

VIDRIADO CON LÁSER DE Nd:YAG SOBRE AZULEJOS RECUBIERTOS DE BARNICES DE COBALTO CON FRITA BORÁCICA Y SIN FRITA

MARYORY ASTRID GÓMEZ*
JOSÉ WILLIAM RESTREPO**

RESUMEN

Las industrias de materiales cerámicos y arquitectónicos emplean diferentes técnicas de marcado con dos aplicaciones clásicas, para identificación y decoración de piezas elaboradas. La utilización de técnicas láser para estos propósitos se viene implementando de forma creciente, debido a las ventajas que presenta respecto al hornado convencional: la concentración del 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 ($\lambda = 1064 \text{ nm}$) sobre las superficies esmaltadas de azulejos, las cuales fueron previamente recubiertas con pigmento cerámico negro de cobalto y un barniz constituido por este mismo pigmento y frita borácica. 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. Finalmente estas líneas vidriadas fueron analizadas por microscopía óptica, espectroscopia de dispersión de energía (EDS) y difracción de rayos X.

PALABRAS CLAVE: vidriados cerámicos; marcado láser; cerámica de construcción; pigmento de cobalto; revestimiento con láser.

* Ingeniera Metalúrgica, Universidad de Antioquia y PhD., Universitat de Barcelona. Profesora e Investigadora del Grupo de Corrosión y Protección, Universidad de Antioquia. Medellín, Colombia. mgomez@udea.edu.co

** Ingeniero Metalúrgico, Universidad de Antioquia; PhD., Universitat de Barcelona. Profesor e investigador, Grupo de Productividad hacia la Competitividad, Escuela de Ingeniería de Antioquia. Medellín, Colombia. pfjforest@eia.edu.co

Nd:YAG LASER ENAMELING ON GLAZED TILES COATED WITH COBALT VARNISHES WITH AND WITHOUT BORAX FRIT

ABSTRACT

Ceramic and architectonic materials industries employ different marking techniques with two classical applications, identification and decoration of manufactured objects. Laser techniques using for these proposes are been implemented in growing way, due to theirs advantages with regard to the conventional baking such as: heat is concentrated only on the radiated zone which 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 no 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 cobalt black pigment and an enamel constituted with this same pigment and borax frit, 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 glazed tile surface. Finally, these glazed lines were characterized by optical microscopy, energy dispersion spectroscopy (EDS), and X- ray diffraction (XRD).

KEY WORDS: ceramic glazes; laser marking; construction ceramics; cobalt pigment; laser cladding.

VIDRADO COM LASER DE Nd:YAG SOBRE AZULEJOS RECOBERTOS DE VERNIZES DE COBALTO COM FRITA BORÁCICA E SEM FRITA

RESUMO

As indústrias de materiais cerâmicos e arquitetônicos empregam diferentes técnicas de marcado com duas aplicações clássicas, para identificação e decorações de peças elaboradas. A utilização de técnicas laser para estes propósitos se vem executando de forma crescente, devido às vantagens que apresenta respeito ao assado convencional: concentração do calor só na zona irradiada, o que comporta um menor consumo de energia sem afetar significativamente o resto da peça; obtêm-se padrões gráficos de alta resolução espacial; permite introduzir mudanças durante o processo sem requerer longas paradas, e a geração de resíduos é mínima ou quase nula. Neste estudo se apresentam os resultados obtidos no vidrado com laser Nd:YAG ($\lambda=1064$ nm), sobre as superfícies esmaltadas de azulejos, as quais foram previamente recobertas com pigmento preto de cobalto e um verniz constituído com este mesmo pigmento e frita borácica. Com o laser operando em modo contínuo (CW), marcaram-se uma série de linhas, cujo largo e profundidade evidenciaram uma dependência direta com a variação da potência e velocidade de deslocamento do feixe laser sobre a superfície do azulejo. Finalmente, estas linhas vidradas foram analisadas por microscopia óptica, espectroscopia de dispersão de energia (EDS) e difração de raios X.

PALAVRAS CÓDIGO: vidrados cerâmicos; marcado laser; cerâmica de construção; pigmento de cobalto; revestimento com laser.



1. INTRODUCCIÓN

Algunas cerámicas tienen un tratamiento adicional de acabado llamado vidriado, como es el caso de los azulejos que desde hace varios siglos se han venido utilizando para decorar muros, pisos, cúpulas en obras arquitectónicas, baños y piscinas, entre muchas otras aplicaciones. La superficie vidriada de estas cerámicas debe cumplir determinadas exigencias como impermeabilidad, resistencia química y mecánica, facilidad de limpieza, brillo, color y textura superficial (Matthes, 1990; Spaintiles, 2009). Sobre estos vidriados de los azulejos, también es común desarrollar otros vidriados que buscan proporcionar un toque estético mediante la impresión permanente de patrones gráficos.

Es común que el vidriado de barnices cerámicos aplicados sobre piezas cerámicas se realice por procesos de vitrificación en hornos convencionales, lo cual implica el calentamiento de toda la pieza y supone, por ende, un desperdicio de energía. Como alternativa se propone realizar la vitrificación por irradiación de los barnices con un haz láser que, por ser de una fuente de energía muy localizada, logra un óptimo aprovechamiento del calor introducido en la zona tratada. Además, gracias a que mediante el desplazamiento controlado del haz se logra modificar únicamente la zona de interés, se posibilita marcar patrones gráficos complejos de alta resolución. Por fin, debe considerarse que, variando los parámetros de operación del láser, es posible controlar la cantidad de energía transferida a la pieza o la cantidad de energía absorbida por la pieza, con lo cual se logra manipular las características finales de la superficie o proteger el objeto que se trata.

Las ventajas que presenta el procesamiento por láser ha llevado a que en los países desarrollados sea un proceso común para producir marcas de identificación o patrones decorativos sobre diversos materiales. Las marcas obtenidas con el procesamiento por láser pueden ser generadas por modificación superficial o ablación de la zona del

material irradiada (Allmen y Blatter, 1987; Dahotre, 1998; Restrepo *et al.*, 2006a y 2006b).

En un trabajo previo (Gómez y Restrepo, 2008) reportamos las posibilidades de desarrollar aplicaciones decorativas mediante el haz láser utilizando un pigmento, sin la necesidad de incorporar fritas en la superficie esmaltada de un azulejo. El presente trabajo tiene como objetivo determinar la influencia de la fritas en las propiedades de los vidriados obtenidos a diferentes velocidades y potencias del haz láser. Las muestras (superficie esmaltada de azulejos) fueron previamente impregnadas con dos barnices diferentes, unos constituidos por pigmento negro de Co con fritas borácicas y los otros por pigmento negro de Co sin fritas. Para dilucidar el asunto se efectuaron observaciones detalladas de microscopía óptica, análisis mediante EDS y difracción de rayos X.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1 Tratamiento de las muestras con el sistema de marcado

Para desarrollar los tratamientos con el láser se utilizaron azulejos comerciales de construcción con superficie de 5×15 cm y 0,6 cm de espesor promedio. Uno de los lados posee un vidriado blanco con espesor 400 μ m, que para efectos prácticos fue denominado “vidriado-sustrato”, ya que sobre éste se realizaron los tratamientos de irradiación.

Previo al marcado con el láser se prepararon dos tipos de barniz teniendo como materiales de partida un pigmento cerámico negro de cobalto (Co_3O_4), una fritas borácica, aceite serigráfico como aglutinante y agua como medio diluyente. El primer barniz corresponde a la mezcla del pigmento con aceite y agua; al segundo, además de estos constituyentes, se le incorporó fritas borácicas. La preparación de ambos barnices se basó en la fórmula de Seger (Matthes, 1990; Chavarria, 1998; Rhodes, 1990; Cooper, 1991; Caza, 1967). La composición de los barnices utilizados se muestra en la tabla 1.

Tabla 1. Relaciones de composición empleadas para la preparación de los barnices

Constituyentes (partes en peso)	Barniz 1	Barniz 2
Pigmento cerámico negro de cobalto	100	53
Frita borácica	0	47

Una vez homogeneizada la mezcla de frita-pigmento, se adicionó el aceite serigráfico en una relación mezcla-aceite de 8:2, peso a peso, de acuerdo con las recomendaciones encontradas en la literatura y se mezcló hasta lograr una pasta fina (Cooper, 1991). A esta pasta se le agregó una cantidad de agua correspondiente al 111 % de su peso y se mezcló hasta obtener un barniz líquido y, en lo posible, de color homogéneo, sin grumos y con una adecuada viscosidad. Antes de su recubrimiento con los barnices, la superficie vidriada de los azulejos se limpió con un papel absorbente impregnado con etanol. Enseguida se aplicó cada barniz mediante el método de goteo e inclinación en varias direcciones para garantizar total cobertura de la superficie en forma homogénea y buscando obtener un espesor promedio lo más uniforme posible. A continuación las muestras se llevaron a un horno donde el barniz se secó a 100 °C durante más o menos un minuto, de este modo la pieza recubierta quedó lista para el tratamiento con el láser.

La instalación utilizada para el tratamiento de las muestras consta de un láser comercial 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, a una potencia máxima nominal de 70 W y velocidades de desplazamiento del haz en el rango de 1-1200 mm/s, según el manual del equipo láser.

Para este estudio, las muestras recubiertas con los barnices se situaron sobre una plataforma de posicionamiento vertical, de tal forma que, utilizando una lente con distancia focal de 160 mm, se logra focalizar el haz láser en un punto de 300 μ m de diá-

metro sobre las superficies recubiertas. Con el láser en modo CW se procedió a marcar series de líneas de 5 mm de longitud, combinando las velocidades de barrido del haz con cada una de las potencias que se presentan en la tabla 2. Cada marcado se hizo por triplicado.

Tabla 2. Parámetros del láser utilizados para irradiar las muestras recubiertas con el barniz

Potencia (W)	Velocidad (mm/s)
8, 13, 18, 22, 28, 31, 40, 46, 48, 53, 58, 62, 68	10-100 con incrementos de 10
	120-200 con incrementos de 20
	250-600 con incrementos de 50

2.2 Caracterización de los vidriados obtenidos

Acabado 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 el sustrato.

Una vez limpias, las muestras fueron observadas de forma minuciosa tanto a simple vista como 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 hicieron iluminando la muestra en campo oscuro, debido a que sólo con este tipo de iluminación fue posible observar aspectos morfológicos de interés en los vidriados.



Mediante espectroscopia de dispersión de energía de rayos X (EDS), se estudió la composición elemental del pigmento, el sustrato y los vidriados obtenidos con el tratamiento láser. El análisis se realizó con un microscopio electrónico de barrido Stereoscan S-360 (Cambridge Instruments), que cuenta con el software INCA 200 (Oxford Instruments) para la adquisición de composiciones elementales, y usando como parámetros de análisis $2 \mu\text{A}$ y 20 kV. En la caracterización por difracción de rayos X (DRX) 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 a 70° (2θ) a una potencia de 40 kV y 30 mA. La

caracterización de los vidriados obtenidos por EDS y DRX se ejecutó sobre los tratamientos desarrollados a una potencia de 31 W y 10 mm/s de velocidad de barrido del haz láser.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Inspección visual y microscópica de los vidriados

La figura 1 muestra el aspecto a simple vista de los vidriados obtenidos para cada combinación de potencia y velocidad del láser.

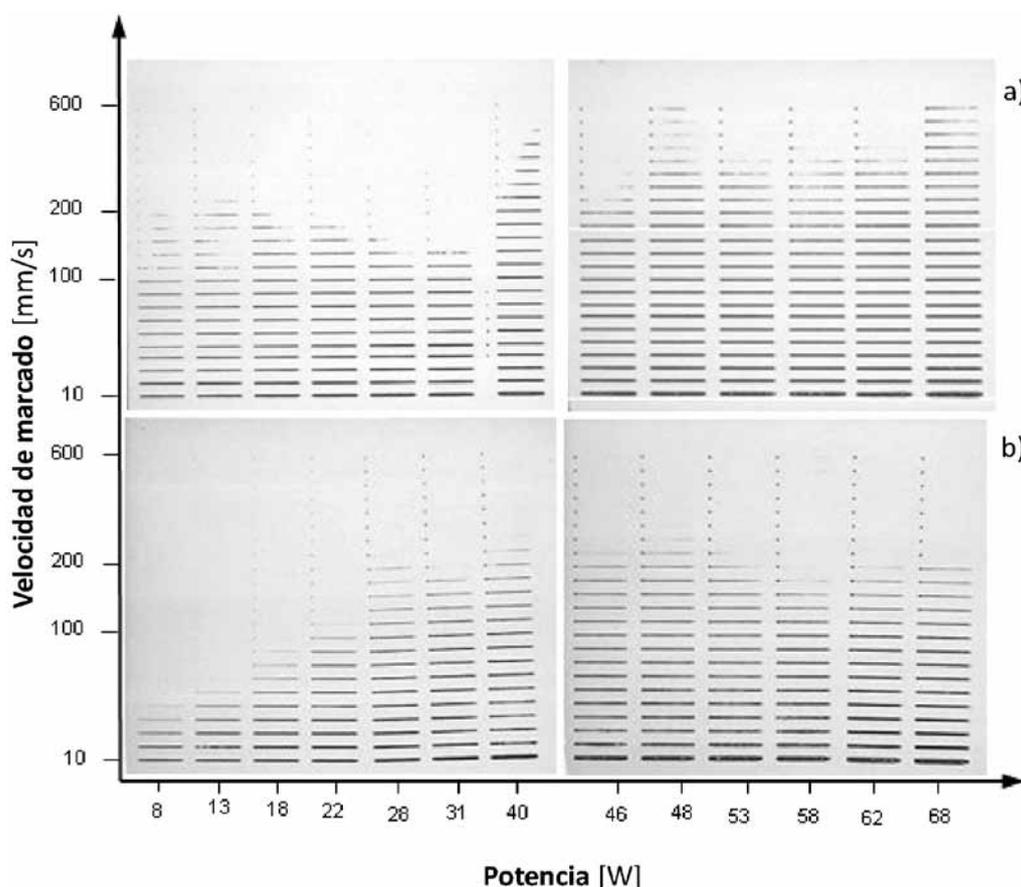


Figura 1. Arreglo de líneas vidriadas sobre la superficie de azulejos utilizando diferentes potencias y velocidades de barrido del haz láser: a) con frita borácica y b) sin frita

Se observa que con ambos barnices se formaron líneas después del marcado de los azulejos con el láser (figuras 1a y 1b). En ambos casos se aprecia que, conforme aumenta la velocidad de barrido del haz, las líneas se hacen más delgadas hasta alcanzar velocidades a las cuales no es posible marcar línea alguna; estas velocidades son distintas según la potencia láser utilizada. Igualmente se aprecia que, a medida en que aumenta la potencia, las líneas se hacen más anchas para todo el rango de velocidades utilizadas. Los resultados mostrados en la figura 1 también evidencian que la incorporación de la frita borácica en el barniz (figura 1a) permite marcar con mayores velocidades que si se usa barniz sin frita para los mismos valores de potencia (figura 1b). Lo anterior se debe en lo fundamental a que las fritas, por su composición química, aportan elementos fundentes que disminuyen la temperatura de fusión tanto del pigmento cerámico de cobalto como del vidriado-sustrato. Sin embargo, la inspección visual reveló la existencia de pequeñas diferencias en el interior de las líneas vidriadas que se marcaron con los dos barnices; en tanto que las líneas marcadas con el barniz con frita muestran tonos azules intensos y uniformes, las líneas marcadas con el barniz sin frita exhiben aleatoriamente tonos azul oscuro mezclados con tonos más claros.

En la mayoría de los casos, a medida que aumenta la potencia es posible formar vidriados con velocidades mayores. A pesar de esta tendencia, para algunas potencias (40 W en el barniz con frita) se marcaron líneas a velocidades superiores (250-450 mm/s) a las que fue posible vidriar con potencias mayores (46 W barniz con frita). Esto quizá se debe a que en la formación del nuevo vidriado, además de los parámetros del láser, también influye el espesor del barniz depositado, que debido al método de aplicación utilizado (goteo y dispersión) posiblemente no llegó a ser uniforme en toda la superficie vidriada del azulejo.

Con el láser operando en combinaciones de altas velocidades y bajas potencias, no se pudieron marcar líneas permanentes, a pesar de que después

de la irradiación y antes del lavado de los barnices se observaron líneas marcadas. Esto es debido a que la energía aportada es suficiente para fundir el barniz, pero no para fundir el vidriado-sustrato, de modo que no se forma una interfase de unión que permita la adecuada adherencia entre el barniz fundido y el vidriado-sustrato, fenómeno que se ilustra en la figura 2.

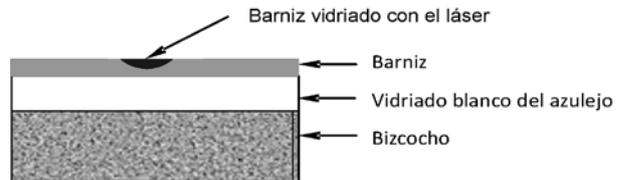


Figura 2. Ilustración de una sección transversal del tratamiento con láser en el caso en que la línea no permanece en el azulejo después del lavado

Durante los ensayos de adherencia ninguno de los vidriados que constituyen las líneas continuas que exhiben un buen aspecto morfológico pudo ser desprendido del vidriado-sustrato, lo que sí ocurrió con las líneas que presentan una morfología discontinua.

La observación microscópica de la totalidad de las líneas marcadas reveló cambios en su aspecto morfológico inducidos por combinación particular de velocidad de barrido y potencia de irradiación. Esto se comprende mejor al revisar la figura 3, que muestra los vidriados de las líneas marcadas a partir de los dos barnices estudiados aplicando velocidades de 40, 70, 120 y 140 mm/s con la potencia de 31 W.

A partir de la figura 3 es posible corroborar que los vidriados de las líneas marcadas con el barniz que contiene la frita exhiben tonos azules más homogéneos e intensos que los de las líneas obtenidas con el barniz sin frita, que son de tonos azules semitransparentes e incluyen partículas y manchas azules de tonos oscuros. Esto sugiere que el aporte de frita al barniz favorece un aumento en la dilución del pigmento en el vidriado fundido, básicamente porque se forma un mayor volumen de vidriado el cual se solidifica de forma más lenta (Matthes, 1990).

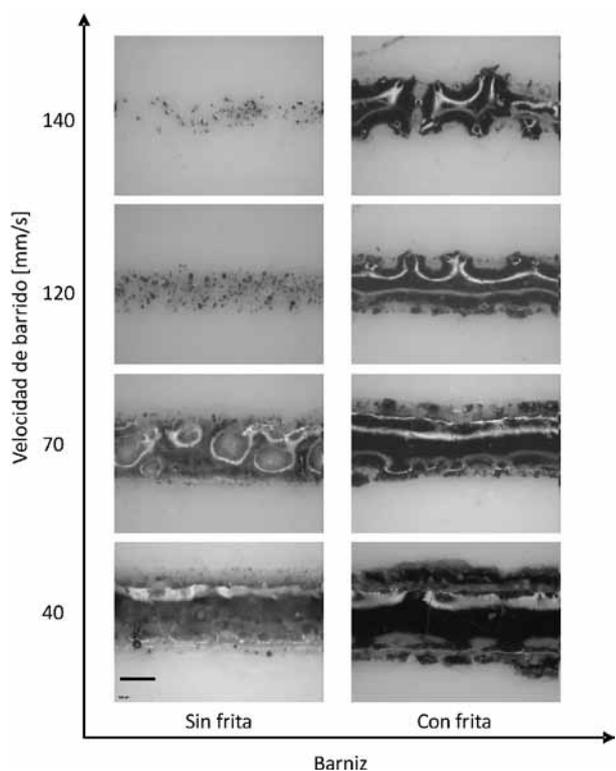


Figura 3. Vista superior, adquirida por microscopía óptica, de líneas marcadas a diferentes velocidades de marcado con una potencia de 31 W

La figura 3 también permite verificar que, independiente del barniz utilizado, las líneas marcadas a menor velocidad (40 mm/s) resultan más anchas que las marcadas a velocidades crecientes, que progresivamente se hacen más delgadas e incluso dejan de ser continuas (120 mm/s), presentando entrantes y salientes en los bordes para el barniz con frita y escasa cantidad de vidriado formado para el barniz sin frita. En la medida en que sigue aumentando la velocidad, se forman líneas discontinuas (140 mm/s) con ambos barnices.

Las discontinuidades en los bordes y el interior de los vidriados se deben al desprendimiento de burbujas de gases provenientes de la descomposición de los componentes del barniz durante la fusión creada por la irradiación con el haz láser. Cuando la velocidad de marcado es alta, la cantidad de volumen de vidriado que se forma es escasa y las burbujas que

llegan a su superficie coalescen, estallando justo cuando este vidriado comienza a solidificarse.

El mismo comportamiento que presentan con la velocidad los vidriados mostrados en la figura 3 también se observó para las demás potencias de marcado que fueron utilizadas, pero los cambios morfológicos en las líneas se producen a velocidades diferentes para cada potencia en particular.

La figura 4 muestra la apariencia de los cortes transversales correspondientes a las líneas mostradas en la figura 3.

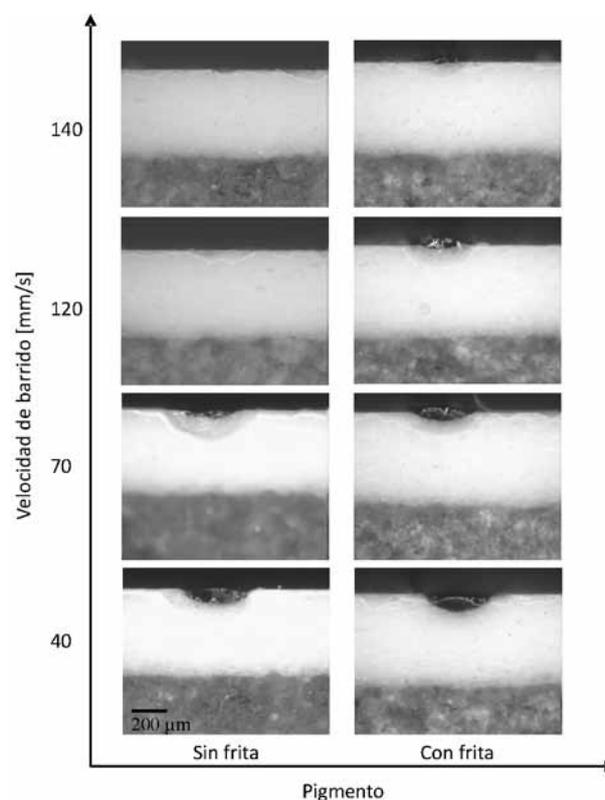


Figura 4. Vista de la sección transversal, adquirida por microscopía óptica, de líneas marcadas a diferentes velocidades de marcado con una potencia de 31 W

Los cortes transversales de las diferentes líneas revelan, al igual que sucedió con su anchura, que la disminución de la velocidad de marcado produce el aumento en la profundidad de penetración

del nuevo vidriado formado a partir de la fusión del vidriado-sustrato y del barniz aplicado, independiente de que este último incorpore o no frita borácica. Además se puede observar que el nivel de la superficie exterior de los vidriados pasa de estar por debajo de la superficie del vidriado-sustrato para las menores velocidades (40 mm/s) a estar por encima en las velocidades mayores (120 mm/s). Esto se debe a que la transferencia calórica del haz láser sobre el material irradiado depende de su velocidad de desplazamiento, como lo indica la densidad de energía definida por la ecuación (1):

$$E_d = \frac{P}{dv} \quad (1)$$

Donde P es la potencia del haz láser, d es el diámetro del haz y v es la velocidad de desplazamiento del haz (Fernández-Pradas *et al.*, 2007).

A partir de la fórmula de densidad de energía, se infiere que, conforme aumenta la velocidad de marcado, el haz láser permanecerá menos tiempo en la zona irradiada y, en consecuencia, el flujo calórico en ella será menor; en otras palabras, se dispondrá de menos calor para fundir el material irradiado, en este caso el vidriado-sustrato y el barniz que lo recubre.

Para las velocidades más altas que se reportan en la figura 4, el nuevo vidriado forma una protuberancia sobre el vidriado-sustrato, debido a que el escaso calor aportado a estas velocidades sólo es suficiente para fundir el barniz depositado y un volumen muy superficial del vidriado-sustrato que le proporciona adherencia al nuevo vidriado. Este hecho resalta más para el barniz que incorpora la frita borácica porque, como se explicó, la adición de una frita promueve la fusión de los constituyentes cerámicos y, por ende, favorece la formación de un mayor volumen de vidriado. De igual forma se observa que el volumen de vidriado formado a bajas velocidades exhibe tonos azules más claros, puesto que aumenta la dilución del pigmento en su interior. Sin embargo, el cambio de tono no se observa en las secciones transversales (figura 4) tan bien como en las vistas superiores (figura 3), ya que cuanto más profundo es el vidriado mayor es la absorción de luz, lo que los hace ver más oscuros de lo que en realidad son, si sólo se considera la tonalidad causada por la dilución del pigmento (Gómez y Restrepo, 2008).

Para los dos barnices estudiados se graficó la relación de la profundidad y del ancho de las líneas con la velocidad de marcado, la cual se presenta en la figura 5.

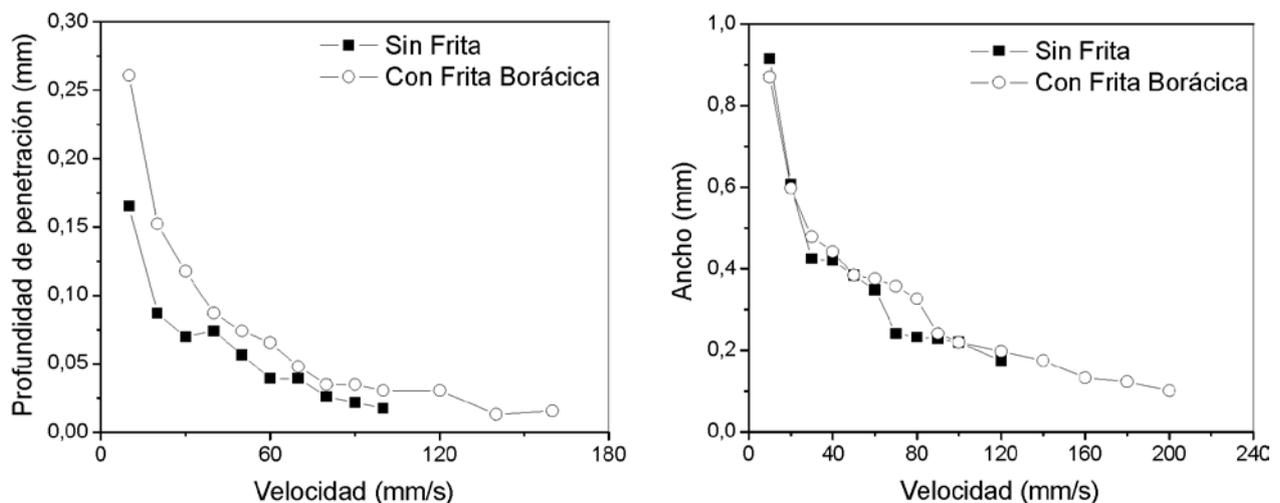


Figura 5. Dependencia de a) la profundidad de penetración y b) el ancho de las líneas, respecto a la velocidad de marcado utilizada para los barnices con frita y sin frita borácica para la potencia de 31 W



En la figura 5a la profundidad de penetración corresponde a la distancia perpendicular medida desde el nivel superficial del vidriado-sustrato hasta la zona más interna donde se formó nuevo vidriado. Se puede apreciar que con el aumento en la velocidad disminuye la profundidad de penetración de las líneas vidriadas. La figura 5b muestra una evolución similar, es decir, se observa la disminución del ancho de las líneas vidriadas, a medida que aumenta la velocidad de marcado. Para ambos barnices la tendencia en la evolución de la anchura y profundidad y, por lo tanto, del volumen de nuevo vidriado que se forma muestra la misma dependencia con la velocidad de marcado del haz láser. Estos resultados corroboran las observaciones efectuadas por microscopía óptica acorde a las figuras 3 y 4.

3.2 Difracción de rayos X (DRX)

En la figura 6 se presentan los difractogramas de los materiales de partida y de los vidriados formados por la irradiación láser. El difractograma correspondiente al pigmento (figura 6a) está constituido exclusivamente por el óxido Co_3O_4 (ICDD, 2000).

El difractograma correspondiente a la frita (figura 6b) revela que la mayoría de sus constituyentes se encuentran en fase amorfa, esto es debido a que una frita es un vidrio pulverizado formado por la fusión de sílice y otros óxidos fundentes y estabilizadores. También se observa una banda (12-13°) que se atribuye a la presencia de nifontovita $\text{Ca}_3(\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_6)_2(\text{H}_2\text{O})_2$ (Willard, Merritt y Dean, 1988), compuesto formado tal vez durante el proceso de fritado. Sin embargo, quedan todavía algunas partículas en forma cristalina (Matthes, 1990), lo que explica que en la frita se hayan encontrado picos (a 21, 26-27°) que sugieren la presencia de cuarzo $\alpha\text{-SiO}_2$, y a 25°, silicatos de calcio y boro ($\text{CaB}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) cristalinos (ICDD, 2000). Este segundo compuesto posiblemente también se formó durante el proceso de fritado. También se puede apreciar que el vidriado-sustrato (figura 6c) contiene una fase amorfa y constituyentes cristalinos que se identifican con los patrones de

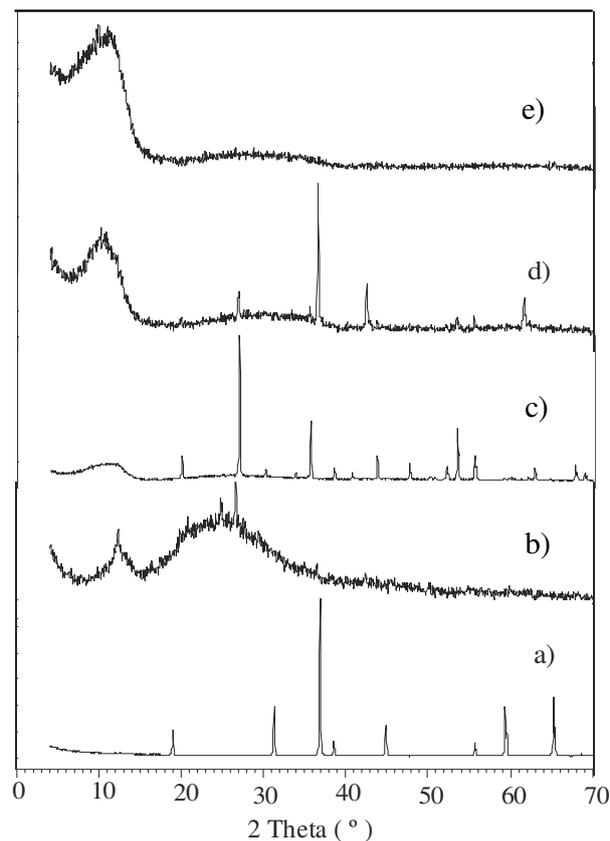


Figura 6. Difractogramas de los materiales de partida y de los vidriados: a) pigmento cerámico negro de cobalto (Co_3O_4), b) frita borácica, c) vidriado-sustrato, d) vidriado láser sin frita y e) vidriado láser con frita borácica

difracción del circonio ZrSiO_4 y, en menor cantidad, con el óxido de circonio ZrO_2 (ICDD, 2000).

Las fases amorfas de los dos vidriados por láser con frita y sin frita son muy parecidas. En el difractograma del vidriado láser sin frita (figura 6d) se detectó la presencia de CoO cristalino dentro del vidriado (ICDD, 2000), proveniente quizás de la reducción del pigmento durante el tratamiento con el láser. La termodinámica de los óxidos de cobalto 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 (Matthes, 1990; IUCILID Dataset, 2008; Digitalfire Oxide Database, 2008). Este

vidriado presenta además pequeñas señales en las regiones angulares de 27, 36, 44, 53 y 56° (ICDD, 2000) que sugieren la presencia de circón $ZrSiO_4$. Por otra parte, el difractograma del vidriado láser con frita (figura 6e) es completamente amorfo, indicando que la incorporación de frita en el barniz favoreció la fusión total de los constituyentes cerámicos, incluso aquellos que se ven cristalinos en el espectro del vidriado láser sin frita. La ausencia del pico correspondiente al CoO sugiere que en este vidriado se mejoró la dilución del pigmento respecto al vidriado formado a partir del pigmento sin frita. La fase amorfa del vidriado láser sin frita proviene de la fusión y resolidificación de los silicatos contenidos en el vidriado-sustrato, mientras que la fase amorfa del vidriado láser con frita se forma por el aporte de

sílice contenida tanto en el vidriado-sustrato como en la frita borácica.

3.3 Espectroscopia de dispersión de energía (EDS)

Mediante esta técnica fue posible conocer de forma cualitativa la composición elemental de la frita y del pigmento en su estado inicial. También se determinaron los constituyentes del vidriado-sustrato y de los vidriados formados por el marcado con láser. La tabla 3 reporta los resultados obtenidos en el análisis EDS, pero es necesario aclarar que esta técnica está limitada a los elementos de peso atómico superior al del B, razón por la cual el espectro de la frita borácica no revela dicho elemento.

Tabla 3. Composición elemental de los materiales antes y después del tratamiento láser

Elementos	Pigmento	Frita borácica	Vidriado-sustrato	Vidriado con frita borácica
O	x	x	x	x
Na		x	x	x
Mg			x	x
Al		x	x	x
Si		x	x	x
K		x	x	x
Ca		x	x	x
Co	x			x
Zr			x	x
Pb			x	x

El análisis EDS reveló que el pigmento está constituido por uno o varios óxidos de cobalto, puesto que los únicos elementos encontrados en esta muestra son Co y O. La frita, como era de esperarse, tiene alto contenido de Si y revela la presencia de otros elementos como Na, K y Ca, posiblemente agregados en su forma de óxidos para mejorar la fusibilidad y viscosidad de la frita. El vidriado-sustrato revela la presencia de Si y Zr, este último es un difusor

opaco utilizado para otorgar al vidriado de los azulejos su característica coloración blanca; asimismo contiene Na, K, Ca y Pb, que fueron incorporados en forma de óxidos fundentes y estabilizadores del vidriado-sustrato (Matthes, 1990; Rhodes, 1990). La composición del vidriado obtenido con el barniz preparado con frita muestra la suma de elementos aportados por el sustrato, el pigmento y la frita utilizada.



4. CONCLUSIONES

Se ha demostrado que es posible marcar con láser superficies esmaltadas aplicando un barniz sin fritas o un barniz con fritas borácicas. Los vidriados logrados con el barniz sin fritas no desarrollaron bien los colores, mientras que los vidriados obtenidos con el barniz con fritas presentan colores intensos y uniformes.

A medida que disminuye la velocidad de marcado, la anchura y la profundidad de penetración de las líneas marcadas aumentan y, por lo tanto, también lo hace el volumen vidriado láser que se forma.

Los silicatos son los responsables de la formación de la fase amorfa que constituye los vidriados. El vidriado del barniz sin fritas, además de la fase amorfa, presenta una contribución de CoO cristalino procedente de la reducción del Co_3O_4 del pigmento, lo cual indica una baja dilución comparada con la lograda en el vidriado con fritas, que es del todo amorfo.

Los vidriados obtenidos con el barniz sin fritas se forman a partir del silicato aportado por el vidriado-sustrato, en tanto que en los vidriados obtenidos con el barniz que contenía la fritas borácicas se forman a partir de silicatos aportados por la fritas adicionada al barniz y por los que contenía el vidriado-sustrato.

REFERENCIAS

- Allmen, Martin von and Blatter, Andreas. *Laser-beam interactions with materials: physical principles and applications*. Springer Series in Materials Science. Berlín: Springer, 1987. 194 p.
- Caza, Michel. *Técnicas de serigrafía*. Barcelona: Blume, 1967.
- Chavarría, Joaquim. *Aula de cerámica: Esmaltes*. Barcelona: Parramón, 1998. 64 p.
- Cooper, Emmanuel. *Manual de barnices cerámicos*. Barcelona: Omega, 1991. 224 p.

- Dahotre, Narendra B. *Lasers in surface engineering*. Tennessee: ASM International, 1998.
- Digitalfire Oxide Database. [en línea] [consultado en marzo de 2008] Disponible en: <http://digitalfire.us/gerstleybo-rate/material/m-01b121.htm>
- Fernández-Pradas, Juan Marcos; Restrepo, José William; Gómez, Maryory Astrid; Serra, Pere and Morenza, José Luis (2007) "Laser printing of enamels on tiles". *Applied Surface Science*, vol. 253, pp. 7733-7737.
- Gómez, Maryory Astrid y Restrepo, José William (2008). "Marcado con láser sobre cerámica vidriada por aporte superficial de un pigmento de cobalto". *Revista EIA*, No. 9, pp. 113-120.
- International Centre for Diffraction Data (ICDD). Powder Diffraction File, version 2, JCPDS-ICDD (Philadelphia, Pennsylvania, 2000)
- IUCLID Dataset. European Commission European Chemical Bureau. [en línea] [consultado en marzo de 2008] Disponible en: http://ecb.jrc.it/Documents/Existing-Chemicals/IUCLID/DATA_SHEETS/10124433.pdf.
- Carl Baasel Lasertechnik. Manual del equipo láser LBI 6000.
- Matthes, Wolf E. *Vidriados cerámicos: fundamentos, propiedades, recetas, métodos*. Barcelona: Omega, 1990.
- Tile of Spain. *Proceso de fabricación de baldosas cerámicas*. [en línea]: [Consultado en mayo de 2009] Disponible en: <http://spaintiles.info/documentos/proceso.pdf>.
- Restrepo, José William; Fernández-Pradas, Juan Marcos; Gómez, Maryory Astrid; Serra, Pere y Morenza, José Luis (2006a). "Influence of preheating and hematite content of clay brick pavers on the characteristics of lines marked with a Nd:YAG laser". *Applied Surface Science*, vol. 253, No. 4 (Dec.), pp. 2272-2277.
- Restrepo, José William; Fernández-Pradas, Juan Marcos; Gómez, Maryory Astrid; Serra, Pere y Morenza, José Luis (2006b). "Marking of lines on clay brick pavers by vitrification with a Nd:YAG laser". *Journal of Laser Applications*, vol. 18, No. 2 (May), pp. 156-160.
- Rhodes, Daniel. *Arcilla y vidriado para el ceramista*. Barcelona: CEAC, 1990.
- Willard Hobart H.; Merritt, Lynne and Dean, John. *Instrumental methods of analysis*. Belmont, California: Wadsworth, 1988.