4 [12].

4. CONCLUSIONES

Se ha demostrado que es posible formar nuevos vidriados coloreados sobre la superficie vidriada de azulejos, por irradiación láser con aporte de pigmentos cerámicos.

Los vidriados resultantes están compuestos por una fase amorfa, producto de la fusión del vidriado del azulejo, en la que el pigmento exhibe baja dilución. Según los resultados del análisis por DRX, el color azul de los vidriados es inducido por la dilución en los vidriados de partículas de CoO , que se forman a partir de la reducción del Co_3O_4 del pigmento durante la irradiación con el haz láser.

El ancho y profundidad de las líneas marcadas, y, por consiguiente, el volumen de vidriado producido, aumentan cuanto mayor es la potencia de salida y menor es la velocidad de barrido del haz láser.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] W. E. Matthes, Vidriados cerámicos: fundamentos, propiedades, recetas, métodos. (Omega, Barcelona, 1990).
- [2] Spaintiles, Tile of Spain, Proceso de fabricación de baldosas cerámicas. <http://spaintiles.info/documentos/proceso.pdf>. Consultado en marzo de 2008.
- [3] M. Von Allmen. Laser-beam interactions with materials. (Springer, Berlin, 1987).
- [4] N. B. Dahotre, Lasers in surface engineering. (ASM International, Tennessee, 1998).
- [5] 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) 2272-2277.
- [6] 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.* Vol. 18, (2) May 2006.
- [7] Manual del equipo. Baasel Lasertech LBI 6000.
- [8] J. Chavarria. Aula de cerámica, Esmaltes. (Parramón, Barcelona, 1998).
- [9] D. Rhodes. Arcilla y vidriado para el ceramista. (CEAC, Barcelona, 1990).
- [10] E. Cooper. Manual de barnices cerámicos. (Omega, Barcelona, 1991).
- [11] M. Caza. Técnicas de serigrafía. (Blume, Barcelona, 1967).
- [12] International Centre for Diffraction. Powder Diffraction File, version 2, JCPDS-ICDD (Pennsylvania 2000) 19073-3273.
- [13] IUCLID Dataset. European Commission European Chemical Bureau. http://ecb.jrc.it/Documents/Existing-Chemicals/IUCLID/DATA_SHEETS/10124433.pdf. Consultado en marzo de 2008.
- [14] Digitalfire Oxide Database. <http://digitalfire.us/gerstleyborate/material/m-01b121.htm>. Consultado en marzo de 2008.