

## Modificación superficial de materiales cerámicos por láser

P. PARDO<sup>A</sup>, A. PUCHE<sup>B</sup>, R. IBÁÑEZ<sup>B</sup>, J. BASTIDA<sup>A</sup>, V. PRIMO<sup>B</sup>

a) Departamento de Geología de la Universidad de Valencia

Dr. Moliner, 50, 46100-Burjasot-España

b) Instituto de Ciencia del Materiales de la Universidad de Valencia (I.C.M.U.V.)

Pol. "La Coma" s/n, 46980 Paterna (Valencia) - España

En el presente trabajo se estudia la reducción de la porosidad superficial de cuerpos cerámicos porosos por láser. El tratamiento se realiza en dos etapas: En la primera las superficies de los cuerpos cerámicos se impregnan con una solución basada en silicato sódico y/o potásico susceptible de formar vidrio durante el tratamiento láser. En la segunda etapa se irradian los cuerpos cerámicos, ensayándose diferentes configuraciones de los parámetros de la radiación láser. Se realizan ensayos de absorción de agua para evaluar la evolución de la porosidad, obteniendo reducciones significativas con respecto al valor de la cerámica sinterizada sin tratar. Se caracterizan las fases cristalinas en función del tipo de tratamiento por medio de difracción de rayos X, y se estudia la superficie generada mediante microscopía óptica y electrónica.

*Palabras clave:* Láser, cerámica, porosidad, superficie.

### Laser surface treatment of ceramic materials

Reduction of surface porosity in ceramic bodies by laser is studied. Laser treatment consist in two stages; in the first one, ceramic bodies are coated with a sodium and or potassium silicate based solution, which can form glass during laser radiation. In the second stage coated ceramic bodies are radiated with some configurations of laser radiation parametres. Porosity of the samples is characterized by water absorption test, and the modified surface is studied by XRD and electronic and optic microscopy.

*Keywords:* laser, ceramics, porosity, surface.

## 1. INTRODUCCIÓN

El tratamiento superficial de materiales es una de las principales aplicaciones de los sistemas de radiación láser. Gracias a la aparición de equipos cada vez más fiables y a la evolución de sus precios, el interés industrial de estos sistemas ha aumentado en los últimos años (1).

Un ejemplo de estas aplicaciones emergentes es el de tratamientos superficiales, en algunos casos como alternativa a procesos de mecanizado (2) y en otros como modificación de las propiedades físico-químicas de la superficie (3) y (4). La radiación láser permite modificar las propiedades físico-químicas de la superficie de materiales cerámicos porosos, como por ejemplo productos de tierra cocida de cara vista, o materiales porosos de revestimiento no esmaltados. Esta modificación posibilita el uso de dichos materiales cerámicos no gresificados (más económicos) en aplicaciones donde la porosidad abierta sea indeseable (revestimientos para exteriores, resistentes a agentes químicos, etc.).

Se ha estudiado la aplicación de la radiación láser a distintas bases cerámicas. En unos casos se logra un esmaltado rápido y bien controlado desde los parámetros de aplicación de la radiación (5), o incluso combinando distintas fuentes de láser (6). En otros trabajos se mejoran las condiciones de la

lechada que recubre las juntas entre las piezas cerámicas (7). En cuanto a modificaciones superficiales, en (8), se estudia la mejora de propiedades de la superficie de refractarios de alúmina por irradiación directa con láser, sin adición de ningún otro material.

En este trabajo se estudia la modificación de la porosidad abierta superficial de cuerpos cerámicos de mayólica pretratados térmicamente.

## 2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

### 2.1. Materiales

Como base para la realización de los estudios de modificación superficial se tomó una pasta de composición tipo mayólica suministrada por la empresa VICAR, S.A. Los resultados del análisis químico de la pasta se resumen en la tabla I:

Como sustancias de impregnación se emplearon dos silicatos;  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  y  $\text{K}_2\text{SiO}_3$ .

TABLA I. ANÁLISIS QUÍMICO DE LA COMPOSICIÓN CERÁMICA BASE.

	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{TiO}_2$	CaO	MgO	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{O}$	Pérdida
(% masa)	56.1	13.3	0.6	0.6	4.3	11.5	1.5	0.1	11.7

## 2.2. Equipo Láser

Se empleó un láser Macsa Scriptmark 100W de CO<sub>2</sub> de modo continuo, con una lente focal de 195 mm. La potencia nominal es de 85 W, y la velocidad máxima de trabajo de 700 mm/s. El haz es dirigido por dos espejos galvanométricos controlados por ordenador con un área máxima de trabajo de 100 cm<sup>2</sup>. Su longitud de onda principal es de 10.6 μm, aunque presenta otra secundaria a 9.6 μm.

## 2.3. Procedimientos

Para aplicar los distintos tratamientos superficiales a la base cerámica de manera reproducible, y para facilitar posteriormente la caracterización de la superficie tratada, se conformaron probetas cúbicas a partir de la pasta cruda descrita anteriormente. Estas probetas fueron sometidas a un tratamiento térmico de cocción a 1050 °C durante 30 min., con una rampa de calentamiento de 6 °C/min., y enfriamiento libre en horno.

Con objeto de homogeneizar todas las caras de las probetas y eliminar sustancias contaminantes que pudieran interferir en el tratamiento de las superficies se procedió al pulido de las mismas, en una pulidora Buehler Metaserv, Grinder-Polisher operando a 300 rev/min. con discos P/25 200-P600. Posteriormente se introdujeron en un baño de ultrasonidos durante 5 min. para limpiar y desincrustar aquellas partículas que durante el pulido hubiesen quedado adheridas a la superficie. Por último, se introdujeron en estufa de aire forzado durante 12 h., para garantizar que antes del tratamiento las probetas estaban completamente secas.

En la Tabla II se indican las soluciones de impregnación utilizadas.

TABLA II. DESCRIPCIÓN DE LOS TIPOS DE IMPREGNACIONES.

Nomenclatura	Recubrimiento
1	Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>
2	K <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>
3	Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> + K <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> (1:1 en masa)

TABLA III. CONJUNTOS DE CONDICIONES CON SU RESPECTIVO VALOR DE Δ<sub>E</sub>.

	Potencia (W)	Velocidad (m/s)	Focalización (mm)	Resolución (%)	Interlineado (mm)	Δ <sub>E</sub> (kJ/m <sup>2</sup> )
A	85	0.7	+50	50	0.1	242.86
B	85	0.7	+50	50	0.05	
C	85	0.7	0	50	0.1	303.57
D	85	0.7	0	50	0.05	

Las impregnaciones se aplicaron por inmersión completa de las probetas en el preparado (previamente homogeneizado en las mezclas) durante 10 min. Completado este tiempo se extraen las probetas y se retira el exceso de solución.

En la fase de irradiación se ensayaron distintas configuraciones de los parámetros del láser (potencia, velocidad, focalización, resolución e interlineado), con el fin de ampliar el estudio. Dichos parámetros pueden englobarse en una magnitud definida como "Densidad de Energía Dinámica (Δ<sub>E</sub>)", que se define como el cociente entre la energía

irradiada y el área barrida por el haz:

$$\delta_E = \text{Energía} / \text{Área} = P \cdot r / d \cdot v = (\text{J/s}) / (\text{m} \cdot \text{m/s}) \quad (\text{J/m}^2) \quad [1]$$

Donde:

P es la potencia del láser (W)

d es el diámetro del spot (m)

r es el porcentaje de resolución al que se trabaja, expresado en tanto por uno

v es la velocidad del haz (m/s)

Se ha asumido que el área de barrido por unidad de tiempo que dibuja el haz en su recorrido es un rectángulo de altura d y de base la distancia que recorre el haz en la unidad de tiempo. El valor de d se determinó experimentalmente en condiciones de focalización (200 μm) y con desfocalización positiva de 50 mm (250 μm).

El parámetro de interlineado determina la distancia entre dos barridos consecutivos del haz. Por tanto no interviene en la Δ<sub>E</sub> tal y como ha sido definida, aunque sí que afecta a la cantidad total de energía recibida por la superficie. El valor del interlineado se ha escogido teniendo en cuenta la forma del perfil de energía gaussiano que presenta el spot (9,10), y su tamaño. De esta forma se han elegido dos valores que provocan el solapamiento de las colas de la función en mayor (0.05 mm) y menor (0.1 mm) medida.

Se trabajó con cuatro conjuntos de condiciones de radiación, resumidos en la Tabla III:

La combinación de estos cuatro conjuntos de condiciones con los tres tipos de recubrimiento generan el cuerpo experimental de este trabajo.

Una descripción más detallada de este procedimiento puede encontrarse en la patente de invención 200401994 de la oficina española de patentes y marcas.

## 2.4. Caracterización y ensayos

Para evaluar las características de las superficies obtenidas con los tratamientos se emplearon las siguientes técnicas y ensayos:

- Capacidad de absorción de agua. Se empleó para analizar la porosidad de las superficies tratadas. Se aplicó el método al vacío descrito en la norma UNE-EN ISO 10545-3. (11).

- Cinética de absorción de agua. Se estudió la variación de la masa de las probetas al sumergirlas en agua, durante un tiempo de 10 minutos. Para ello se empleó una balanza Mettler Toledo PB3030-S con accesorio para la determinación de la densidad en sólidos, controlada por ordenador a través del software de adquisición de datos, que registraba la lectura de masa cada segundo.

- Difracción de rayos X. El seguimiento de las fases en la superficie de las probetas se realizó con esta técnica. El equipo empleado fue un difractómetro Siemens D-500, de geometría Bragg-Brentano, utilizando la radiación  $K\alpha$  del Cu y monocromador secundario (filtro de Ni) trabajando a 40 kV y 20 mA, con rendijas de apertura y recepción grandes ( $1^\circ$ ,  $1^\circ$ ,  $1^\circ$ , y  $0.15^\circ$ ). Los registros se efectuaron de  $5^\circ$  a  $65^\circ$ , con un paso de  $0.05^\circ$ , y un tiempo de conteo de 5 s. La adquisición y el tratamiento de datos se efectuaron utilizando diferentes programas del paquete Diffra-Plus.

- Microscopía electrónica de barrido. Se utilizó un microscopio Hitachi 4100 de emisión de campo, operando a 20 kV.

- Microscopía Óptica. Se realizaron secciones delgadas ( $30 \mu\text{m}$  de espesor) de la sección transversal de las probetas para su observación en un microscopio Zeiss Axioskop..

### 3. RESULTADOS

En la Tabla IV se recogen los valores de absorción de agua obtenidos para las distintas probetas. El valor de la probeta "Ø" es el promedio de seis piezas cerámicas cocidas, pulidas y tratadas por ultrasonidos a las que no se les aplicó ningún tratamiento. Lo emplearemos como valor de referencia para comparar los resultados de absorción de agua de las muestras tratadas.

TABLA IV. RESULTADOS DEL ENSAYO DE ABSORCIÓN DE AGUA DE LAS MUESTRAS ESTUDIADAS.

Probeta	Absorción Agua (%)	Probeta	Absorción Agua (%)
1A	11,7	3A	2,0
1B	10,7	3B	1,1
1C	10,6	3C	8,5
1D	11,3	3D	7,4
2A	0,2	Ø	12,2
2B	4,6		
2C	1,5		
2D	10,6		

Las Figuras 1 a 3 muestran los resultados de las medidas de cinética de absorción de agua. El blanco es el promedio de los valores obtenidos para las probetas sin tratamiento.

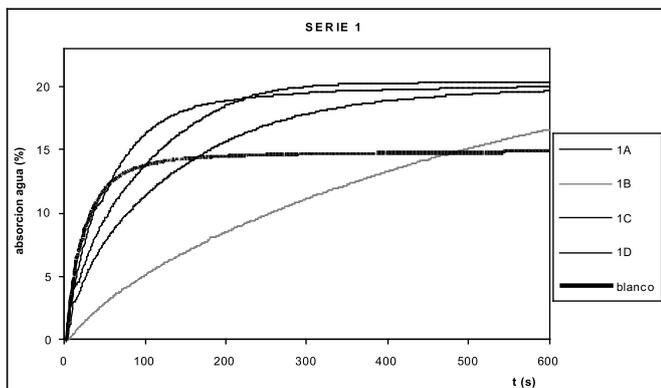


Fig. 1- Representación de los valores de absorción de agua frente al tiempo obtenidos en el ensayo de cinética de absorción de agua para la serie 1.

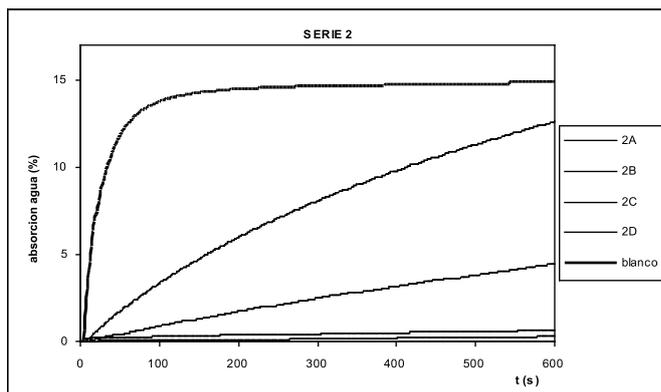


Fig. 2- Representación de los valores de absorción de agua frente al tiempo obtenidos en el ensayo de cinética de absorción de agua para la serie 2.

La Fig. 4 incluye el seguimiento de las fases cristalinas presentes en las superficies de las probetas mediante difracción de rayos X, así como un registro de referencia en una probeta cocida, pulida y sonicada, pero sin tratamiento alguno (Difractograma (1)). Incluye también los difractogramas de las probetas 1C, 2C y 3A.

#### FIGURA 4

Las observaciones al microscopio se practicaron en las superficies irradiadas así como en secciones transversales

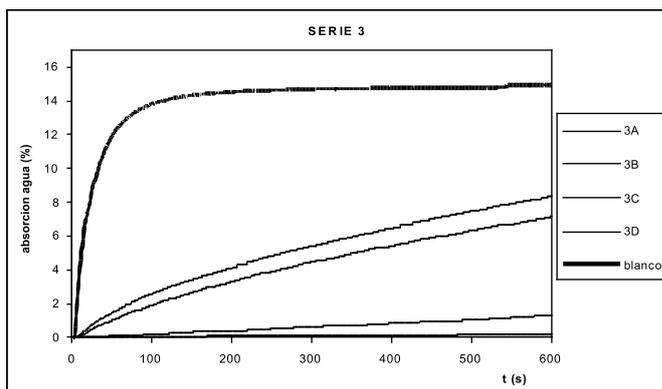


Fig. 3- Representación de los valores de absorción de agua frente al tiempo obtenidos en el ensayo de cinética de absorción de agua para la serie 3.

del cuerpo cerámico, lo que permite evaluar el espesor de la zona afectada por el tratamiento y su aspecto. En la Figura 5 se muestran ejemplos de observación en sección transversal tanto de microscopía óptica como electrónica.

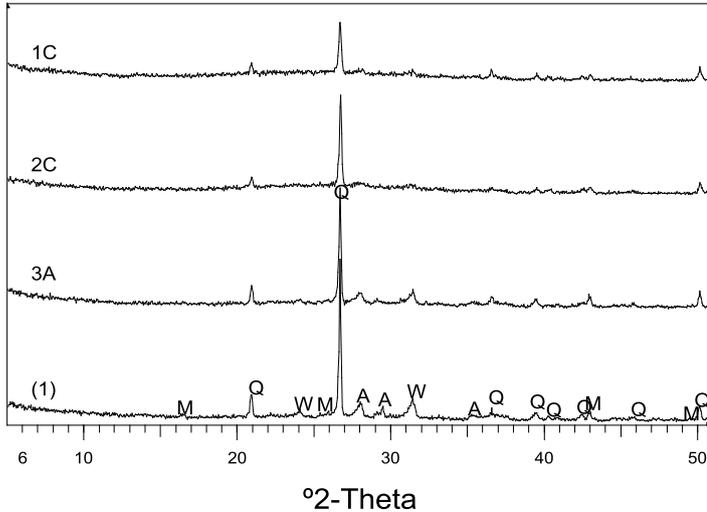


Fig. 4- Gráfica comparativa de los registros de difracción de diferentes probetas, identificación de las fases cristalinas presentes. M, mullita (15-776); Q, cuarzo (5-490); W, wollastonita (42.395); A, anortita (12-301,9-465). Los números entre paréntesis corresponden a los de las fichas ICDD.

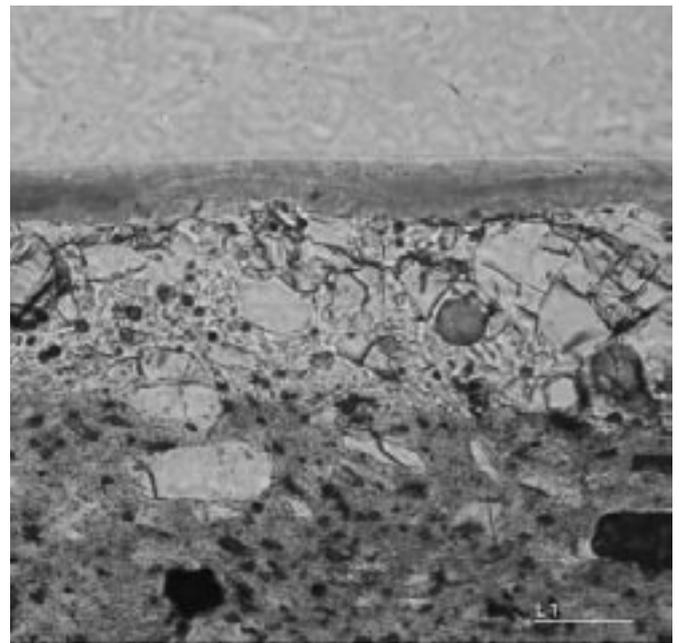
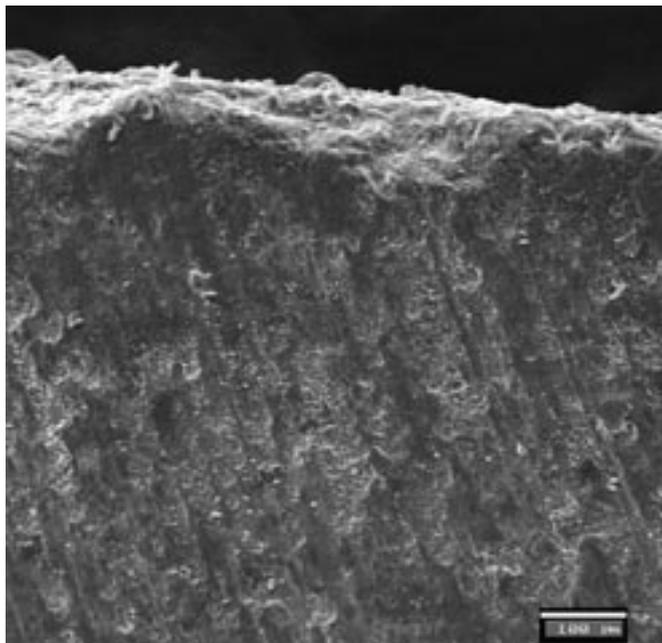


Fig. 5- Imágenes de microscopía óptica y electrónica de barrido de la sección transversal de la muestra 3A (barras = 100μm).

#### 4. ANÁLISIS DE RESULTADOS

Las medidas de absorción de agua ponen de manifiesto la eficiencia de los tratamientos láser en probetas con tratamiento de impregnación. Los valores más bajos de absorción se apreciaron para los tratamientos en cuya impregnación se incluye el  $K_2SiO_3$ . Es de destacar el efecto sinérgico que presenta la impregnación con la mezcla de silicatos, donde se combinan las mejores propiedades reológicas del  $K_2SiO_3$  con la mayor capacidad de formación de vidrio del  $Na_2SiO_3$ .

Este efecto es más perceptible en las gráficas de cinética de absorción de agua, apreciándose las mayores reducciones de absorción en la serie 3.

Las observaciones de microscopía ponen de manifiesto que la superficie modificada por el tratamiento presenta un

espesor regular a lo largo de la pieza. Este espesor depende de las condiciones de irradiación a las que se somete la pieza, y del material irradiado.

Mediante difracción de rayos X se ha puesto de manifiesto que la capa de cuerpo cerámico afectada por la irradiación presenta una mayor proporción de fase vítrea, hecho que se desprende de los mayores valores de intensidad difusa en todo el fondo del difractograma, así como en la disminución de las intensidades de los picos de las diferentes fases cristalinas, con total desaparición de los picos de mullita.

#### 5. CONCLUSIONES

De los resultados obtenidos se deduce que es posible reducir significativamente la porosidad de materiales cerámicos con los procedimientos aplicados. Es posible, además, controlar la composición de la superficie, así como el espesor de la zona afectada.

Todo ello permite obtener materiales de prestaciones superiores que vengán determinadas por impermeabilización de la superficie.

#### AGRADECIMIENTOS

A.P. agradece a la Generalidad Valenciana la ayuda obtenida a través de la beca CTBPRB2003/137.

P.P. agradece al Servicio de Investigación de la Universidad de Valencia la ayuda obtenida a través de la beca 20020330.

Los autores desean expresar su agradecimiento a la empresa VICAR, S.A. por el suministro de los materiales empleados en este trabajo.

**BIBLIOGRAFÍA**

1. C. Williams, "CO<sub>2</sub> laser processing -an overview-", Eng. Tech. 69, 43-52 (1997).
2. P. Moreno, C. Méndez, A. García, E. Conejero y L. Roso "Micromecanizado de materiales cerámicos mediante láser de femtosegundo" Bol. Soc. Esp. Ceram. V. 44, 1, 9-12 (2005)
3. R. Vilar, "Laser cladding", J. Laser Appl., 11, 64-79 (1999).
4. R.I. Merino, J.I. Peña, V.M. Orera, A. Larrea, A.J. Sánchez-Herencia "Resolidificación superficial de eutécticos Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-YSZ asistida por láser", Bol. Soc. Esp. Ceram. V. 43, 5, 855-862 (2004)
5. R. Akhter, , L. Li, R. E. Edwards and A. W. Gale, "Rapid laser surface enamelling by powder feeding technique", Appl. Surf. Sci., 208, 453-457 (2003).
6. D. Triantafyllidis, L. Li and F. H. Stott, "Surface treatment of alumina-based ceramics using combined laser sources", Appl. Surf. Sci., 186, 140-144 (2002).
7. R. Akhter, , L. Li, R. E. Edwards and A. W. Gale, "Porosity/bubble formation mechanism in laser surface enamelling", Appl. Surf. Sci., 208, 447-452 (2003).
8. M. J. J. Schmidt, and L. Li, "High power diode laser surface treatment of mullite crucible material", Appl. Surf. Sci., 168, 9-12 (2000).
9. E. W. Kreutz, J. Gottmann, A. Husmam, and M. Sommer, "Laser radiation as a tool to generate well defined thin ceramic for applications", Mat. Sci. Forum, 301, 287-307 (1999).
10. J. Mazumder, M. N. Azer and A. Kar, "An investigation of thin film growth during laser chemical vapor deposition", Plasma and laser processing of materials, 350-373 (1991).
11. Norma Española UNE-En ISO 10545-3, "Baldosas cerámicas Parte 3: Determinación de la absorción de agua, de la porosidad abierta, de la densidad relativa aparente y de la densidad aparente", AENOR.

Recibido: 08/02/05

Aceptado: 28/07/06

