



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

**ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA
SECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN
UNIDAD PROFESIONAL ADOLFO LÓPEZ MATEOS**

DESARROLLO DE TÉCNICA DE REVESTIMIENTOS DE PELÍCULAS DELGADAS CON BASE DE MEZCLAS DE VIDRIO CON CERÁMICA MEDIANTE RADIACIÓN DE LÁSER CO₂ Y ANÁLISIS DE SUS PROPIEDADES MECÁNICAS

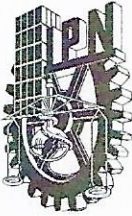
**TESIS
PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS EN INGENIERÍA MECÁNICA**

**PRESENTA:
ING. DAVID CORREA COYAC**

**DIRECTOR DE TESIS:
DR. ALEXANDRE MIGHTCHENKO**



CDMX, Agosto 2019



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

SIP-14 BIS

ACTA DE REVISIÓN DE TESIS

En la Ciudad de México siendo las 10:00 horas del día 31 del mes de Mayo del 2019 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de la Tesis, designada por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de E.S.I.M.E. para examinar la tesis titulada:

“DESARROLLO DE TÉCNICA DE REVESTIMIENTO DE PELÍCULAS DELGADAS CON BASE DE MEZCLAS DE VIDRIO CON CERÁMICA MEDIANTE RADIACIÓN DE LASER CO2 Y ANÁLISIS DE SUS PROPIEDADES MECÁNICAS”

CORREA

Apellido paterno

COYAC

Apellido materno

DAVID

Nombre(s)

Con registro:

B	1	7	0	9	6	0
---	---	---	---	---	---	---

aspirante de:

MAESTRO EN CIENCIAS EN INGENIERÍA MECÁNICA

Después de intercambiar opiniones los miembros de la Comisión manifestaron **SU APROBACIÓN DE LA TESIS**, en virtud de que satisface los requisitos señalados por las disposiciones reglamentarias vigentes.

LA COMISIÓN REVISORA

Director de tesis

Presidente

DR. ALEXANDRE MICHTCHENKO

Segundo Vocal

DR. JOSÉ ANGEL LODEGARIO ORTEGA HERRERA

Tercer Vocal

DR. SAMUEL ALCÁNTARA MONTES

DR. JESÚS ALBERTO MEDA CAMPAÑA

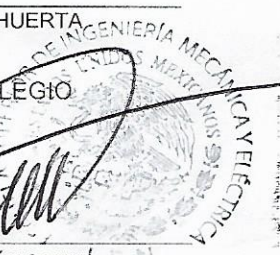
SECRETARIO

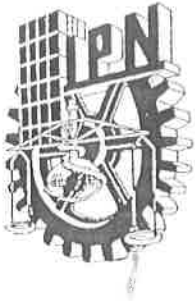
DR. ORLANDO SUSARREY HUERTA

EL PRESIDENTE DEL COLEGIO

DR. MIGUEL TOLEDO VELÁZQUEZ, P. N.

SECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN





INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

CARTA CESION DE DERECHOS

En la Ciudad de México, Distrito Federal el día 12 del mes de Junio del año 2019, el que suscribe David Correa Coyac alumno del Programa de Maestría en Ciencias en Ingeniería Mecánica con número de registro B170960, adscrito a la Sección de Estudios de Posgrado e Investigación, de la ESIME Unidad Zacatenco, manifiesta que es autor intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección del Dr. Alexandre Michtchenko y cede los derechos del trabajo intitulado **“DESARROLLO DE TÉCNICA DE REVESTIMIENTOS DE PELÍCULAS DELGADAS CON BASE DE MEZCLAS DE VIDRIO CON CERÁMICA MEDIANTE RADIACIÓN DE LÁSER CO2 Y ANÁLISIS DE SUS PROPIEDADES MECÁNICAS”**, al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del autor y/o director del trabajo, solo deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.



Ing. David Correa Coyac

Resumen

El presente trabajo de tesis describe el desarrollo de una técnica de revestimientos de películas delgadas con base de mezclas de vidrio con cerámica mediante el uso de radiación de láser CO₂ y el análisis de sus propiedades mecánicas. Los esmaltes vitrocerámicos se aplicaron sobre la superficie de placas de Titanio Grado 5 (aleación Ti-6Al-4V), después de unos minutos a la intemperie, las placas pasan al proceso de vitrificación con la asistencia de un láser de CO₂ de onda pulsada de potencia máxima de 40 W. Durante el desarrollo de esta técnica se enfrentó el fenómeno de mojabilidad en la interface del sustrato metálico y la cerámica, el cual indicó la necesidad de encontrar los parámetros de radiación óptimos para elevar la temperatura de la superficie del metal y fundir la cerámica en el mismo proceso. La efectividad de la técnica de revestimientos desarrollada en este trabajo se determina por la homogeneidad de las películas de vitrocerámica creadas sobre el sustrato metálico y la determinación de la dureza mediante el uso de la técnica de nanoindentación.

Abstract

This thesis work describes the development of a thin film coating technique based on mixtures of glass and ceramics by using CO₂ laser radiation and the analysis of its mechanical properties. The glass-ceramic enamels were applied on the surface of Grade 5 Titanium plates (Ti-6Al-4V alloy), after a few minutes in the air, the plates go to the vitrification process with the assistance of a pulsed wave CO₂ laser with a maximum power of 40W. During the development of this technique the phenomenon of wettability in the interface of the metallic substrate and the ceramic was faced, this indicate that is necessary to find the optimal radiation parameters to raise the temperature of the metal surface and melt the ceramic in the same process. The effectiveness of the coating technique, developed in this work, is determined by the homogeneity of the glass-ceramic films created on the metallic plate and the determination of the hardness by using the nanoindentation technique.

Índice

Resumen	1
Abstract.....	2
Índice	3
Índice de Figuras	5
Índice de Tablas	8
Introducción	9
Justificación	10
Objetivos Generales	11
Objetivos Particulares.....	11
CAPÍTULO I INTRODUCCIÓN A LA TÉCNICA DE REVESTIMIENTO DE METALES POR RADIACIÓN LÁSER EN BASE DE VITROCERÁMICAS.....	12
1.1 Antecedentes del Láser	13
1.1.1 Procesamiento de materiales por radiación láser	17
1.1.2 Láseres de alta potencia para tratamientos térmicos	19
1.2 Materiales vitrocerámicos	30
1.2.1 Recubrimientos Vitrocerámicos.....	33
1.2.3 Dureza del material vitrocerámico	37
1.2.4 Resistencia a los agentes químicos.	38
1.2.5 Materiales para la formación de revestimientos	40
1.3 Interacción del láser con la materia	42
1.3.1 Absorción de radiación.....	43
1.3.2 Conductividad térmica.....	48
1.3.3 Punto de Fusión	51
CAPÍTULO II EQUIPOS, TÉCNICAS Y MATERIALES DE EXPERIMENTACIÓN	52
2.1. Instalación experimental para el proceso de revestimiento	53
2.1.1. El láser de CO ₂	54

2.1.2 Sistema de control y distribución del haz	55
2.2 Técnicas de caracterización	58
2.2.1 Micro dureza	58
2.2.2 Microscopia óptica.....	62
2.3 Caracterización de materiales	63
2.3.1 Caracterización de fritas y óxidos de metales	63
2.3.2 Propiedades del sustrato metálico	70
CAPÍTULO III MÉTODO EXPERIMENTAL	71
3.1 Elaboración del barniz vitrocerámico para recubrimiento	72
3.1.1 Composición del barniz para experimentación.....	72
3.1.2 Aplicación del barniz al sustrato metálico.....	73
3.2 Proceso de radiación del esmalte vitrocerámico.....	75
3.2.1 Potencia Promedio	75
3.2.2 Cristalización del esmalte cerámico vitreo	77
CAPÍTULO IV RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	84
4.1 Proceso de análisis de la morfología del cerámico vitreo	85
4.2 Medición de la dureza.....	90
CONCLUSIONES.....	93
TRABAJOS FUTUROS	94
Bibliografía	95
ANEXOS	100
TRABAJOS EN CONGRESOS	107

Índice de Figuras

Figura 1.1 Diagrama de niveles de energía de un láser CO ₂	20
Figura 1.2 Esquema de excitación longitudinal de un láser de CO ₂	21
Figura 1.3 Principio del láser de cuatro niveles	23
Figura 1.4 Diagrama de un diodo láser (A) p-n sin tensión aplicada, (B) con tensión aplicada. La zona activa contiene electrones y agujeros que producen un fotón al recombinar.	25
Figura 1.5 Perfil de la radiación de un láser de diodo simple.	26
Figura 1.6 Representación de una fibra óptica, es una guía de onda cilíndrica. ...	27
Figura 1.7 (a) Material cristalino (regular) and (b) material vítreo (irregular).	33
Figura 1.8 Nucleación y crecimiento de cristales (esquemático).....	34
Figura 1.9 Áreas de aplicación de los recubrimientos vitrocerámicos.	35
Figura 1.10 Interacción del haz láser incidente con la superficie sólida del material irradiado.	43
Figura 1.11 Salto energético del estado fundamental al estado excitado.	47
Figura 2.1 Esquema de instalación Experimental (a) Computadora personal (b) Fuente de alimentación y control (c) Sistema de movimientos verticales (d) Sistema de escaneo y enfoque	54
Figura 2. 2 Módulo Láser de CO ₂ marca Iradion (Desmontado)	55
Figura 2.3 Captura de pantalla de ordenador donde se muestra la interfaz de control.	56
Figura 2.4 Transmisión del haz láser,	57
Figura 2.5 Interior de un Galvoescáner, se observa un espejo en el centro y al fondo el lente que enfoca el haz proyectado por los espejos.	57
Figura 2.6 En el círculo se ve el perfil de una huella producida por un indentador piramidal después de la aplicación de la carga	58
Figura 2.7 Huella en forma piramidal producida al aplicar una carga sobre un material frágil a través de un indentador Vickers. a) Se muestran grietas radiales en los vértices de la indentación y la longitud de la diagonal “d”. b) vista en planta. c) corte a través de diagonal	59
Figura 2.8 Esquema de la prueba de dureza donde se nota el ángulo formado por la forma de la punta de diamante y la forma en que se mide la marca.	60
Figura 2.9 Fotografía de equipo para realizar marca de dureza.....	61

Figura 2.10 Microscopio Axio Lab.A1 con objetivos oculares x5, x10, x20, x50 y x100.	62
Figura 2.11 Camara AxioCam usada para tomar imagenes de las marcas creadas.	63
Figura 2.12 Principales componentes de los barnices. (a) Frita PF-200 (b) Esmalte PR-500 (c) Feldespato (d) Oxido de Cobalto , (e) Oxido de Zinc y (f) Oxido de Titanio	64
Figura 2.13 Imagen de la morfología de la muestra de fritta PF-200 con aumento x100.	65
Figura 2.14 Imagen de espectrograma de la fritta PF-200.	66
Figura 2.15 Imagen de la morfología de la muestra del esmalte PR-500 con aumento x100	67
Figura 2.16 Imagen de espectrograma del esmalte PR-500.	68
Figura 2.17 Placa de Titanio aleación Ti-6Al-4V.	70
Figura 3.1 Balanza Analítica Compacta modelo HR-250AZ.....	73
Figura 3.2 Placa de titanio cubierta con esmalte.....	73
Figura 3.3 Muestra de esmalte al agregar demasiada agua.	74
Figura 3.4 Muestra de superficie sin propiedades necesarias de mojabilidad.	74
Figura 3.5 Medidor de Energía de haz láser, (izq.) Indicador de Potencia y (der.) Sensor de radiación	75
Figura 3.6 Elemento de control de movimientos verticales.	76
Figura 3.7 Potencia real contra potencia teórica.	76
Figura 3.8 Esquema del principio de escaneo de un láser de onda pulsada	78
Figura 3.9 Pruebas realizadas en el esmalte 1, 2 y 3 (izquierda a derecha)	79
Figura 3.10 Muestra donde la densidad de radiación no alcanza a fundir el esmalte.	79
Figura 3.11 Segunda muestra donde la densidad de radiación logra la vitrificación del esmalte.	80
Figura 3.12 Tercer muestra donde se nota que la fundición del esmalte es más uniforme.	80
Figura 3.13 Cuarta muestra donde se nota que al usar más potencia y más velocidad provoca orificios en las películas delgadas.	81
Figura 3.15 Grafica final de Densidad de potencia contra Velocidad	82

Figura 4.1 Imagen de morfología del esmalte vitrocerámico (Recubrimiento 1, Velocidad de escaneo de 0.05 mm/s)	86
Figura 4.2 Imagen de morfología del esmalte vitrocerámico (Recubrimiento 1, Velocidad de escaneo de 0.01 mm/s)	86
Figura 4.3 Imagen de morfología del esmalte vitrocerámico (Recubrimiento 1, Velocidad de escaneo de 0.1 mm/s)	87
Figura 4.4 Imagen de morfología del esmalte vitrocerámico (Recubrimiento 2, Velocidad de escaneo de 0.05 mm/s)	88
Figura 4.5 Imagen de morfología del esmalte vitrocerámico (Recubrimiento 2, Velocidad de escaneo de 0.01 mm/s)	88
Figura 4.6 Imagen de morfología del esmalte vitrocerámico (Recubrimiento 2, Velocidad de escaneo de 0.1 mm/s)	89
Figura 4.7 Instrumento de Indentacion Vickers	90
Figura 4.8 Masa usada en la prueba de dureza	90
Figura 4.9 Fotografía microscópica de la marca realizada por el indentador.	91
Figura 4.10 Medición de las marcas realizadas por la pirámide penetradora	92

Índice de Tablas

Tabla 1.1 Propiedades de un rayo láser como fuente de energía industrial en comparación con la electricidad y otras formas de energía industrial.	16
Tabla 1.2 Propiedades de un rayo láser como fuente de energía industrial en comparación con la electricidad y otras formas de energía industrial. – continuación.	17
Tabla 1.3 Principales dopajes en tierras raras y sus principales emisiones [24] [25].	28
Tabla 1.4 Coeficiente de absorción de diferentes materiales según la longitud de onda.	44
Tabla 1.5 Valor de reflectancia de algunos materiales para las longitudes de onda laser de Nd:YAG y laser de CO2. Adaptado de la bibliografía. [57]	45
Tabla 1.6 Coeficientes de expansión térmica de materiales [60]	49
Tabla 1.7 Coeficientes de expansión térmica de materiales [67]	51
Tabla 2.1 Datos técnicos del sistema láser	54
Tabla 2.2 Componentes de la Frita PF-200.....	65
Tabla 2.3 Componentes de la frita PF-200 mostrados en el espectrograma.	66
Tabla 2.4 Componentes del esmalte PR-500.....	67
Tabla 2.5 Componentes del esmalte PR-500 mostrados en el espectrograma.....	68
Tabla 2.6 Composición química del Titanio Grado 5 (aleación Ti-6Al-4V)	70
Tabla 3.1 Composición de las tres propuestas para el barniz.	72
Tabla 3.2 Parámetros seleccionados para la realización de las muestras.	81
Tabla 4.1 Parámetros usados para la prueba de revestimiento con haz de 2 mm de diámetro	85
Tabla 4.2 Parámetros usados para la prueba de revestimiento 2 con haz de 2 mm de diámetro.	87

Introducción

Los revestimientos cerámicos son películas delgadas protectoras para todo tipo de piezas y pueden aumentar dramáticamente su vida útil y, por lo tanto, la productividad aumenta al reducir el tiempo de mantenimiento y al lograr tiempos de funcionamiento más largos antes de que se necesiten reparaciones.

Los recubrimientos cerámicos son inorgánicos, sólidos no metálicos y películas delgadas inertes producidas por deposición, calentamiento y enfriamiento consecuente, los recubrimientos pueden ser cristalinos. La definición de recubrimientos cerámicos a menudo se restringe a “películas delgadas cristalinas inorgánicas” [1].

En la actualidad existen numerosas técnicas de deposición de película delgada; los más comunes son la epitaxia de haz molecular, la pulverización de plasma (PS), la inmersión, la electrodeposición, el recubrimiento derivado de sol-gel, la pulverización con magnetrón (EM) y los métodos de deposición por láser (PLD) que se han desarrollado rápidamente durante las últimas décadas [2].

El método de deposición por láser es un proceso muy potente, es un método útil para hacer películas delgadas de materiales funcionales. Se ha dedicado una cantidad considerable de investigaciones para desarrollar técnicas para el recubrimiento de vitrocerámicas, depositadas sobre titanio [3] [4] y otras técnicas que usan la radiación láser para generar capas delgadas sobre sustratos con diferentes composiciones [5] [6] [7].

Las técnicas de recubrimientos delgados por radiación láser, proveen propiedades favorables para una alta resistencia a la fatiga. Además, las películas ofrecen buenas propiedades mecánicas, es decir, una adherencia muy fuerte al sustrato, y dureza, módulo de Young, rigidez y desgaste mecánico.

En este trabajo se reportan algunos ejemplos de revestimientos vitrocerámicos sobre placas de Titanio Grado 5 y el estudio de micro dureza que caracterizan estos recubrimientos. Entre los diferentes métodos se ha elegido la deposición por láser ya que este método ha aparecido en los últimos años como una tecnología extremadamente versátil en la creación de revestimientos y de procesamiento de materiales [3-7].

Justificación

Los recubrimientos cerámicos se han utilizado actualmente para proporcionar resistencia a la oxidación, protección contra la corrosión, modificaciones de las propiedades eléctricas, químicas y físicas de los metales. Así como para protegerlos contra las altas temperaturas [8].

La expansión del uso de los recubrimientos en las aplicaciones industriales es cada vez más exigente, precisas y puntuales. Por lo que nos obliga utilizar una técnica que no ocasione modificaciones estructurales en las zonas aledañas al área de trabajo. Por esta razón utilizaremos la radiación láser y las ventajas que esta proporciona en cuanto a precisión y velocidad, para el uso de esta técnica tenemos que encontrar los parámetros óptimos para la creación de las películas delgadas de las mezclas propuestas y mejore las propiedades del material base.

Objetivos Generales

Proporcionar un método para formar un revestimiento vitrocerámico uniforme y fino sobre un sustrato metálico aplicando radiación de un láser de CO₂ de onda pulsada y determinar la dureza de los revestimientos resultantes mediante una técnica de nanoindentación.

Objetivos Particulares

- Establecer una composición de materiales vitrocerámicos para la formación de películas delgadas.
- Definir los parámetros de tiempo de radiación y densidad de potencia para la vitrificación de los esmaltes sobre el sustrato metálico.
- Determinar la dureza de los revestimientos resultantes a través de la técnica de nanoindentación.

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN A LA TÉCNICA DE REVESTIMIENTO DE METALES POR RADIACIÓN LÁSER EN BASE DE VITROCERÁMICAS

1.1 Antecedentes del Láser

Históricamente, el desarrollo del láser debe ser considerado como la progresión natural de los estudios de investigación en amplificación de microondas iniciados por Charles Hard Townes en la universidad de Columbia, Estados Unidos en 1951.

Townes propuso amplificar la radiación electromagnética por el principio de inversión de población de un medio y emisión estimulada. Sin embargo, Townes necesito años de investigación para lograr la construcción del primer máser en 1954 con la ayuda de James P. Gordon y Herbert J. Zeiger.

Al mismo tiempo los científicos soviéticos Nikolái Básov y Aleksandr Prójorov trabajaron independientemente en el principio de amplificación y emisión de ondas electromagnéticas paralelas que están en fase y en la misma longitud de onda utilizando sistemas con más de dos niveles de energía.

Townes, Básov y Prójorov recibieron el Premio Nobel de Física en 1964 “por sus trabajos fundamentales sobre la electrónica cuántica, lo que ha permitido la construcción de osciladores y amplificadores basados en el principio máser-láser”.

En 1957 Townes y Arthur Leonard Shawlow propusieron por primera vez el concepto de máser óptico y con el fin de obtener información hablaron con Gordon Gould un estudiante graduado que usaba una nueva idea llamada bombeo óptico en su proyecto de doctorado. Más tarde en un artículo publicado en 1958 presentaron el estudio para producir emisiones estimuladas de microondas cerca del espectro óptico.

En 1959 G. Gould patentó los aparatos láser con inversión de población mediante bombeo óptico o descargas eléctricas en el medio láser, fue en ese momento que se acuñó el acrónimo LASER (por sus siglas en ingles Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation) .

Theodore Maiman reportó en 1960 el primer modelo funcional de un láser de rubí basado en los modelos físicos de amplificación de radiación en el rango de la longitud de onda óptica de Townes y Shawlow publicados en 1958.

Después del año 1960 el desarrollo del láser se produjo a un paso rápido. En 1961 A. Javan, W. R. Bennett y D. R. Herriott demostraron por primera vez el funcionamiento de un láser de gas de Helio-Neón de onda continua [9].

Desde entonces diversos gases han sido estudiados y usados como principal medio activo láser. Los gases como el Argón, Criptón y Xenón han sido utilizados con éxito según el principio del láser iónico, mientras que el Dióxido de Carbono (CO₂) demostró ser la operación más eficiente del proceso de colisión molecular.

Fue hasta 1969 que se instalaron tres láseres para su aplicación en la producción de automóviles de la Compañía General Motors. A pesar de esto pasaron más de dos décadas para que el láser se estableciera como una herramienta común en la industria.

En el año de 1977 el primer oscilador láser de electrones libres que podía operar hasta una longitud de onda de 3.4 μm fue presentado por investigadores de la Universidad de Stanford, California [9].

En 1980 un grupo de la Universidad de Hull bajo el mando de Geoffrey Pert registran la primera emisión láser en el rango de los rayos X.

En 1984, se comienza a usar el desarrollo de la tecnología láser, en el campo del almacenamiento masivo de datos.

En 1994 en el Reino Unido, se utiliza por primera vez la tecnología láser en cinemómetros para detectar conductores con exceso de velocidad. Posteriormente se extiende su uso por todo el mundo

En la actualidad, existe una gran cantidad de aplicaciones del láser que día a día se van incrementando, esto se debe principalmente a los grandes beneficios y ventajas que presentan las propiedades únicas de la luz producida por los diferentes tipos de láseres, es obvio que el láser industrial es diferente a las herramientas tradicionales que están limitadas a un propósito en particular ya que es una herramienta con mucha flexibilidad.

El láser se puede enfocar en un pequeño spot lo cual producirá una fuente intensa de energía que es ideal para penetrar los materiales, o bien se puede distribuir en un patrón de calentamiento difuso para el tratamiento de superficies, además de lo antes mencionado el rayo láser puede ser manipulado con componentes ópticos para desarrollar una variedad de operaciones simultáneamente, o ser conmutado entre varias localizaciones para un proceso secuencial [10].

La energía óptica es considerablemente más versátil que la electricidad como fuente de energía, tiene la capacidad de generarse en grandes cantidades controlables, La energía óptica y los láseres proporcionarán un gran impulso a nuestra futura calidad de vida. Esto es claramente evidente en la adopción de los láseres para el procesamiento de materiales en los últimos 52 años, que ha crecido de manera rápida y continúa de forma acelerada. En lugar de simplemente actuar como remplazo de una fuente de energía en una tecnología de procesamiento de materiales, el láser, en la mayoría de los casos, ha proporcionado una solución única.

Esto ha abierto nuevas vías de investigación en el procesamiento de materiales por láser, ha proporcionado procesos y productos completamente nuevos y, no olvidemos, la nueva ciencia.

Las nuevas tecnologías están cambiando la forma en que se fabrica un producto. En lo que respecta a la fabricación y la Edad de la Óptica, el láser se ha establecido como una herramienta esencial que se establece para dominar la evolución de este siglo.

Hay muchas similitudes entre el generador eléctrico y el láser: uno produce cantidades grandes y controlables de electricidad, mientras que el láser produce cantidades grandes y controlables de radiación electromagnética. Desde finales del siglo XIX, la electricidad ha dominado muchos desarrollos con resultados sorprendentes, tanto es así que es difícil imaginar un mundo sin electricidad. Nos hemos convertido en dependientes de ella. La energía óptica podría considerarse como una progresión de la electricidad, ya que hay muchas similitudes, pero también ventajas adicionales, lo que la convierte en una fuente de energía aún más versátil.

Tabla 1.1 Propiedades de un rayo láser como fuente de energía industrial en comparación con la electricidad y otras formas de energía industrial.

<p>Intensidad de potencia <i>Electricidad y láser.</i></p>	<p>Un rayo láser enfocado puede ser una de las fuentes de energía más intensas disponibles en la industria hoy en día. Un rayo láser de 4 kW para corte de sección gruesa, enfocado a un tamaño de 0,2 mm es aproximadamente 40,000 veces más intenso que un arco eléctrico [11]</p>
<p>Transmisión de potencia <i>Electricidad y láser.</i></p>	<p>La energía óptica es una de las pocas formas de energía que se puede transmitir a través de un vacío o aire, lo que la hace casi excepcionalmente flexible. Pero también se puede transmitir a través de las fibras ópticas, haciéndolo similar a la electricidad para una fácil distribución.</p>
<p>Pureza espectral <i>Electricidad y láser.</i></p>	<p>Un rayo láser suele ser de una sola frecuencia \pm efectos de dispersión alrededor de un valor central. Solo se pueden sintonizar dentro de rangos pequeños. Son posibles una serie de procesos basados en la absorción resonante. Estos procesos fotolíticos incluyen corte en frío con luz ultravioleta; terapia fotodinámica (PDT), que consiste en la ruptura de moléculas fotosensibles; separación de isótopos (ionización selectiva); y análisis de fluorescencia. Los desarrollos en computación óptica pronto estarán usando esta propiedad.</p>
<p>Coherencia <i>Láser</i></p>	<p>El flujo de ondas electromagnéticas de un láser es a menudo un solo flujo de onda continuo sobre distancias medibles, a diferencia de, por ejemplo, la radiación de una bombilla incandescente. Esta propiedad se ha utilizado para la medición de la distancia y la generación de haces de Bessel para la propagación de baja difracción [12], así como la conformación de haces con moduladores de luz espacial (SLM) [13].</p>
<p>Polarización <i>Láser</i></p>	<p>El control de la dirección de la oscilación del campo eléctrico a través de los efectos de polarización puede influir en la absorción de la luz por parte de los materiales, lo que conduce a un procesamiento más eficiente [14] o al cambio rápido de la transmisión óptica en materiales electroópticos [15]</p>
<p>Duración de pulso</p>	<p>Las ráfagas de luz láser pueden proporcionar capacidades adicionales para control de las interacciones láser-materia, como una mayor precisión en el mecanizado o el taladrado de agujeros mediante procesos de ablación, con efectos térmicos colaterales limitados. Llevados al extremo, los pulsos de láser cortos de alta intensidad ($\approx <15$ ps) pueden tener interacciones de múltiples fotones con los fotones que llegan simultáneamente [16]. Ejemplos de aplicaciones de fabricación son el procesamiento de material "transparente", la ablación de precisión y la fabricación de aditivos de precisión de dos fotones [17]</p>

Tabla 1.2 *Propiedades de un rayo láser como fuente de energía industrial en comparación con la electricidad y otras formas de energía industrial. – continuación.*

Automatización <i>Electricidad y láser.</i>	El procesamiento con láser puede ser un proceso sin contacto que genera relativamente poco ruido en comparación con los arcos eléctricos, la inducción o las llamas. Por lo tanto, los procesos láser están más abiertos al examen por una variedad de sensores en proceso que ofrecen la posibilidad de control adaptable y procesamiento "inteligente".
Configuración de energía Haz de iones y el láser	Ninguna otra forma de energía puede configurarse con la precisión de la energía óptica sin estar en el vacío. Los ejemplos van desde la fotografía y la holografía, hasta el simple enfoque puntual o las franjas de interferencia.

El impacto del procesamiento de materiales en la vida moderna envuelve una amplia gama de láseres, utilizados para ingeniería en los materiales y mecanismos que interfieren en el proceso. Con la tecnología láser se tienen oportunidades de innovación en el procesado de materiales, entendiendo como innovar como la aplicación de algo nuevo a partir de una idea o proceso que existen y en casos satisfactorios aplicaciones nuevas en nuevos procesos.

1.1.1 Procesamiento de materiales por radiación láser

El procesamiento láser de materiales continuará desafiando los procesos de fabricación principales porque ofrece ventajas únicas. Su incorporación en procesos industriales se ha ido consolidando los últimos años. Los procesos de fabricación con láser se desarrollan continuamente y ofrecen flexibilidad de funcionamiento, lo que lleva a que surjan continuamente nuevas y únicas aplicaciones de procesamiento de materiales. El procesamiento de materiales con láser es un área tan intensa y productiva de investigación académica e industrial que está comenzando a formar una rama interdisciplinaria de la ciencia y la ingeniería por derecho propio [18].

El procesamiento de materiales con asistencia de radiación láser, se basa en el uso de la energía del haz de láser para modificar la forma o el aspecto de un material.

Esta técnica de modificación del material ofrece una serie de ventajas, como la capacidad de realizar cambios rápidos en el diseño, producir productos con nueva apariencia sin necesidad de empezar desde la etapa inicial de producción, además de mejorar la calidad de productos finalizados.

Otra ventaja del procesamiento de materiales por radiación láser es la extensa compatibilidad con los materiales más comunes en la industria de manufactura. Entre la variedad de materiales compatibles se encuentran desde los materiales no metales, como la cerámica, plásticos, polímeros, materiales compuestos y adhesivos, hasta los materiales metálicos, en los que se incluyen el aluminio, hierro, acero inoxidable y titanio.

Los efectos generados por la interacción entre la energía láser y los materiales dependen directamente de la longitud de onda y la potencia del láser, así como de las características de absorción y composición química del material.

Las longitudes de onda típicas para el procesamiento de materiales con asistencia de radiación láser son de 10,6 y 9,3 μm , para los láseres CO_2 , y de 1,06 μm para los láseres de fibra. Cada tipo de láser tiene disponible un rango de niveles de potencia para optimizar la interacción entre la energía láser y los materiales. Sin embargo, las características de absorción y la composición química de los materiales, así como los resultados deseados, influyen en gran medida la selección del tipo de láser y el nivel de potencia láser.

El procesamiento láser de materiales se ha practicado durante más de cuatro décadas y está desempeñando un papel importante en la industria manufacturera moderna y en la economía. Si bien los procesos de corte, soldadura, marcado y perforación con láser han alcanzado la madurez con una amplia aceptación industrial, los nuevos desarrollos en los últimos años en fabricación aditiva y micro nanofabricación han permitido nuevas capacidades que los láseres pueden aportar a la industria manufacturera. Con la disponibilidad de láseres de alta intensidad como fibra y disco.

Los láseres y los láseres ultrarrápidos, como los láseres de femto y pico segundo, aparecen nuevos fenómenos de interacción entre haz y material. La investigación en el desarrollo de nuevas tecnologías, la optimización, el modelado / simulación y la comprensión de la ciencia básica (interacciones haz-material, características del material y nuevas propiedades del material generadas por los láseres) involucradas en el procesamiento con láser desempeñan un papel fundamental en el avance de la ciencia y la tecnología del procesamiento de materiales con láser.

El estado actual de la industria de procesamiento de materiales con láser y su efecto en la economía global se puede definir mediante el análisis de los mercados del PIB mundial primario, secundario y terciario donde de alguna manera se comienza a identificar el monto de los casi 74 billones de dólares (2015) sustentados por la fabricación basada en láser. Se dividen en diferentes áreas de aplicación en subdominios importantes: transporte, generación de energía, defensa, bienes de consumo, marcaje, empaques, semiconductores, etc.

Los láseres se utilizan en toda la cadena de fabricación, prácticamente todos los productos fabricados actualmente se benefician en al menos una parte de su ciclo de fabricación por el uso de un proceso basado en láser. Considere la fabricación de semiconductores, donde los láseres se utilizan para generar UV, taladrar a través de orificios, marcar los circuitos integrados y el cable, templar y recocer y soldar y recortar los componentes.

El mercado de procesamiento de material por radiación láser se puede dividir en dos áreas distintas: ventas láser y sistemas láser.

En este vasto y creciente mercado, la conclusión debe ser que la industria del láser es ahora una parte estratégica de la fabricación global. Muchos productos, simplemente no podrían existir sin el láser.

1.1.2 Láseres de alta potencia para tratamientos térmicos

La gran variedad de láseres de alta potencia (mayor a 1W) que existen en la actualidad son el resultado de la demanda que tienen en diversas aplicaciones en la industria para el maquinado y soldadura de piezas metálicas; en medicina [19], espectroscopía [20] y en varias aplicaciones científicas.

Los láseres de alta potencia tienen una amplia aplicación en las técnicas de procesamiento de materiales, se hacen cada vez más populares en diferentes actividades industriales y artesanales.

Por medio de sistemas láser y herramientas para la transmisión del haz de láser y posicionar el rayo láser, es posible crear revestimientos o crear capas delgadas de distintos tipos de material, ya sea orgánico, plástico, cerámico o metálico. Esto proporciona una respuesta a las necesidades típicas de los campos industriales y artesanales.

Los sistemas láser utilizados en los procesos de manufactura láser se clasifican en dos familias: Fuentes de gas como el láser de CO₂, que emiten en la región infrarroja (10600 nm), y las fuentes de estado sólido, que emiten principalmente en el infrarrojo cercano (1050 - 1080 nm).

Los láseres más usados en la industria son:

- Láser de CO₂,
- Láser de Nd:YAG.
- Láser de semiconductores.
- Láser de fibra óptica.

Láser de CO₂

El láser de dióxido de carbono es uno de los primeros láseres de gas, fue desarrollado por C. Kumar Patel en 1964 [21]. Considerado como uno de los láseres más potentes con radiación continua a principios del siglo XXI. Su eficiencia puede alcanzar el 20%. Es utilizado para el grabado de caucho y plástico, corte de vidrio orgánico y metales, soldadura de metales, incluyendo metales con muy alta conductividad térmica, tales como aluminio y latón.

Los láseres de dióxido de carbono emiten radiación en el rango infrarrojo, con una longitud de onda de 9,4 a 10,6 μm . La radiación emitida en estas longitudes de onda, es absorbida en diversos materiales y sustancias.

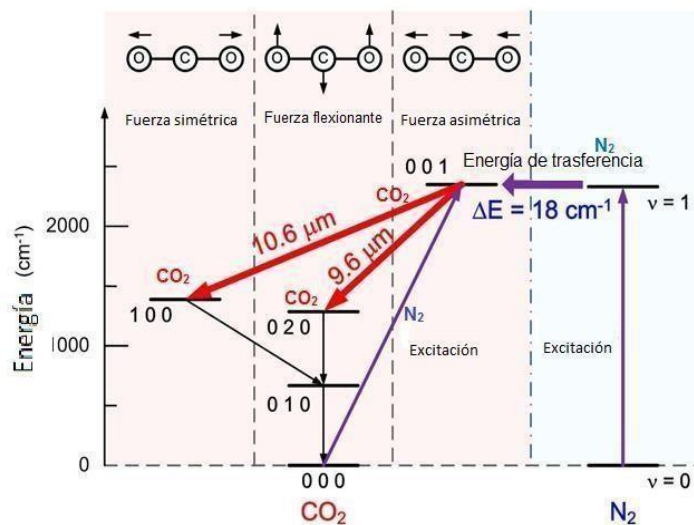


Figura 1.1 Diagrama de niveles de energía de un láser CO₂

En el láser de dióxido de Carbono se considera que una molécula de CO₂ puede tomar varios estados de energía. Esto depende si la molécula de CO₂ se encuentra con movimiento en formas de vibración y/o de rotación. Estos estados son cuantificados, pero solo puede existir uno en un nivel de energía en particular. Al final este resonará solo en una frecuencia determinada.

Las características de radiación emitida por el láser de CO₂ son determinadas por la estructura del tubo de descarga y el sistema de oscilación. Existen dos tipos de sistemas de excitación, el sistema de excitación transversal y el sistema de excitación longitudinal el cual se muestra en la Figura 1.2, el sistema de oscilación puede ser de onda continua (CW) o de onda pulsada (PW).

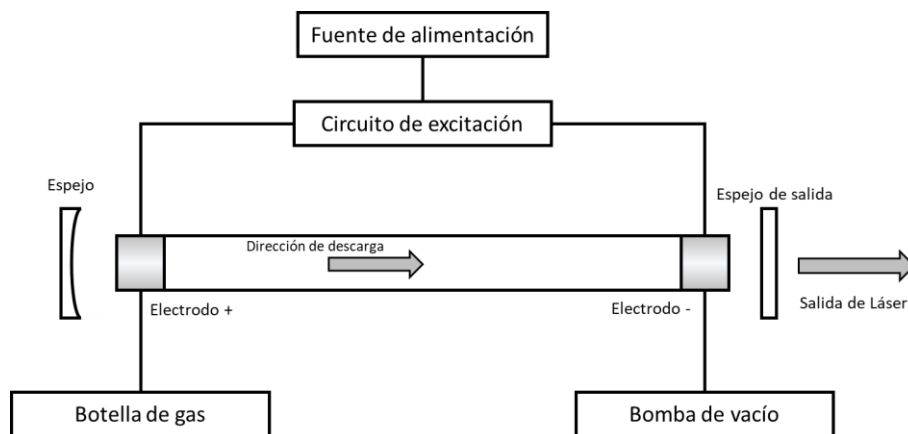


Figura 1.2 Esquema de excitación longitudinal de un láser de CO₂

La longitud de onda de un láser está relacionada con la cantidad de energía que transporta. Cuanto mayor sea tal longitud, menor será su frecuencia, por lo que un láser con una longitud de onda mayor llevará una cantidad de energía proporcionalmente menor durante cada segundo.

Para calcular la longitud de onda exacta de un rayo, se debe conocer la cantidad de fotones que lleva por segundo. La energía que cada uno de estos transporta es directamente proporcional a la frecuencia del láser, con una proporción constante de Plank. La Ecuación 1 muestra la relación de la energía que es inversamente proporcional a la longitud de onda.

$$\Delta E = hc/\lambda$$

Ecuación 1

donde:

- ΔE , Es la diferencia de energía en los niveles cuántico del medio activo.
 c , Es la velocidad de la luz ($3 \times 10^8 \text{ ms}^{-1}$).
 h , Es la constante de Plank ($6.626 \times 10^{-34} \text{ Js}$).

Los pulsos de láser de CO₂ de alta potencia, se logran mediante espejos giratorios, corte intracavitario, moviendo reactivamente un espejo de cavidad rápidamente a lo largo del eje óptico, y pasivamente usando una variedad de absorbentes saturables. Con los interruptores giratorios, la potencia máxima que se puede obtener suele ser de unos 10 kW / m.

Los pulsos tienen una duración de ~ 100 ns y la frecuencia máxima de repetición de pulsos en tubos de unos pocos metros de longitud es inferior a 1 kHz. Después de que un pulso de haya agotado la inversión de población en el gas láser CO₂, la descarga comenzará a restablecer esta inversión. Si la próxima resonancia de la cavidad se establece en un tiempo corto en comparación con el tiempo de bombeo, entonces la inversión de la población de equilibrio no tendrá la oportunidad de crearse y este segundo pulso tendrá una potencia disminuida.

Sin embargo, si la segunda resonancia se establece justo cuando la inversión de la población alcanza nuevamente su valor máximo, se generará un impulso de la misma potencia. De esta manera, tanto la potencia de pulso pico como la potencia de salida promedio dependen sensiblemente de la frecuencia a la que el espejo giratorio establece resonancias en la cavidad.

Láser de Nd:YAG

Los láseres de cristal pertenecen a los láseres sólidos, los cuales son utilizados para aplicaciones de marcado, en la actualidad estos láseres son bombeados por diodos. Los tipos de láser más habituales de esta categoría son Nd:YAG (granate de itrio y aluminio dopado de neodimio) $\text{Nd:Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ y Nd:YVO (ortovanadato de itrio dotado de neodimio), llamados así por el elemento dopado de neodimio y el cristal anfitrión.

Estos láseres emiten en el rango de 1064 nm, a temperatura ambiente, pero puede ser de doble frecuencia (532 nm, color verde) o triple (266nm, color azul).

Los láseres de cristal presentan la misma longitud de onda que los láseres de fibra y por lo tanto también resultan adecuados para marcar metales y plásticos. A diferencia de los láseres de fibra, estos tipos de láser necesitan ser bombeados de forma óptica con una lámpara de flash o matriz de diodos láser. Esto se debe a que los diodos láser están disponibles y emiten luz de banda estrecha a un nivel alto que coincide con los niveles de energía del láser de Nd:YAG. La eficiencia del bombeo óptico con lámparas es de alrededor del 3%, utilizando diodos láser es de hasta el 50%.

Los diodos de bombeo son material de desgaste, que son relativamente costosos, y que hay que cambiar aproximadamente cada 8.000 o como máximo 15.000 horas de uso del láser. Incluso el propio cristal tiene una vida útil mucho más reducida que el láser de fibra. A este tipo de láser se le conoce como "láser de cuatro niveles".

Bajo la radiación de un campo de luz (bombeo óptico), se da la transición del estado fundamental (1) hasta el nivel superior (4). Lo que genera el proceso de inversión de estos átomos que se encuentran en el nivel de energía superior (4), pasan rápidamente al nivel metaestable (3) mediante la emisión espontánea. La transición láser tiene lugar desde el nivel (3) al nivel (2) que técnicamente no está poblado y con la ayuda de la emisión inducida, a partir de aquí los átomos de Nd se relajan de nuevo a estado fundamental (1). Este principio del láser de cuatro niveles se muestra en la Figura 1.3.

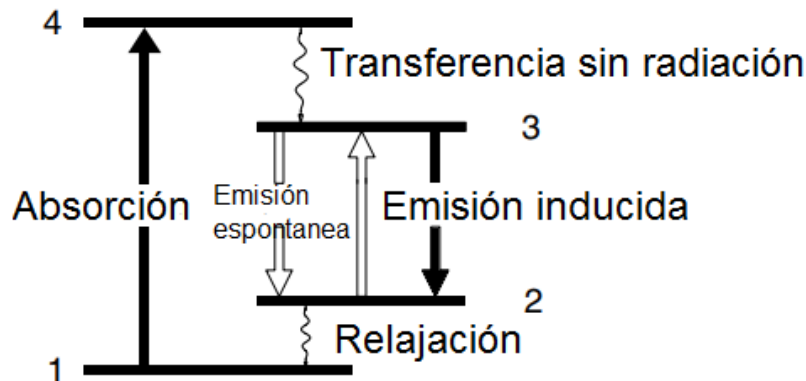


Figura 1.3 Principio del láser de cuatro niveles

Láser de semiconductor

El láser de semiconductor también conocido como diodo láser, emite una intensa luz láser, en un rango espectral estrecho de sólo unos pocos nanómetros. La longitud de onda de la emisión de diodos coincide con una banda de absorción del cristal Nd-YAG. En estos láseres es posible lograr eficiencias de 50-80%. Actualmente no hay láser de diodo disponible con potencias de salida superiores a 10 W.

Debido a las características atractivas de los diodos láser se ha comenzado la investigación intensiva en la fabricación de diodos láser de alta potencia. Otra ventaja de los diodos láser es su tamaño muy pequeño que permite integrar un gran número de diodos individuales en un chip común. Con este tipo de conjuntos de diodos láser se pueden construir filas de fuentes de luz que funcionan como sistemas de bombas para tener potencias ópticas de salida en la región kW.

Los diodos láser es una clase especial de láseres. Se diferencian de los láseres "convencionales" en dos puntos:

En primer lugar, para los láseres clásicos, los átomos láser-activos (moléculas o iones) son independientes entre sí y sólo los mismos niveles de energía se utilizan para el proceso láser. Con el fin de producir una inversión de población puede contribuir un número infinito de átomos (estadística de Boltzmann), lo cual no ocurre con los láseres semiconductores. Aquí un nivel de energía definido sólo puede ser ocupado por dos partículas activas (electrones, principio de Pauli).

Pero en los semiconductores, las funciones de onda de los átomos individuales se superponen para formar una banda de energía común y el grado en que el nivel está ocupado obedece las estadísticas de Fermi Dirac. Al considerar el proceso láser, como una transición entre la distribución de la población en dos bandas de energía en lugar de dos niveles de energía como se realiza en los láseres convencionales.

La segunda diferencia importante se refiere a la propagación de la luz láser dentro de la zona p-n. La distribución espacial de la intensidad del rayo láser es definida por el medio láser y no por el resonador como para los láseres normales. Estos dos puntos llevan al hecho de que las características del haz y las propiedades espectrales de los láseres semiconductores son significativamente diferentes de las de los láseres convencionales.

Los diodos láser no tienen ninguna longitud de onda de emisión inherentemente definida, porque no hay dos niveles discretos de energía que son responsables del proceso del láser como con los láseres tradicionales, sino más bien una distribución de energía de electrones en bandas de energía.

La producción y guía de la luz láser tiene lugar en un espacio muy estrecho (capa p-n). En contraste con el láser convencional, las dimensiones del resonador son aproximadamente el mismo orden de magnitud que la longitud de onda del haz de láser.

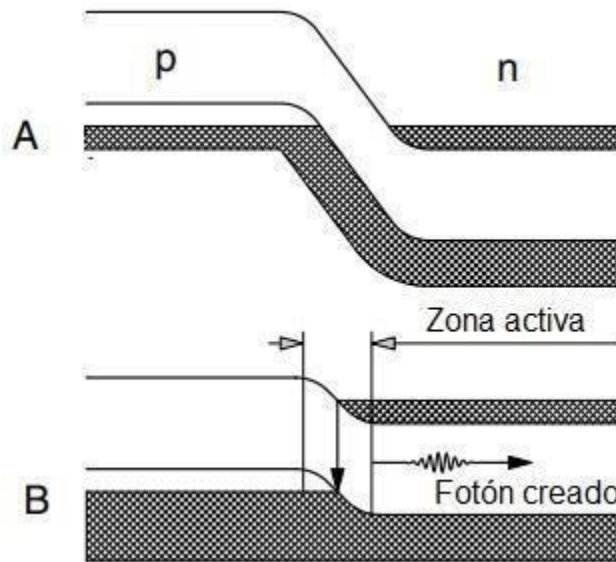


Figura 1.4 Diagrama de un diodo láser (A) p-n sin tensión aplicada, (B) con tensión aplicada. La zona activa contiene electrones y agujeros que producen un fotón al recombinar.

La distribución espacial del haz de láser y la estructura de modo se define por guías de onda, mientras que la luz se propaga libremente dentro de un resonador de un tipo convencional de láser. Estos dos puntos influyen en la aplicación de diodos láser.

Este funcionamiento es por la unión de un electrón y un hueco, esta unión representa el estado de excitación del semiconductor y da origen a la emisión de fotones se debe a la recombinación de estos pares (Figura 1.4). En estos materiales, el efecto láser no ocurre por transiciones entre niveles de energía atómicos o de sistemas moleculares en este tipo de láser, se considera la estructura de bandas de energía del cristal como un todo.

El láser semiconductor ha alcanzado hoy día un estado de desarrollo muy avanzado, después de un largo periodo de evolución. Los primeros estudios sobre semiconductores se centraron en el silicio, pero el silicio en sí no puede emitir luz láser. En 1952, Heinrich Welker, de Siemens, Alemania, trabajó con semiconductores de las columnas III y V de la tabla periódica los cuales describió como potencialmente útiles para dispositivos electrónicos. Uno de estos elementos, el arseniuro de galio o GaAs, sería muy importante en la búsqueda de un láser de comunicación eficaz.

Para su total explotación fueron necesarios una serie de estudios iniciales acerca del desarrollo capa por capa de los cristales de alta pureza, a los cuales agregó impurezas controladas llamadas "doping". Lo que dio a investigaciones hechas en los defectos e impurezas y el análisis de los efectos del calor sobre la estabilidad de los compuestos. Con estos avances, los grupos de investigación de General Electric, IBM y el Laboratorio Lincoln del Massachusetts Institute of Technology (Instituto de tecnología de Massachusetts) desarrollaron, en 1962, los láseres de GaAs.

El trabajar con el láser de GaAs en unión p-n tenía el problema de sobrecalentamiento y esto provocó que el láser no fuera eficaz. Ya que se requería mucha electricidad para comenzar a activar el láser que, a temperatura ambiente normal se sobrecalentaban rápidamente; por otra parte, sólo era posible el funcionamiento por impulsos, lo cual no era práctico para la comunicación a este tipo de estructura del láser se conoce como Homoestructuras (Figura 1.5).

La radiación proviene de la forma rectangular de una capa muy delgada, y se dispersa con diferentes ángulos en 2 direcciones.

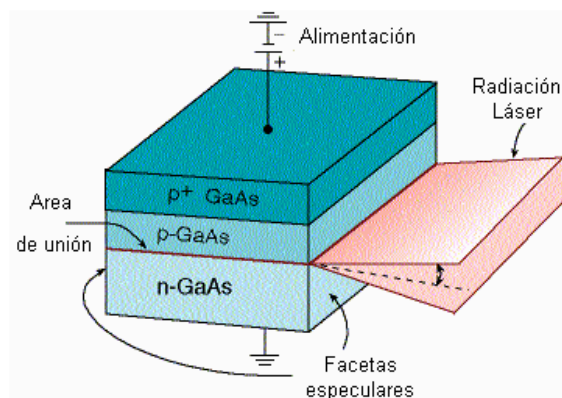


Figura 1.5 Perfil de la radiación de un láser de diodo simple.

De esta manera podemos tener una luz coherente a diferencia de los diodos de luz (LED) que su funcionamiento es similar con la particularidad que su luz es no coherente.

En el láser de diodo es importante la temperatura de trabajo ya que el corriente umbral para la acción láser, se aumentan al aumentar la temperatura. El funcionamiento del láser de diodo a baja temperatura requiere corrientes bajas. Conforme la corriente fluye a través del diodo, se va generando calor. Si la disipación de calor no es adecuada, la temperatura del diodo aumenta, y el corriente umbral también, los cambios en la temperatura provocan cambios en la longitud de onda emitida por el láser de diodo.

Láser de Fibra Óptica

La fibra óptica es relativamente reciente en 1977, se instaló un sistema de comunicación de prueba en Inglaterra; dos años después, se producían ya cantidades importantes de pedidos de este material [22].

Una fibra óptica es una guía de onda dieléctrica, que consiste en dos regiones concéntricas fabricada en materiales de bajas pérdidas como vidrio de silicio o plásticos, en forma cilíndrica. La región interna es un filamento transparente llamado núcleo, en el cual la luz es guiada cuyo diámetro suele estar comprendido entre 8 y 600 micras dependiendo del tipo de fibra óptica (Figura 1.6), la construcción de las fibras ópticas les aporta flexibilidad.

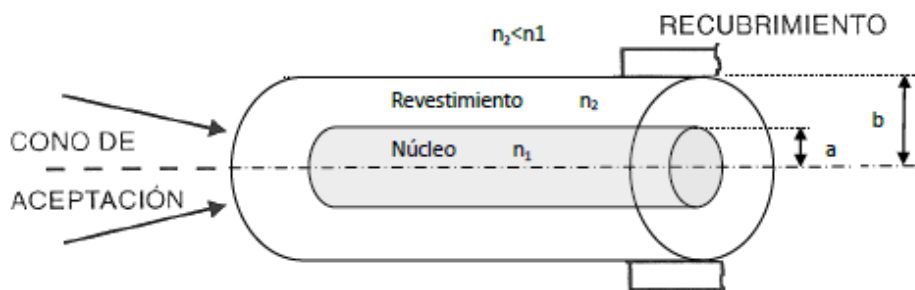


Figura 1.6 Representación de una fibra óptica, es una guía de onda cilíndrica.

La región exterior consiste de un revestimiento de cuarzo o plástico al igual que el núcleo con índice de refracción ligeramente más bajo. Los rayos de luz inyectados en un extremo de la fibra del núcleo recubierto en ángulos mayores que el ángulo crítico de reflexión interna total son guiados a través del núcleo sin refracción. La luz continúa reflejándose múltiples veces a través de la fibra.

En el año de 1964 Snitzer publicó un trabajo de fibras dopadas de tierras raras, en este trabajo muestra una fibra dopada de Neodimio con una ganancia de 47db en una fibra de longitud de 1m. Dicho artículo da la descripción matemática de las fibras dopadas y sus características de ganancia [23].

Tabla 1.3 Principales dopajes en tierras raras y sus principales emisiones [24] [25].

Ion	Vidrios anfitriones comunes	Emisiones importantes de longitudes de onda
Neodimio (Nd³⁺)	Vidrio de silicato y fosfato	1.03 – 1.1 μm 0.9 – 0.95 μm 1.32 – 1.35 μm
Iterbio (Yb³⁺)	Vidrio de silicato	1.0 – 1.1 μm
Erbio (Er³⁺)	Vidrio de silicato y fosfato Vidrio de fluoruro	1.5 – 1.6 μm 2.7 μm 0.55 μm
Tulio (Tm³⁺)	Vidrio de silicato y germanio, vidrio de fluoruro	1.7 – 2.1 μm 1.45 – 1.53 μm 0.48 μm 0.8 μm
Praseodimio (Pr³⁺)	Vidrio de silicato y fluoruro	1.3 μm 0.635 μm 0.6 μm 0.52 μm 0.49 μm

Este tipo de fibras utilizan vidrio dopado con iones de tierras raras, normalmente solo en su núcleo. Las fibras dopadas en tierras raras, generalmente son usadas como el medio activo de un sistema láser, en donde la fuente de bombeo usada es un láser el cual excita los iones generando un pulso de luz a diferente longitud de onda de su fuente de bombeo.

La composición típica de un láser de fibra consta de una fibra de corta longitud dopada la cual es bombeada en uno o en los dos extremos. La cavidad del láser está formada por un espejo de tierra rara pero alta reflexión al final de la fibra (4%).

La alta eficiencia de salida es debido a la gran eficiencia de la fibra óptica (comúnmente mayor a más de 70%). Esto significa que la cavidad es muy estrecha y el sistema es tolerante a la absorción de los materiales, como un filtro selector de materiales.

Si las reflexiones en la parte final de la fibra enrarecida no son removidas habrá dos longitudes de cavidad diferentes. Se debe tener en consideración el ángulo de terminación de la fibra ya que de ello depende la disminución o el incremento de las reflexiones.

Una propiedad importante de los láseres de fibra dopados de tierras raras es la posibilidad de adaptar la longitud de onda de la salida. Esto sucede debido a que el cristal interior tiene una buena definición en su estructura inclusive a escalas de apenas unos átomos y completamente indefinida a grandes escalas. Estos vidrios tienen dos influencias sobre los niveles de energía de los iones de tierras raras. La naturaleza aleatoria de los vidrios significa la interacción entre los átomos de formas muy diferentes, que resulta en una amplia gama de estados de energía. La emisión se amplía aún más por el efecto de Stark Splitting

1.2 Materiales vitrocerámicos

La importancia e interés científico y tecnológico que los materiales vitrocerámicos han adquirido en los últimos años, viene avalada por el gran incremento, a nivel mundial, del volumen de trabajos de investigación y de número de patentes registradas. Las aplicaciones tecnológicas de estos materiales, formulados a partir de materias primas puras (o de síntesis) y/o de materias primas naturales (rocas y minerales), abarcan múltiples campos: desde la medicina, óptica, electrónica y usos domésticos, hasta su utilización como materiales de construcción, revestimientos y pavimentaciones en industrias y, como matrices vitrocerámicas para el aislamiento de residuos radiactivos e industriales por sus bajas velocidades de lixiviación y su alta estabilidad química.

La nucleación y cristalización pueden definirse como los procesos térmicos y cinéticos en virtud de los cuales, a partir de una fase estructuralmente desordenada, se forma una fase sólida estable con una ordenación geométrica regular. Este proceso de ordenación, es consecuencia de una disminución de la energía libre del sistema cuando un fundido es enfriado por debajo de su temperatura líquida (TL).

Como los vidrios o sustancias vítreas se encuentran «congelados» en estado de subenfriamiento con un contenido energético mayor que el equilibrio termodinámico [24], pueden evolucionar en condiciones favorables para formar especies cristalinas estables. Este fenómeno se conoce con el nombre de desvitrificación, ya que constituye un fenómeno que se opone a la propia naturaleza del vidrio.

Las bases científicas sobre la cristalización de líquidos subenfriados fueron establecidas por Tamman [25], cuyas investigaciones pusieron de manifiesto la existencia de las dos etapas principales que determinan el proceso de desvitrificación: Nucleación o formación de gérmenes cristalinos y Cristalización o desarrollo de los cristales.

En las décadas entre 1960 y 1980 cuando las teorías generales sobre nucleación y cristalización en vidrios quedaron establecidas, debido a la importancia que adquiere el control del proceso de desvitrificación en la producción de materiales vitrocerámicos o vitrocristalinos [26].

De esta forma, lo que en un principio eran procesos no deseables en la obtención de vidrios, ya que daba lugar a defectos, se ha transformado en un mecanismo indispensable para obtener materiales cerámicos con propiedades tecnológicas útiles.

El proceso vitrocerámico supone la obtención inicial de un vidrio, a partir del cual, mediante tratamientos térmicos de nucleación y cristalización, se obtienen materiales vitrocristalinos con una microestructura y propiedades determinadas, que estarán en función de la composición química original y de las aplicaciones posteriores de dicho material [27].

Es evidente que de todo el proceso vitrocerámico el control de la desvitrificación, es decir, el control de la nucleación y la cristalización del vidrio de partida, es el aspecto más delicado del mismo.

La desvitrificación controlada de un vidrio depende, además de otros factores estructurales y composicionales, de su comportamiento termodinámico y cinético, el cual determinará los ciclos térmicos más adecuados que hay que aplicar en cada caso para llegar a obtener el material final que se desea. Los mecanismos por los que se produce la nucleación de un vidrio pueden ser de tipo homogéneo, si es a partir de los propios constituyentes del fundido, o de tipo heterogéneo, si la nucleación se desarrolla a partir de partículas con diferente composición química o sobre las interfases determinadas por las superficies que limitan al fundido.

Termodinámicamente, la nucleación de un vidrio (líquido subenfriado) por debajo de su temperatura líquida se iniciará cuando exista un agrupamiento molecular ordenado de los componentes del vidrio, dando lugar a gérmenes cristalinos.

Aunque la formación de estos núcleos cristalinos implica siempre una disminución de la energía libre del sistema, lo que favorece la cristalización, no será suficiente si los gérmenes o núcleos formados no alcanzan un tamaño igual o superior al valor crítico que exige su estabilidad, el cual depende de la variación de la energía de cristalización y de la tensión superficial en la interfase núcleo fundido.

Teniendo en cuenta que este último factor resulta menos afectado térmicamente que la energía de cristalización, la variación de la energía libre en el sistema, tomada como la energía de activación necesaria para superar las barreras termodinámicas de la nucleación, será tanto menor y, por tanto se favorecerá la formación de núcleos, cuanto mayor sea la energía de cristalización liberada en el proceso de formación de núcleos, la cual es directamente proporcional al grado de subenfriamiento, es decir, a la temperatura de nucleación considerada.

Cuando la nucleación es provocada por partículas de diferente composición química al fundido (nucleación heterogénea), la variación máxima de energía libre dependerá además de un factor de proporcionalidad que será función de la afinidad existente entre la fase heterogénea y el fundido [24] [27].

La propiedad óptica más importante de las vitrocerámicas es su transparencia, es decir, la capacidad de transmitir luz, en cierto rango de longitudes de onda de acuerdo con su aplicación específica.

Sin embargo, la transparencia no es el único requisito que deben cumplir estas cerámicas de vidrio como candidatos prometedores para varias aplicaciones actuales o aplicaciones potenciales en un futuro próximo. La gran atención que ha atraído en los últimos años la vitrocerámica se debe principalmente a su capacidad para combinar la transparencia con otras propiedades deseadas, como mecánica, térmica, química y electromagnética [28].

Existen dos mecanismos principales que pueden dificultar el viaje de la luz a través de una vitrocerámica, que son los siguientes:

1. La dispersión de la luz debido a la presencia de dos (o más) fases, la matriz de vidrio y las partículas cristalinas dispersas, que poseen diferentes Índices de refracción.

2. La absorción de luz por las especies iónicas / atómicas que están presentes tanto en la matriz de vidrio como en las partículas dispersas. El efecto del primer mecanismo, la dispersión de la luz, que es el obstáculo mucho más efectivo para la transmisión de la luz a través de la cerámica de vidrio, se puede minimizar

(a) Logrando índices de refracción muy similares entre dos o más fases existentes en la vitrocerámica y baja birrefringencia en los cristales

(b) Reduciendo el tamaño de las partículas cristalinas dispersas a tamaños mucho más pequeños que la longitud de onda de la luz incidente [29]

La solución sólida de SiO_2 rellena de Mg-Zn es un ejemplo del criterio (a) en el que, a pesar de los tamaños de cristal de hasta $10 \mu\text{m}$, se puede lograr una buena transparencia, mientras que las cerámicas de nano-vidrio deben cumplir el segundo criterio (tamaño de cristal pequeño).

Entre varias teorías de dispersión, hay dos teorías que podrían describir mejor el mecanismo de dispersión en la vitrocerámica. La primera teoría, conocida como modelo Rayleigh-Gans [30] asume la existencia de dispersores independientes ampliamente separados en una matriz de vidrio.

En este caso, σ_p , la turbidez total o la atenuación debida a la dispersión, se da como:

$$\sigma_p \approx \left(\frac{2}{3}\right) NVk^4 a^3 (n \Delta n)^2 \sigma_p^2 \quad \text{Ecuación 2}$$

donde N es la densidad del número de partículas, V el volumen de partículas, a el radio de la partícula, $k = (2\pi/\lambda)$ (donde λ es la longitud de onda), n el índice de refracción del cristal y Δn la diferencia índice entre el cristal y la matriz. Para fines prácticos, la transparencia se logra aquí con radios de partículas de 15 nm y una diferencia de índice de refracción de 0,1 entre el vidrio y los cristales dispersos [29].

1.2.1 Recubrimientos Vitrocerámicos

Los esmaltes vítreos se definen como una composición inorgánica brillante que se adhiere a los metales mediante fusión y los protege contra condiciones corrosivas [31]. En los últimos años, los requisitos de uso final han dictado la necesidad de materiales de recubrimiento especiales con propiedades mucho mejores que los esmaltes convencionales. Dichos recubrimientos proporcionan una protección del metal contra altas temperaturas y una atmósfera corrosiva y, en general, se denominan recubrimientos vitrocerámicos.

Estos se distinguen de los recubrimientos de esmalte vítreo convencionales por la presencia de cantidades adecuadas de microcristales distribuidos uniformemente en una fase vítrea que constituye el recubrimiento [27].

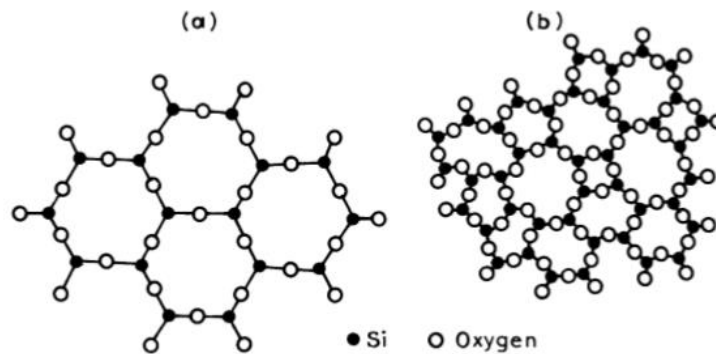


Figura 1.7 (a) Material cristalino (regular) and (b) material vítreo (irregular).

Las fases cristalinas se producen por nucleación y crecimiento de cristales desde y dentro del material de revestimiento de fase vítrea mediante un proceso de tratamiento térmico adecuado, para proporcionar la combinación única de propiedades como resistencia a la abrasión, impacto, alta temperatura, corrosión química y choque térmico para evitar el fallo de los metales del sustrato en condiciones operativas estrictas. Los materiales vitrocerámicos son sólidos policristalinos preparados mediante cristalización controlada del vidrio.

La cristalización se realiza al someter la composición de vidrio a un programa de tratamiento térmico cuidadosamente regulado que resulta en la nucleación y el crecimiento de las fases cristalinas dentro del vidrio. La homogeneidad del vidrio original junto con las condiciones controladas bajo las cuales se desarrollan los cristales, da como resultados materiales vitrocerámicos que tienen una estructura uniforme de grano muy fino y libre de porosidad. Esto ayuda a desarrollar una alta resistencia mecánica y buenas propiedades de aislamiento eléctrico [27].

La adición de rellenos como Al_2O_3 , ZrO_2 , Cr_2O_3 , Fe_2O_3 y NiO en los recubrimientos aumenta su adherencia al sustrato y también ayuda a controlar su microestructura porosa [32]. La cristalización es el método por el cual un vidrio se puede transformar en un material vitrocerámico. Por lo tanto, la cristalización es el proceso por el cual la red regular del cristal se genera a partir de la estructura líquida supercrítica amorfa y menos ordenada.

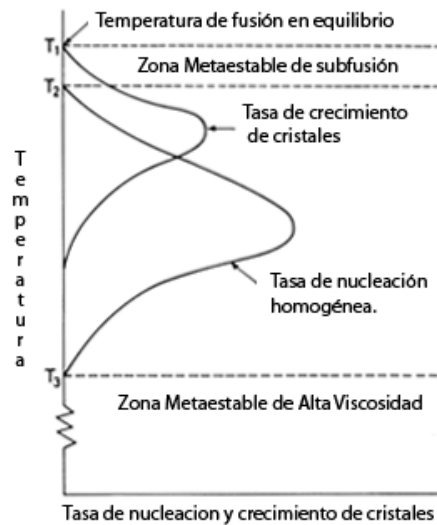


Figura 1.8 Nucleación y crecimiento de cristales (esquemático).

En su forma más simple, la cristalización se observa cuando se enfría una masa fundida de un elemento o compuesto puro; la conversión de estado líquido a sólido ocurre a una temperatura fija para una presión determinada y se conoce como el punto de congelación. Por lo tanto, si una composición de vidrio que contiene agentes nucleantes adecuados se calienta desde la temperatura ambiente hasta la zona de temperatura de nucleación, como se muestra en la Figura 1.8 [27], se puede generar un gran número de núcleos dentro de la masa de vidrio.

Cuando el vidrio se calienta aún más a la temperatura de cristalización, los cristales crecerán en estos núcleos, lo que llevará a la transformación del vidrio en un material vitrocerámico de grano fino.

Los tipos de cristales que aparecen y la microestructura de la vitrocerámica depende de la composición del vidrio inicial, la naturaleza y las cantidades de los agentes nucleantes agregados y de los programas de tratamiento térmico.

El propósito de utilizar un revestimiento vitrocerámico, como material de ingeniería nuevo y versátil [33], es evitar la abrasión, la corrosión, la falla térmica y la oxidación durante el tratamiento térmico.

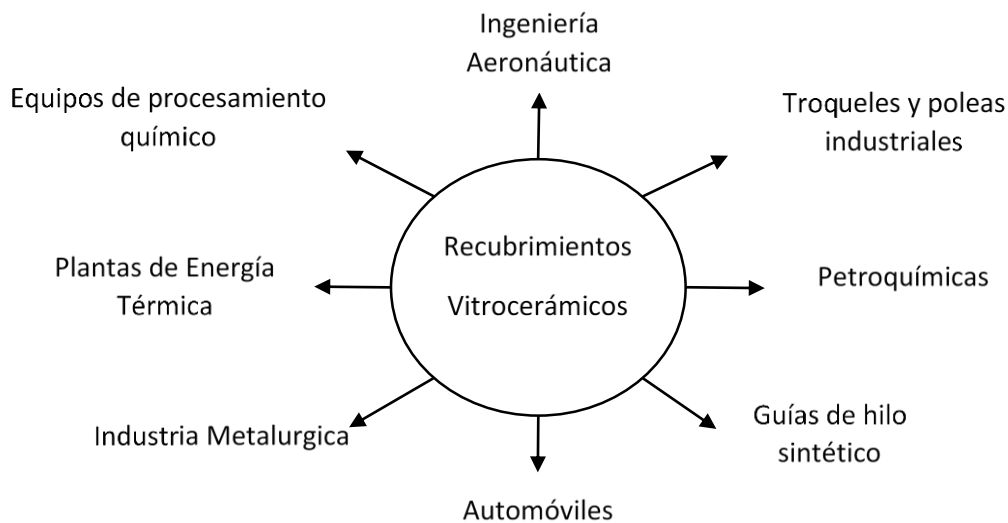


Figura 1.9 Áreas de aplicación de los recubrimientos vitrocerámicos.

1.2.2 Recubrimientos vitrocerámicos sobre metales con radiación láser

El esmaltado por láser de sustratos cerámicos se basa en la aplicación de una delgada capa de barniz o pintura vitrificable sobre la superficie de un sustrato. La aplicación del barniz se puede realizar mediante brocha, pincel, rodillo, serigrafía o la pulverización (pistola, aerógrafo y aerosol).

Como técnica decorativa, el esmaltado o vidriado con láser, es ofrecido a nivel comercial por dos empresas especializadas, cada una de las cuales tiene su propio proceso patentado [34] [35]. No obstante, el desarrollo del proceso de esmaltado es prácticamente el mismo, con sólo pequeñas diferencias que radican en la composición de los barnices empleados y las recomendaciones de los parámetros de marcado (potencia, velocidad y diámetro del spot del haz) que han de ser utilizados. Las empresas que prestan el servicio son: TherMark Corporation, radicada en EEUU, con su proceso TherMark™; y Cerlase S.A.S, radicada en Francia, con su proceso Cerlase®.

Ambas empresas recomiendan que el proceso se realice con un láser que emita en el infrarrojo cercano y operando en modo CW o en modo pulsado con frecuencias de repetición entre 30 y 50 kHz. Los láseres recomendados para el proceso cubren los de CO₂, Nd:YAG y Nd:YVO₄. Además, se emplean barnices y tintas especiales basadas en fritas coloreadas con óxidos colorantes cromóforos, espinelas y compuestos organo-metálicos especiales diseñados en asociación con empresas de colorantes como Ferro France Color, con la serie de productos CerMark™; y AtLasta Speciality Ink con su serie de productos LMM.

Los barnices para colores claros como el amarillo y el rojo incorporan un compuesto que ayuda a absorber la radiación en el infrarrojo cercano. La incorporación de absorbentes de la radiación láser, permite obtener marcas de poca profundidad y con un color aceptable. En la actualidad estas empresas siguen trabajando en asociación con prestigiosas universidades y con fabricantes de colorantes para mejorar sus barnices y tintas. Además, adelantan investigaciones que permitan obtener un medio de transferencia de color tipo calcomanía.

Hoy en día, varias compañías de colorantes (Hoechst Celanese, BASF AG y M.A. Hanna Color), en cooperación con fabricantes de sistemas láser, orientan trabajos para desarrollar una nueva tecnología de marcado de color con láser que podría permitir usar los láseres en marcados decorativos y ampliar la gama de pigmentos disponibles para tal aplicación.

Muchos de estos trabajos son aún confidenciales, sin embargo, se están empleando nuevos aditivos que reaccionan químicamente con la radiación láser a una longitud de onda específica produciendo un color particular. Los fabricantes también están desarrollando recubrimientos que pueden ser aplicados a la superficie de ciertos materiales para facilitar su marcado láser. Estos recubrimientos pueden ser incoloros o coloreados y pueden ser empleados con propósitos decorativos [36].

Hasta el momento no existen publicaciones científicas relacionadas con el tema del esmaltado con láser de azulejo u otras piezas cerámicas con fines decorativos. Solamente es posible encontrar publicaciones técnicas o comunicaciones a congresos realizadas por personal asociado a estas empresas, en las que la información suministrada es muy limitada [37]. Los estudios científicos que más se aproximan están relacionados con la mejora de las características funcionales de la superficie de bloques de hormigón y azulejos cerámicos vitrificados, mediante la técnica de revestimiento por láser [38] [39]. En estos estudios un material de aporte compuesto fue fundido sobre la superficie de la pieza de trabajo por la acción de un haz láser. En el primer estudio la superficie de la muestra fue recubierta con una frita comercial (Ferro, UK), que una vez seca fue irradiada con un láser de diodo de alta potencia. En el segundo estudio se utilizó un dispositivo de alimentación automático que depositaba una mezcla de óxidos minerales delante de la trayectoria de desplazamiento del haz de un láser de diodo de alta potencia.

1.2.3 Dureza del material vitrocerámico

Los materiales cerámicos son utilizados en campos muy diversos, como en construcción mecánica, microelectrónica y en recubrimientos para la protección de superficies. Independientemente de la composición y estructura de los componentes del esmalte cerámico, estos se consideran frágiles, pero muchos de ellos son ampliamente utilizados en aplicaciones en donde se requiere alta dureza, resistencia al desgaste y otras propiedades en un amplio intervalo de temperaturas [40] [41].

La dureza de los revestimientos de esmalte de porcelana es similar a la dureza del vidrio. Los productos esmaltados, poseen una superficie muy dura vítrea con una alta resistencia al impacto, arañazos, abrasión y desgaste.

La escala de Mohs, consiste en la clasificación de diez minerales ordenados por su dureza, aunque es una escala empírica, es una escala ampliamente utilizada, los esmaltes vitrocerámicos se encuentran en la escala entre 5 grados (apatita) y 7 grados (cuarzo) [42].

La resistencia a la abrasión está estrechamente vinculada con la dureza de la superficie del revestimiento, de tal manera se puede considerar como una medida indirecta y "dinámica" de la dureza del revestimiento. La resistencia a la temperatura junto con la higiene y la resistencia a la abrasión del esmalte, se consideran las características funcionales más decisivas en diferentes sectores industriales para producir recubrimientos vitrocerámicos.

La resistencia al impacto de un esmalte de porcelana está influenciada por diferentes factores, los más importantes incluyen el estado de deformación interna existente en el recubrimiento y las propiedades mecánicas del esmalte. Cuanto mayor sea el grado de deformación interna, menor será la resistencia del recubrimiento al impacto. Al contrario, cuanto mayor sean los valores de resistencia a la compresión, dureza, elasticidad y flexión del esmalte, da como resultado una resistencia al impacto mayor.

El efecto del espesor del esmalte de porcelana sobre la resistencia al impacto se discute constantemente. Algunos aseguran que a medida que aumenta el espesor de la capa de recubrimiento, la resistencia al impacto disminuye, mientras que otros aseguran lo contrario [43] [44] [45]. Los diferentes coeficientes de expansión térmica del metal y el esmalte juegan un papel claramente influyente.

1.2.4 Resistencia a los agentes químicos.

Hay una gran diferencia entre los diferentes revestimientos de cerámica en cuanto a su resistencia a los agentes químicos, la diferencia cambia de esmalte a esmalte.

El revestimiento vitro cerámico tiene la ventaja de ser químicamente inerte, es decir presenta una mejor resistencia a los agentes químicos en comparación con los esmaltes tradicionales.

Los esmaltes cerámicos vítreos se utilizan para el recubrimiento de los reactores químicos y equipos industriales, estos deben de presentar la propiedad de resistencia a los ácidos [44] [46] [32]. Esta propiedad es similar a la resistencia de los mejores vidrios de laboratorio, gracias a su formulación química hace a los recubrimientos resistentes a los ataques químicos.

En los esmaltes de porcelana se pueden identificar dos grandes familias, los esmaltes a base de sílice y los esmaltes pobres en sílice [47] [48]. En los esmaltes a base de sílice el elemento más predominante es oxígeno, que se une con otros elementos de forma iónica, estableciendo un enlace o un no enlace, en relación con el tipo de elemento con el que interactúa.

Por ejemplo, los elementos como el Silicio, el Boro, Fosforo, Aluminio que forman la red (Si, B, P, Al) los cuales crean "puentes de oxígeno" entre las diferentes estructuras reticulares.

Y aquellos modificadores de retículos como los metales alcalinos y alcalinotérreos que por el contrario introducen una discontinuidad reticular, ya que permanece en forma disociada con el oxígeno. La existencia iones Ca^{+} y Na^{+} producen una reducción a la resistencia química del esmalte.

Los esmaltes bajos en sílice son los que contienen boro-fosfato con alto contenido de B_2O_3 y P_2O_5 y cuya estructura reticular consiste en una red P-B-Al-Si. En estas redes los metales alcalinos y alcalinotérreos residen las posiciones intersticiales en la red P-O-B-O-Al, estos son retenidos por la fuerza electrostática, sin enlazarse con el oxígeno. Su estabilidad en esta posición determina la resistencia del esmalte al ataque químico.

Si se analiza la resistencia del esmalte con respecto a el agua, se puede identificar un aumento en los niveles de resistencia en relación con la presencia de algunos óxidos bivalentes en los que se incluyen PbO , BaO , MgO , CaO , y ZnO . También se presentan óxidos trivalentes y tetravalentes como, TiO , Al_2O_3 , ZrO_2 .

En los esmaltes con alto contenido de SiO_2 (75%-80%), se nota una mejora en la resistencia química al agua, con la sustitución parcial de la de sílice con el óxido bórico (B_2O_3). Aquellos esmaltes con un bajo contenido de SiO_2 , se sustituye los álcalis con óxido bórico (B_2O_3) para aumentar su resistencia mientras se mantenga en una proporción de 10%-12% [47].

El efecto producido al agregar fluoruro en las dos familias de esmalte mencionadas, su resistencia al agua cambia. En los esmaltes con alto contenido de SiO_2 se tiene un efecto negativo, cuando el flúor reemplaza el oxígeno en la red tetraédrica del SiO_4 . De lo contrario presenta un aumento en la resistencia química al agua ya que se forman compuestos con los elementos alcalinos y alcalinotérreos, estos compuestos contribuyen a la opacificación del esmalte.

En aquellos esmaltes con un bajo contenido de SiO_2 y que contienen principalmente óxido Bórico B_2O_3 , Al_2O_3 y alúmina tienen mayor resistencia química al agua. También la adición de arcillas, óxido de titanio, óxido de circonio, en general, aumentan la resistencia química del esmalte al agua [49].

El contenido de sílice es un factor determinante en relación con la resistencia a las soluciones ácidas, En particular un esmalte con un contenido menor a 55% no es resistente a los ácidos fuertes.

La lluvia y los contaminantes contenidos en la atmósfera como los óxidos de azufre y nitrógeno, la salinidad de las zonas marinas, los rayos ultravioletas, y los cambios bruscos de temperatura no dañan en lo absoluto la superficie del recubrimiento, el color y brillo de la superficie de la superficie no sufren ningún cambio [50].

Esto ha sido demostrado y ampliamente documentado gracias a una serie de pruebas que incluye la exposición de 30 años de paneles con recubrimientos esmaltados a los diversos elementos de atmosferas corrosivas. Estas características son precisamente las que hacen muy atractivo el uso de los esmaltes vitro cerámicos en los campos de aplicación como en la industria inmobiliaria y vivienda urbana [51].

1.2.5 Materiales para la formación de revestimientos

En este trabajo se pretende desarrollar una técnica para realizar revestimientos delgados en la superficie de un sustrato empleando materiales inorgánicos a base de óxidos de metales, estos materiales fueron seleccionados por las propiedades que aportan al sustrato en las que se incluyen la resistencia a entornos corrosivos, el aumento a la resistencia mecánica y la mejora en la estabilidad térmica de su superficie.

La técnica base para crear revestimientos cerámicos en sustratos metálicos es la técnica de revestimiento de esmaltes de porcelana fundidos a altas temperaturas dentro de un horno, sin embargo, los revestimientos realizados con la técnica por radiación laser muestra las siguientes propiedades:

Resistencia a la corrosión: La adherencia entre el recubrimiento cerámico y el sustrato metálico al ser alta no permite la exposición del metal con la atmosfera. Los recubrimientos impiden el deterioro del sustrato en ambientes corrosivos.

Resistencia Mecánica: Los esmaltes de porcelana presentan niveles medios de dureza en fractura, los suficientes para aumentar la rigidez de el substrato evitando la flexión si se trata de una pieza delgada

Resistencia al desgaste abrasivo: Los recubrimientos de tipo cerámico vitreo son muy resistentes al desgaste. La dureza de estos revestimientos se encuentra entre 500HV y 700HV

Estabilidad térmica: Los recubrimientos compuestos por materiales tipo cerámico vítreo presentan una gran resistencia al choque térmico de más de 620 °C, incluso a la exposición prolongada a una fuente de calor. Se selecciona como soporte metálico un sustrato de 0.6-0.8 mm de espesor.

El esmalte vitrocerámico, que se conoce también con el nombre de esmalte de porcelana, es un revestimiento inorgánico compuesto por óxidos de metales y vidrio granulado. La mezcla compuesta por estos materiales, se funde sobre la superficie de un sustrato metálico mediante un tratamiento térmico de cocción la intención de generar una capa decorativa con propiedades mecánicas convenientes.

La palabra esmalte proviene del Antiguo Aleman “*smelzan*” que significa “fundir” o “derretir” o del latín “*smatlum*” [52] [53]. Este término describe el proceso de fusión de los óxidos de metales y materiales inorgánicos como la frita en polvo, y a la solidificación rápida por enfriamiento. La aplicación de esmalte es un técnica antigua y bastante utilizada a lo largo de la historia principalmente en joyería y arte decorativa.

Desde el siglo XIX el término esmalte también se aplica en la industria de materiales y múltiples consumidores de piezas metálicas como en componentes de motores de propulsión a chorro, silenciadores de automóviles, tarjetas de circuitos electrónicos, entre otros, así como en accesorios para baños como lavabos, tinas, retretes y electrodomésticos como cocinas, lavadoras y calentadores de agua [52]. La norma italiana UNI 8762 establece una definición más técnica para el “*smallto porcellanato*”, dentro de esta norma se le describe como un producto para la creación de recubrimientos vitreos en superficies metálicas, de vidrio o cerámicas con el fin de proteger y decorar a los sustratos [51].

La masa solidificada de vidrio obtenida por la sinterización de los materiales orgánicos, muestra unas propiedades térmicas en las que se incluye el punto de fusión, es decir el rango de temperatura donde se derrite la mezcla que va desde los 450 °C a los 950 °C y una dilatación térmica cúbica, medida entre los 20°C y 100°C, de 150 a $450 * 10^7 \text{ }^\circ\text{K}^{-1}$, estos valores varían específicamente en función del material de soporte y al tipo de aplicación.

Sin embargo, son más los factores que permiten diferenciar a los recubrimientos cerámicos, entre estas diferencias se encuentra su estructura vítrea, los materiales sobre los que se aplica la mezcla fundida y el tipo de aplicación a la que se expone el revestimiento. No obstante, la diferencia entre el esmalte y algunos barnices es la composición química que es puramente inorgánica y por los enlaces que se crean entre el sustrato y la mezcla derretida [54].

El siguiente paso a la aplicación del esmalte es cocinar el recubrimiento a altas temperaturas dentro de un horno para lograr su vitrificación, cuando el sustrato es un material ferroso es necesario alcanzar temperaturas entre 800 °C a 900°C. La cocción del esmalte permite crear un enlace físico-químico inseparable entre el esmalte y el sustrato, que da como resultado a un verdadero material compuesto.

Cuando se usa el término “Esmalte cerámico vitreo” se relaciona principalmente a acero esmaltado. En particular los “esmaltes cerámicos vitreos” en dos grandes categorías: “Esmaltes de fondo” o “redondos” y esmaltes de cobertura.

Los esmaltes de fondo o capa base están compuestos en su mayoría por óxidos de metal, que tienen la función de facilitar la adhesión, o la interpenetración del esmalte a la superficie del sustrato. Estos esmaltes de fondo, tienen excelentes propiedades químicas y físicas sin embargo solamente se pueden obtener colores oscuros como negro, azul y marrón.

Por otro lado, los esmaltes de cobertura se usan para mejorar la apariencia de la superficie del artículo fabricado, este esmalte se aplica justo después de los esmaltes de fondo y su objetivo particular es para obtener unas propiedades químicas de recubrimiento y propiedades físicas o decorativas.

1.3 Interacción del láser con la materia

Cuando un haz láser incide sobre una superficie, tiene lugar una transferencia de energía dentro de una región muy cercana a la superficie. Esta transferencia energética, involucra procesos de excitación y desexcitación a nivel electrónico de los átomos y/o moléculas del material, en un periodo de tiempo extremadamente corto. En esa región superficial se pueden alcanzar velocidades de calentamiento y enfriamiento extremas del orden de 10^3 a 10^{10} K/s, y aún así, la energía total, típicamente entre 0.1 y 10 J/cm², es insuficiente para afectar, de manera significativa, la temperatura del resto del material.

Esto permite procesar sólo regiones muy superficiales bajo condiciones extremas, con un efecto mínimo sobre las propiedades del resto de la pieza de trabajo [44]. Dependiendo de las condiciones de irradiación y las características superficiales, ópticas y térmicas del material, en la zona sujeta a irradiación se producirán cambios de fase y/o estado, relacionados con procesos de calentamiento, fusión y/o evaporación.

1.3.1 Absorción de radiación

Se le llama reflectancia o reflexión del revestimiento al cociente de efectividad en reflejar la intensidad de luz irradiada y reflejada por su superficie. La cantidad se puede expresar en porcentaje o puede ser un valor adimensional. Se puede representar de la siguiente forma.

$$R = \frac{I_r}{I_i} \quad \text{Ecuación 3}$$

donde:

I_r ; Luz reflejada

I_i ; Luz incidente

El material más reflectante que podría existir se le conoce como el blanco ideal tendría un valor de reflectancia de 1, es decir, que reflejaría toda la luz que incide en su superficie. El material opuesto, es decir menos reflejante, conocido también como “negro ideal” tendría una reflectancia de 0, o sea que absorbería toda la luz que recibe.

Tomando en cuenta los límites de la reflexión, se establece que el valor de la reflectancia será entre 0 y 1, que son los valores mínimo y máximo absolutos respectivamente. En la práctica se suele expresar en tantos por ciento

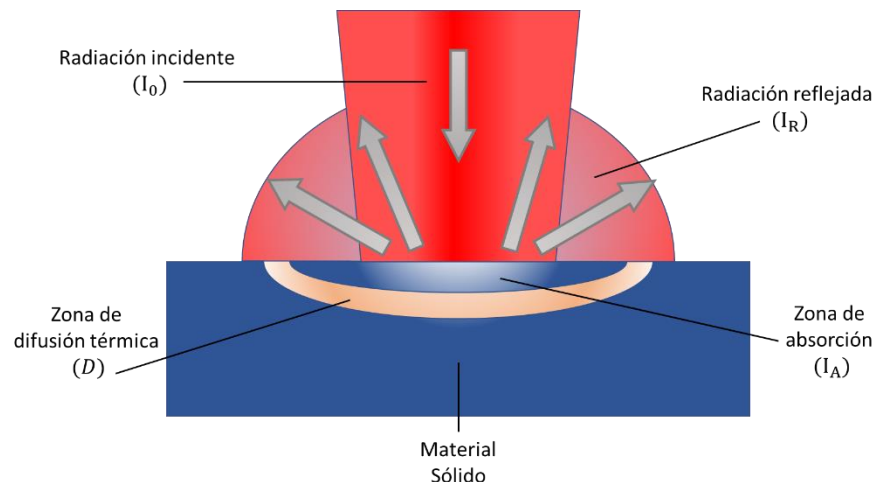


Figura 1.10 Interacción del haz láser incidente con la superficie sólida del material irradiado.

La absorbancia por el contrario es el cociente de luz absorbida por el material. Al igual que la reflectancia puede ser expresada en valores de porcentaje. La absorbancia se relaciona directamente con la reflectancia.

$$A = 1 - R \quad \text{Ecuación 4}$$

Se puede calcular la intensidad de la luz a una profundidad z desde la superficie empleando la ley de Lambert-Beer. Esta ley es una relación empírica que relaciona la absorción de la luz con las propiedades del material irradiado. La expresión de la ley de Lambert- Beer:

$$I(z) = I_0 \cdot e^{-\beta \cdot z} \quad \text{Ecuación 5}$$

Donde:

$I(z)$; Intensidad de la luz a una profundidad z

I_0 ; Intensidad de luz incidente

β ; Coeficiente de absorción cm^{-1}

Z ; Distancia a la superficie(m).

El parámetro de reflectancia es importante en el tratamiento superficial dado que nos indica la cantidad de radiación ejercida que se refleja y no contribuye al calentamiento del material a tratar, también permite conocer el umbral de potencia necesario para conseguir un tratamiento superficial efectivo.

Tabla 1.4 Coeficiente de absorción de diferentes materiales según la longitud de onda.

Material	Coeficiente de Absorción	
	(10^5 cm^{-1})	
	$\lambda = 1.06 \mu\text{m}$	$\lambda = 10.06 \mu\text{m}$
Aluminio	12.30	11.20
Cobre	8.76	8.21
Cromo	5.08	3.36
Níquel	6.14	4.82
Cobre	8.76	8.21
Hierro	5.14	3.51

El coeficiente de absorción β está en función de la longitud de onda de la radiación, de la temperatura del sustrato (sólido) y de su composición. En Tabla 1.5 se muestran algunos valores del coeficiente de absorción. Alrededor del 63% de la luz que incide sobre la superficie de un material es absorbida en una capa cuyo espesor es alrededor de $1/\beta$ cm. Para los metales que se mencionan en la tabla anterior, este espesor se sitúa entre 0.8 y 3.33 μm .

Tabla 1.5 Valor de reflectancia de algunos materiales para las longitudes de onda laser de Nd:YAG y laser de CO2. Adaptado de la bibliografía. [57]

Material	Valor de reflectancia (%)	
	Nd:YAG $\lambda = 1.06 \mu\text{m}$	CO2 $\lambda = 10.06 \mu\text{m}$
Al₂O₃	0.97	0.04
CuO	0.89	0.24
Cu	0.41	0.74
Cr₃C₂	0.19	0.30
Fe	0.36	0.55
NaCl	0.83	0.40
NaNO₃	0.84	0.20
SiC	0.22	0.34
SiO₂	0.96	0.04
Ti	0.23	0.41
WC	0.18	0.52
ZnO	0.98	0.06

Sin embargo, los efectos térmicos que provoca la absorción se propagan hacia el interior del material por vibraciones reticulares. La reflectancia depende de la longitud de onda del láser, composición química del material, geometría de la superficie, atmósfera, temperatura, entre otros [55].

Estudiando los valores de reflectancia de los materiales se pueden apreciar las tendencias en los valores de reflectancia. Para metales y los carburos la reflectancia es mayor con un láser de CO2 (10.6 μm) mientras que en los óxidos su comportamiento es contrario, la reflectancia es mayor cuando se incide un láser de Nd:YAG (1.06 μm).

Este comportamiento se debe a que en los metales los electrones se encuentran próximos a la parte superior del conjunto de niveles de energía (niveles de Fermi) y su comportamiento es parecido al de los electrones que no son enlazados con múltiples frecuencias de resonancia, por lo tanto, no se producen transiciones entre niveles energéticos. En los óxidos y materiales aislantes los electrones se encuentran enlazados y la absorción de energía sucede en vibraciones reticulares.

La reflectividad o absorbancia de un material se somete al estado en el que se encuentre dicho material. Los materiales en polvo presentan una menor absorbancia que los materiales con superficies definidas y pulidas, esto se debe principalmente a los poros y cavidades entre las partículas de la superficie que actúan como cuerpos negros. La reflectancia disminuye durante las primeras etapas del proceso de irradiación laser, el efecto que produce la temperatura sobre la reflectividad del material se debe a los cambios físico-químicos que se producen en la superficie. Posteriormente, en el proceso de fundición, y el aumento de velocidad con la que se aplica la radiación produce una reducción de la reflectividad hasta que se alcanza el valor mínimo [56].

Si la densidad de potencia es baja, el material alcanza un equilibrio térmico y la sinterización se termina, esto conduce a que el valor de la absorbancia sea constante y se mantenga en su valor máximo. La sinterización del material se alcanza cuando el tratamiento es más energético, la reducción en la porosidad de la superficie del material, aumenta el valor de la reflectividad.

Cuando se produce una irradiación en la superficie de un material con radiación IR, la temperatura alcanzada por este material se convierte en una referencia muy importante para determinar el valor de la reflectancia. Esto se debe a la desactivación de la energía que es absorbida por los electrones a través de la red de fonones.

La temperatura que alcanza el material estimula modos vibracionales de la red que conceden una desactivación más eficaz de la energía absorbida por los electrones, por lo tanto, se puede decir que la reflectancia disminuirá cuando la temperatura del material aumente.

La absorbancia es la disposición de un material para absorber las radiaciones, en las que se incluyen la radiación dentro del espectro de rayos UV. La longitud de onda de la radiación que una molécula puede absorber y la eficiencia con la que está la absorbe obedece a las condiciones del medio (temperatura, constante dieléctrica, fuerza iónica, pH) y a su estructura atómica.

Las moléculas incluso tienen la capacidad de absorber energía luminosa y almacenarla en forma de energía interna.

Cuando la energía generada por un haz de luz es absorbida por una molécula, se genera un salto energético desde un estado fundamental (E_1), a un estado de energía más alto, conocido como estado excitado (E_2) (Figura 1.11). Y sólo la energía que permite el salto al estado excitado será absorbida. Cada molécula tiene una serie de estados excitados particulares (bandas) diferentes.

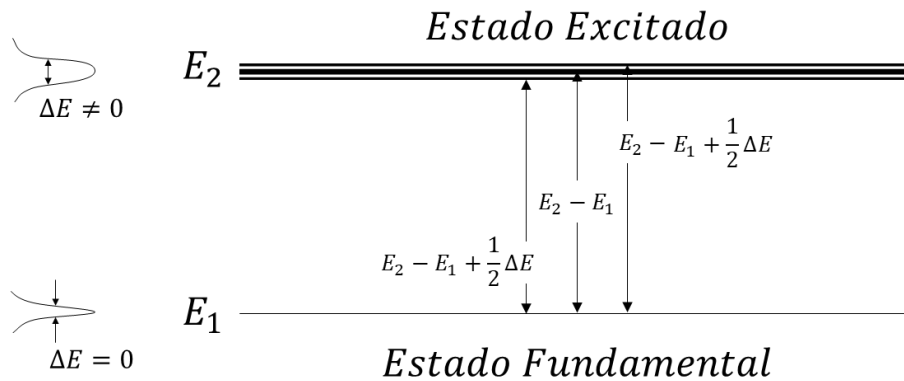


Figura 1.11 Salto energético del estado fundamental al estado excitado.

Como resultado, la absorción ocurrida a diferentes longitudes de onda de una molécula y su espectro de absorción son una señal de su propia identidad. Finalmente, la molécula en el estado excitado libera la energía absorbida hasta que regresa al estado fundamental, la molécula reduce su energía mediante distintos mecanismos como vibración y rotación, para medir esta magnitud se puede utilizar un espectrómetro de absorción para cuantificar la absorción de radiación ultravioleta o visible a través de sustancias químicas.

Está definida por la ley de Beer- Lambert

$$A\lambda = -\log_{10} \frac{I_1}{I_0} \quad \text{Ecuación 6}$$

Donde:

I_1 , Intensidad de luz transmitida

I_0 , Intensidad de luz incidente

1.3.2 Conductividad térmica

Las propiedades del esmalte cerámico adquiridas después de la cocción, serán de igual forma las propiedades particulares de los revestimientos de naturaleza vítrea, estas propiedades dependen de los materiales que componen a la fórmula. En la etapa de cocción y vitrificación los compuestos de la fórmula determinan los procesos físicos y químicos que se llevan a cabo en la interfase. Es importante conocer las propiedades de la cerámica vítrea, ya que al conocer sus propiedades se puede caracterizar la capa creada por el esmalte. [51] [49]

Los recubrimientos de esmalte cerámico no sufren ninguna degradación al contacto con el calor de una llama o fuego abierto. No presentan ningún cambio en su apariencia como marcas o rastros de quemaduras.

El recubrimiento es resistente también en caso de incendio o a la exposición prolongada a altas temperaturas dado que, al calentarse, este no cambia sus propiedades físicas, químicas por lo tanto no hay emisión de gases tóxicos o dañinos.

La resistencia a altas temperaturas y la incombustibilidad son propiedades que se derivan de la naturaleza vítrea de los esmaltes cerámicos. Los sustratos expuestos a altas temperaturas pueden soportar choques térmicos de 300 ° C y superiores [51]. Al tratarse de un material cerámico-vítreo, la conductividad térmica que presenta es bastante baja. La conductividad del esmalte vítreo es inversamente proporcional al espesor de la capa de revestimiento aplicado. La composición y la estructura del esmalte son los factores que más influyen en la conductividad térmica de un esmalte, cuanto mayor sea el grado de porosidad existente en el recubrimiento, menor es la conductividad térmica del mismo. Por el contrario, la baja conductividad térmica presenta una mayor resistencia al choque térmico.

La conductividad térmica de un esmalte puede aumentar corrigiendo su composición, este cambio se realiza mediante el uso de sustancias de alta conductividad, tales como óxidos metálicos. [51] [49]

El coeficiente de dilatación térmica " α " es una cantidad física que caracteriza el cambio relativo en el volumen o las dimensiones lineales que experimenta un cuerpo al aumentar la temperatura en 1 K a presión constante. Sus unidades en el sistema internacional son K^{-1} . El conocimiento del coeficiente de dilatación térmica adquiere una gran importancia técnica en muchas áreas de diseño industrial.

La presencia de óxidos alcalinos en la composición del esmalte determina el coeficiente de dilatación, los esmaltes particularmente ricos en óxidos alcalinos, tienen los valores más altos de expansión térmica. Los coeficientes de expansión térmica de los esmaltes cerámico son muy inferiores a los que presentan los sustratos metálicos de manera que la más pequeña dilatación, induce la presencia de tensiones muy elevadas en el material provocando fisuras en el revestimiento e incluso en la rotura del componente [57].

En la actualidad la química moderna trabaja para crear esmaltes que tengan un coeficiente de expansión superficial cada vez más congruente con la del sustrato, a cuál es sometido a una fuente de calor, estas formulaciones son útiles para evitar que se astille o el agrietamiento del revestimiento debido al sustrato que se tiene como apoyo. El coeficiente de dilatación térmica de un sustrato metálico es más grande que el coeficiente del esmalte cerámico vítreo, lo que provoca que en el enfriamiento posterior a la etapa de vitrificación se presenten estados de deformación por compresión en el recubrimiento ya que estos se contraen menos respecto al sustrato.

Tabla 1.6 Coeficientes de expansión térmica de materiales [60]

Material	Coeficiente dilatación $\alpha/10^{-6} K^{-1}$	Material	Coeficiente dilatación $\alpha/10^{-6} K^{-1}$
Acero	11	Hierro	12
Aluminio	23.8	Oro	14
Cobre	17	Vidrio	8.5
Cuarzo	0.59	Pyrex	3.3
Plata	18.3	Platino	9
Latón	19.3	Wolframio	4.3

A nivel práctico, es preferible disponer de esmaltes cuya composición presente un coeficiente de dilatación térmica menor que el del sustrato, el esmalte presenta una mayor resistencia a la compresión que a la tracción correspondiente.

El color del revestimiento de porcelana puede cambiar cuando se aplican a diferentes aleaciones. Las altas concentraciones de ciertos metales en el esmalte de porcelana pueden provocar cambios de color asociados con los ciclos de calentamiento adicionales [58].

Los revestimientos de esmalte de porcelana pueden tener una amplia gama de colores, estas tonalidades han demostrado ser resistentes a ácidos y han mantenido su color y brillo después de 15 años de exposición a la intemperie, si se aplica correctamente no se descascarará ni se despega del sustrato. [59]

Para lograr resultados apropiados en el procesamiento de materiales por radiación laser es de gran utilidad determinar la temperatura inicial de la muestra, por lo tanto, algunas muestras deben ser precalentadas con el fin de alcanzar los objetivos deseados. Se ha comentado que la reflectancia es un criterio que depende directamente de la temperatura del material. De esta manera si se varia la temperatura de la muestra, de forma controlada podríamos aumentar o disminuir la absorción de radiación.

Al disminuir la reflectancia de un material, la temperatura inicial del material deber aumentarse para activar modos vibracionales en la red y fonones que absorban energía de los electrones al excitarse. El control de la temperatura inicial es de utilidad para disminuir los gradientes térmicos que acontecen en el proceso de radiación laser, al realizar un precalentamiento de la muestra se disminuyen considerablemente los gradientes de temperatura, en comparación con aquellos que no fueron precalentados.

La mayor parte de los materiales con los que se trabajó, no son materiales monofásicos cristalinos, por lo tanto, es muy probable que dos fases tengan diferentes coeficientes de dilatación térmica, como resultado el comportamiento mecánico será diferente en los gradientes térmicos. Además, si tomamos en cuenta que el tratamiento laser es un proceso lejano a las condiciones de equilibrio termodinámico, nos encontramos con una situación en la que se necesita adecuar las condiciones de trabajo experimental con el propósito de disminuir los gradientes térmicos durante el tratamiento laser.

Para conseguir una temperatura de precalentamiento se puede aplicar dos radiaciones de tratamientos laser diferentes de manera ligeramente desfasada en el tiempo.

Este procedimiento consiste en producir un haz de energía adecuado para su calentamiento, pero insuficiente para producir fusiones o ebulliciones superficiales. Este procedimiento resulta factible e interesante ya que no se usa una placa calefactora o mufla como se hace de la forma tradicional. Existen procedimientos donde dos sistemas de láseres son usados al mismo tiempo, se usan CO₂ y Nd:YAG, [60] o CO₂ y láser de diodos [61] [62].

1.3.3 Punto de Fusión

El punto de fusión es la temperatura a la que un cuerpo cristalino sólido realiza una transición a un estado líquido y viceversa. En el punto de fusión, la sustancia puede estar tanto en estado líquido como en estado sólido. Al agregar calor adicional, la sustancia entra en estado líquido y la temperatura no cambiará hasta que toda la sustancia del sistema considerado se derrita. Con la extracción del exceso de calor (enfriamiento), la sustancia se volverá sólida (se congelará), y hasta que se solidifique completamente, su temperatura no cambiará [63].

El punto de fusión y el punto de ebullición son propiedades físicas importantes que hay que tomar en cuenta, ya que nuestros materiales vitrocerámicos deben alcanzar una temperatura que se encuentre entre dichos puntos para obtener la solidificación de las capas. La temperatura de solidificación solo coincide con el punto de fusión cuando se trabaja con sustancias puras.

Las mezclas de sustancias no tienen ningún punto de fusión en específico y hacen una transición en un cierto rango de temperatura (la temperatura de aparición de la fase líquida se denomina punto sólido, la temperatura de fusión completa se denomina punto líquido). Dado que es imposible medir con precisión el punto de fusión de tales sustancias, se utilizan métodos especiales (GOST 20287 y ASTM D 97).

Las sustancias amorfas (no cristalinas), por regla general, no tienen un punto de fusión claro. Con el aumento de la temperatura, la viscosidad de tales sustancias disminuye y el material se vuelve más fluido. [63]

Tabla 1.7 Coeficientes de expansión térmica de materiales [67]

Material	Punto de Fusión °C	Material	Punto de Fusión °C
Tit	1668	BaO	1923
SiO₂	1755	CaO	2613
B₂O₃	450	K₂O	740
Al₂O₃	2072	ZnO	1974
Na₂O	1132	PbO	888
Fe₂O₃	1539	SiO	1702
MgO	2852	TiO₂	1830

CAPÍTULO II

EQUIPOS, TÉCNICAS Y MATERIALES DE EXPERIMENTACIÓN

2.1. Instalación experimental para el proceso de revestimiento

Los principales parámetros que caracterizan la interacción de la radiación generada por un haz de láser con diferentes materiales, se pueden dividir en dos grupos, las propiedades específicas de la radiación incidente y las propiedades de la materia que recibe tal radiación [64] [65] [66]:

Propiedades de la radiación:

- Longitud de onda del láser.
- Modo de operación: Continuo y Pulsado.
- Distribución de intensidad de la radiación
- Tiempo de interacción con el material.
- Densidad de Potencia del haz de laser

Propiedades del material:

- Propiedades Ópticas: reflectancia, absorbanza y estado de la superficie.
- Propiedades Termodinámicas: Conductividad térmica, calor específico, temperatura, etc.

Se desarrollaron dispositivos de sujeción y un sistema óptico para la coordinación del haz, con el fin de tener las condiciones adecuadas para la experimentación.

Así como para controlar las variables que interactúan directamente con el sustrato, a continuación, se describe de forma concreta el sistema láser y se explica su funcionalidad de forma específica para su correcto entendimiento.

Los láseres de CO₂ emiten un haz de luz en el espectro infrarrojo, su banda de longitud de onda principal está comprendida entre 9,4 y 10,6 μm . Por lo general 10,6 μm es considerado como la longitud característica del láser de CO₂ [64].

La instalación experimental del proceso de revestimiento está conformada por un láser de CO₂ con bombeo de radio frecuencia fabricado por Iradion Inc., un galvoescáner, un sistema de movimiento vertical y un sistema de control.

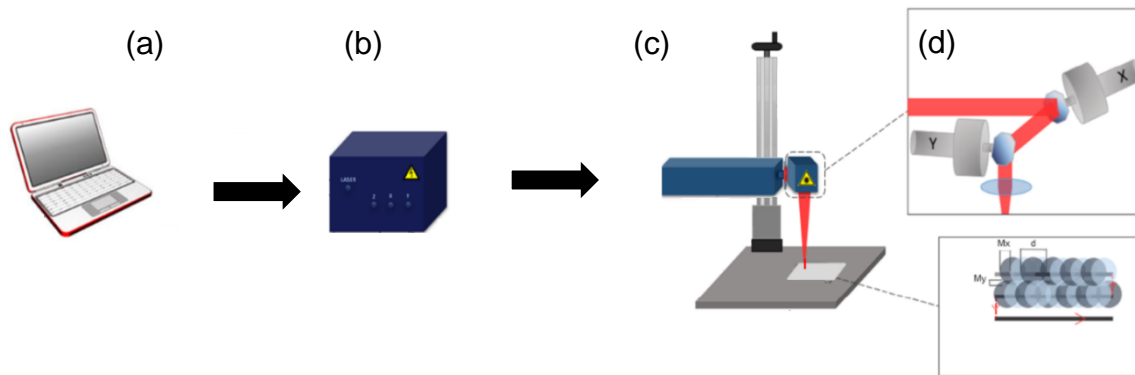


Figura 2.1 Esquema de instalación Experimental (a) Computadora personal (b) Fuente de alimentación y control (c) Sistema de movimientos verticales (d) Sistema de escaneo y enfoque

El láser es controlado mediante una computadora personal (Figura 2.1-A) la cual mediante un software controla la potencia, la velocidad de escaneo, frecuencia y otros parámetros clave del láser, estos parámetros se seleccionan desde el ordenador a la fuente de alimentación (Figura 2.1-B) que es la encargada de controlar directamente al láser, el diámetro del área de radiación puede cambiar al acercar o alejar el material de el lente, esto se logra con el uso de un sistema de movimientos verticales (Figura 2.1-C), el sistema de escaneo (Figura 2.1-D) es el encargado de proyectar y enfocar el haz en un punto específico sobre la muestra a tratar.

2.1.1. El láser de CO₂

El láser de CO₂, que constituye el elemento principal de la instalación de experimentación, es un láser excitado por radio frecuencia de gas de CO₂, emite radiación en la zona infrarroja ($\lambda = 10,64 \mu m$) opera en el modo pulsado con una potencia máxima de salida de 40 W.

Tabla 2.1 Datos técnicos del sistema láser

Características	Unidades
Duración de pulso, τ	100 ns
Longitud de onda, λ	10,64 μm
Potencia máxima de salida, P	40 W
Energía de pulso Máxima	1 mJ
Frecuencia, f	1 – 5 kHz

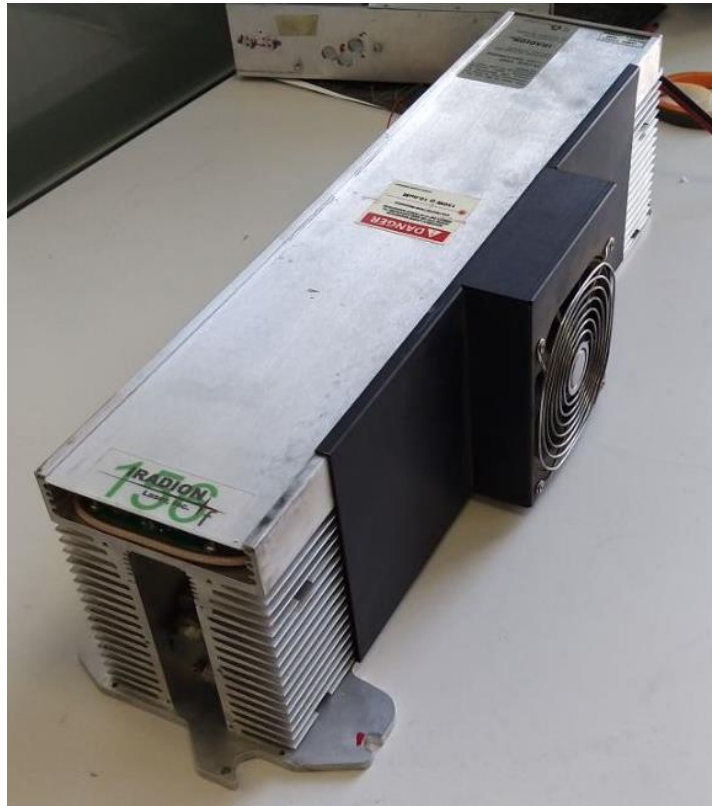


Figura 2. 2 Módulo Láser de CO₂ marca Iradion (Desmontado)

2.1.2 Sistema de control y distribución del haz

El sistema de control es la parte de la instalación láser que se encarga del control eléctrico y electrónico del láser, y de su refrigeración. La parte eléctrica está compuesta por elementos tales como tomas de corriente, conectores y transformadores que tienen por función regular el suministro de energía eléctrica en los en los rangos requeridos para el correcto funcionamiento del sistema.

Los sistemas electrónicos son los responsables de la operación eficiente del láser controlando entre otros dispositivos, como el movimiento vertical y los espejos galvanométricos. Además, entre los sistemas electrónicos se encuentran los puertos E/S, circuitos de control informático y de detección de fallos o averías. El sistema de refrigeración está constituido por dos circuitos de refrigeración independientes, se compone de dos ventiladores, cuya función es refrigerar elementos muy sensibles a cualquier perturbación, como lo son la unidad de excitación, y los espejos galvanométricos.

El ordenador es la interfaz entre el usuario y el láser. En él ordenador se establecen los diferentes parámetros que controlan la salida de radiación del láser de CO₂, mediante un software se diseñan las geometrías que se requieren antes de la radiación láser.

El software permite controlar la velocidad de escaneo del láser, la potencia de salida, frecuencia de los pulsos, líneas por milímetro, estilo de escaneo, entre otros parámetros que determinan la radiación emitida por el láser de CO₂.

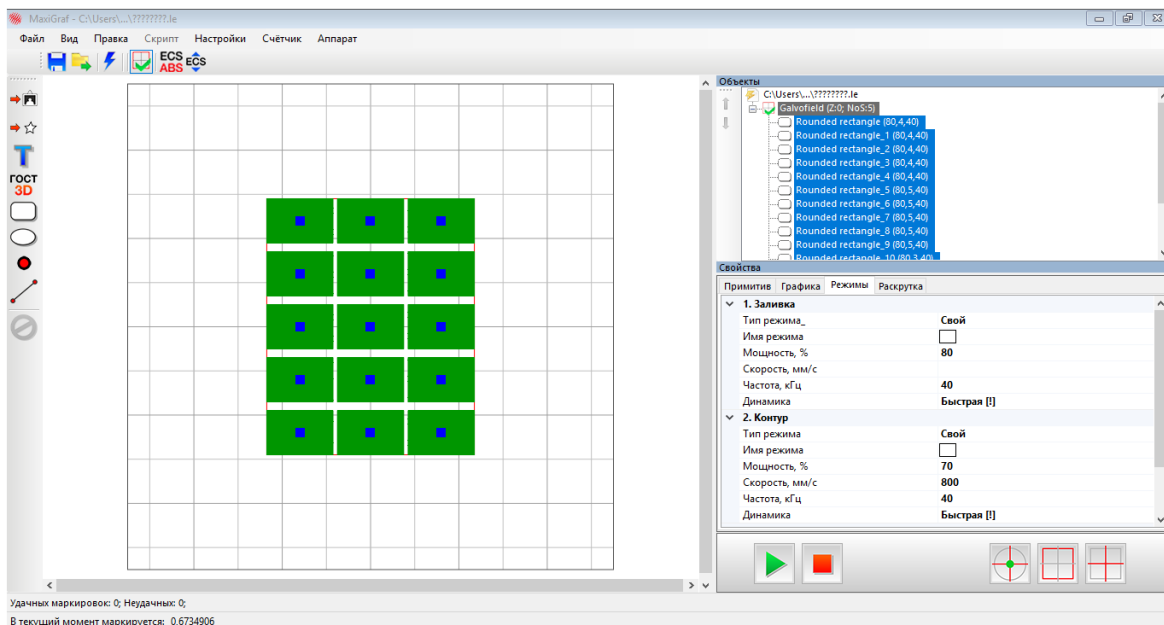


Figura 2.3 Captura de pantalla de ordenador donde se muestra la interfaz de control.

La fuente de alimentación es la encargada de recibir los parámetros de radiación y alimentar al laser para que trabaje de la forma especificada desde la interfaz, es una de las partes más importantes del sistema láser ya que en ella se encuentran los paros de emergencia y los circuitos que protegen al sistema automáticamente de cualquier fallo o sobrecalentamiento.

Otra parte fundamental del sistema es el galvoescaner, este es el encargado de transmitir por medio de un par de espejos el haz de láser y finalmente enfocararlo dentro de un área específica por medio de un lente.

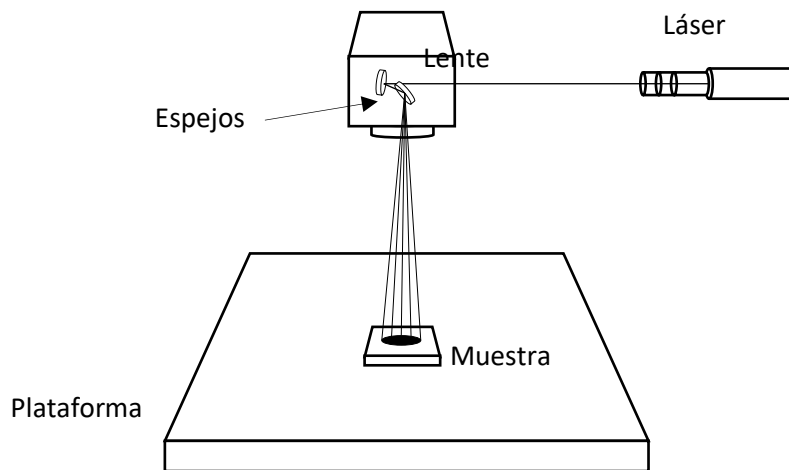


Figura 2.4 Transmisión del haz láser,

Los espejos galvanométricos reflejan y enfocan el haz de laser en un área de 20cm x 20cm, este sistema es el encargado de enviar el haz láser en la posición deseada para el tratamiento térmico.

El sistema escáner de dos ejes es controlado por el software desde la interfaz, en el ordenador, el escáner está compuesto por dos espejos galvanométricos con sus respectivos drivers controladores y un lente que enfoca el haz reflejado por los espejos. En la Figura 2.5 se observa en el centro uno de los espejos galvanométricos que refleja el haz del espejo superior y las dos placas que controlan ambos espejos.

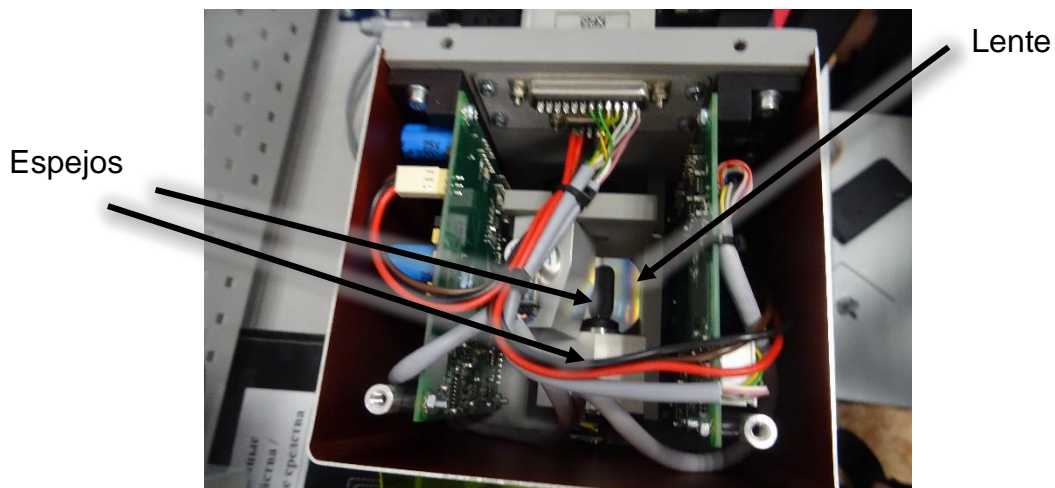


Figura 2.5 Interior de un Galvoescáner, se observa un espejo en el centro y al fondo el lente que enfoca el haz proyectado por los espejos.

2.2 Técnicas de caracterización

2.2.1 Micro dureza

Los materiales cerámicos son utilizados en campos muy diversos, como en construcción mecánica, microelectrónica y en recubrimientos para la protección de superficies. Independientemente de su composición y estructura estos son frágiles, pero muchos de ellos son ampliamente utilizados en aplicaciones en donde se requiere alta dureza, resistencia al desgaste y otras propiedades en un amplio intervalo de temperaturas.

Una de las principales características mecánicas de un material se refiere a su dureza, en los cuerpos sólidos la dureza se basa en las teorías de la elasticidad y plasticidad, mediante las cuales se discute el concepto de dureza y los principales problemas que ocurren durante la aplicación de carga es la interpretación de los datos, en nuestro experimento se aplicará la técnica de indentación, esta técnica fue implementada por Brinell hacia los años 1900 [67].

El ensayo de indentación, consiste en presionar un indentador sobre la superficie dejando una impresión sobre el material como se muestra en la Figura 2.6. Dependiendo de la carga máxima aplicada y de la geometría de la huella dejada se puede obtener el valor de la dureza que no es más que la presión de contacto medida durante la carga máxima, esto equivale a definirla como la resistencia de un material a ser deformado permanentemente. Hoy en día uno de los indentadores más utilizados es el tipo Vickers y por tanto nos centraremos en éste [40].

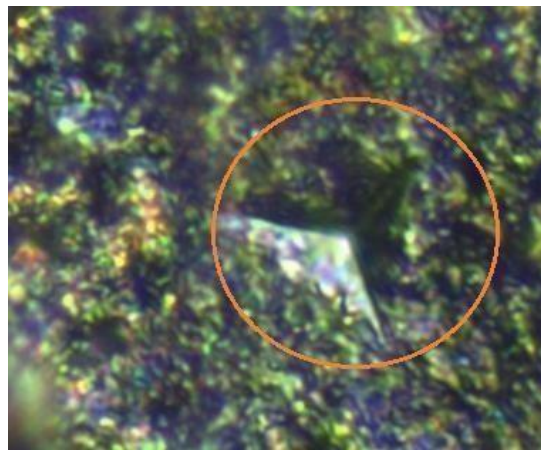


Figura 2.6 En el círculo se ve el perfil de una huella producida por un indentador piramidal después de la aplicación de la carga

Dependiendo de la carga máxima aplicada y de la geometría de la huella dejada se puede obtener el valor de la dureza que no es más que la presión de contacto media durante la carga máxima, esto equivale a definirla como la resistencia de un material a ser deformado permanentemente.

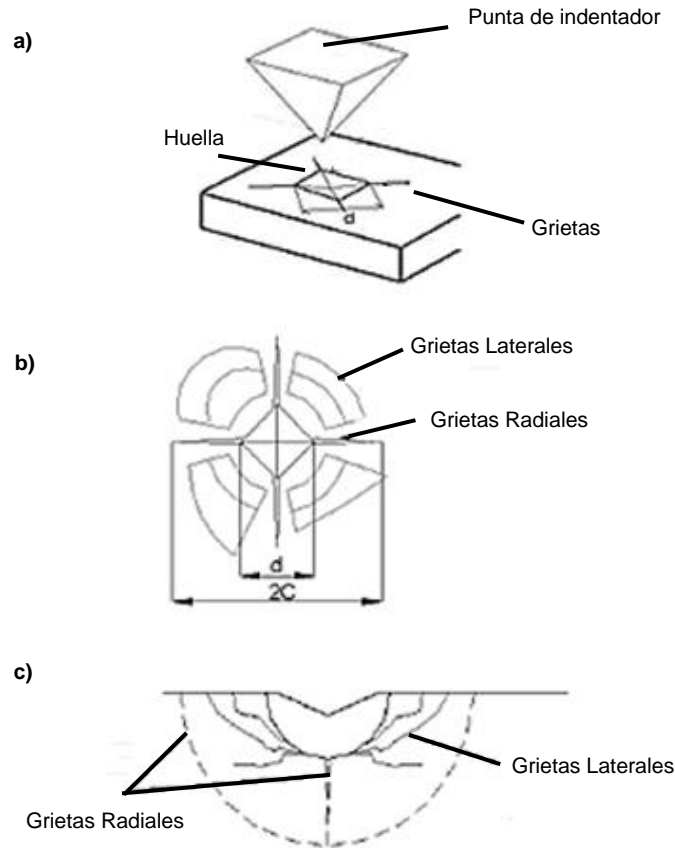


Figura 2.7 Huella en forma piramidal producida al aplicar una carga sobre un material frágil a través de un indentador Vickers. a) Se muestran grietas radiales en los vértices de la indentación y la longitud de la diagonal "d". b) vista en planta. c) corte a través de diagonal

Típicamente, para cargas de entre 15 gr y 2 Kg el ensayo es conocido como ensayo de microindentación en el cual el área de contacto proyectada se mide después de retirado el indentador.

Algunos equipos para la medida de esta propiedad permiten registrar la carga y los desplazamientos durante la aplicación de la carga y la descarga, lo que permite obtener otras propiedades mecánicas.

Para calcular la Dureza Vickers se hace uso de la siguiente ecuación:

$$HV = \frac{0.102 * F}{A} \text{ ó } \frac{0.189 * F}{d^2} \quad \text{Ecuación 7}$$

donde:

HV	Es Dureza Vickers
F	Es el valor de la fuerza en Newtons
A	Es el valor de la superficie de la huella en mm
d	Es el valor medio de las diagonales

El área de la superficie se puede calcular con la siguiente ecuación

$$A = \frac{d^2}{2 \cos 22^\circ} = \frac{d^2}{1.854} \quad \text{Ecuación 8}$$

Se usa el ángulo de 22° ya que es el ángulo formado por la pirámide y la superficie plana el diámetro usado es el valor medio de las diagonales de la marca como se indica en la Figura 2.8.

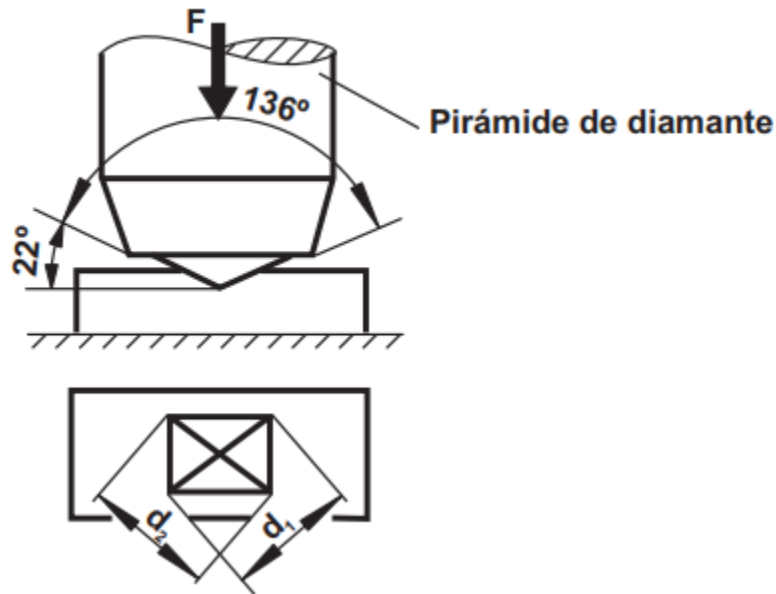


Figura 2.8 Esquema de la prueba de dureza donde se nota el ángulo formado por la forma de la punta de diamante y la forma en que se mide la marca.

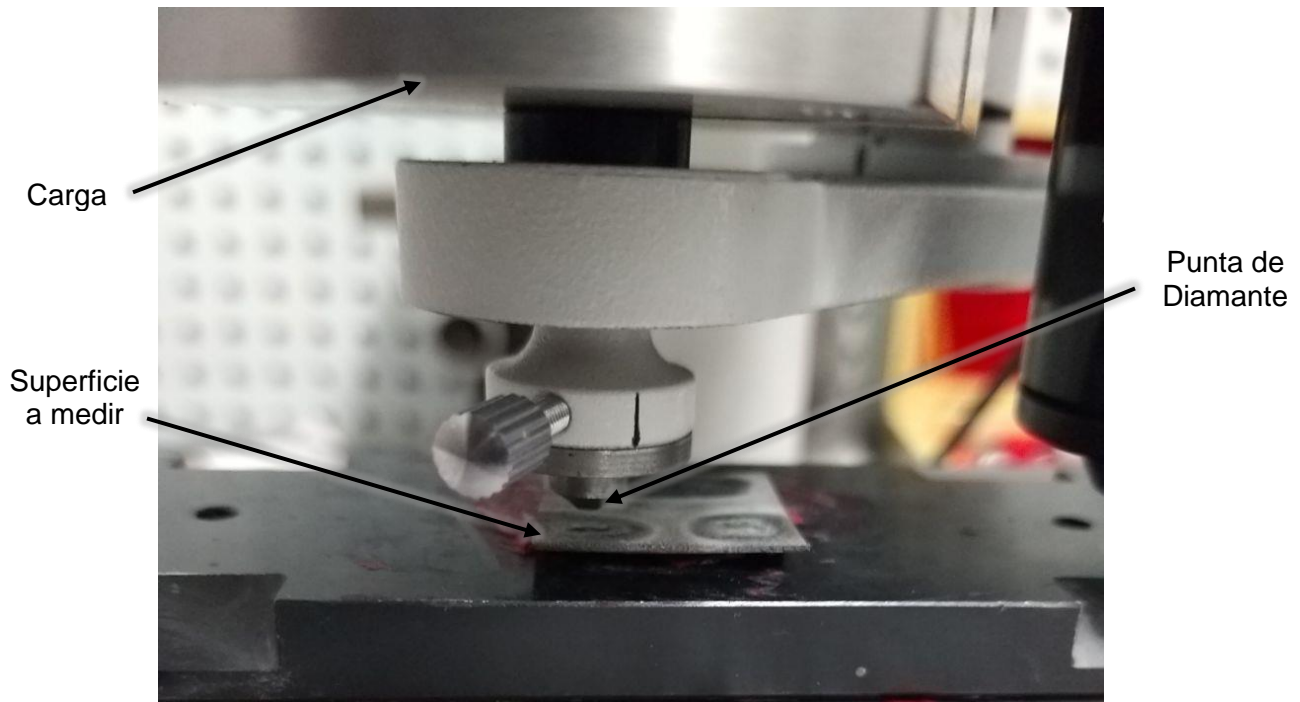


Figura 2.9 Fotografía de equipo para realizar marca de dureza.

Los materiales cerámicos se caracterizan por su alta fragilidad a la torsión, dureza (H), estabilidad térmica y química, principalmente para usos en los que ocurre desgaste de los componentes, el cual es derivado generalmente por la acción de cuerpos en contacto y con movimiento relativo.

Los materiales metálicos ofrecen mayor tenacidad a la fractura, principalmente debido a su mayor ductilidad respecto a los cerámicos. Sin embargo, no son estables térmicamente, lo que se traduce en facilidad de corrosión y fluencia en el tiempo. Uno de los logros de la ingeniería de superficies para solucionar los problemas de desgaste por contacto, ha sido el aprovechar las propiedades de los cerámicos en la superficie que es donde se necesitan. Para esto se aplican recubrimientos cerámicos sobre substratos metálicos tenaces, con diferentes objetivos: alta resistencia al desgaste, baja fricción, aislamiento térmico, etc.

La simbolización de la dureza Vickers es $xx\text{ HV }yy/zz$ donde xx es el valor de dureza, yy la fuerza en Newtons y zz duración de compresión en segundos. Por ejemplo, $480\text{HV}50/30$ donde 480 es igual a la dureza Vickers, 50 es igual a la fuerza ejercida en Newtons dividida entre 0.102 es decir $50/0.102 = 490\text{N}$ y 30 segundos de la duración de la prueba.

2.2.2 Microscopia óptica

La microscopia óptica es una técnica versátil y simple a través de la cual es posible estudiar en gran detalle las características superficiales no apreciables a simple vista en diversas muestras. Además, ofrece una buena aproximación al estudio morfológico de muchas superficies y partículas. En microscopia óptica la observación se puede realizar por transmisión o reflexión de la luz proyectada sobre la muestra.

A través de un estereoscopio de un Microscopio Axio Lab.A1 que está dotado con un cabezal rotatorio con 5 objetivos de diferente distancia focal que permiten obtener 5, 10, 20, 50 y 100 aumentos y con una mesa desplazable en los ejes X-Y-Z. Permite la observación con luz directa, luz polarizada y en campo oscuro.

Se efectuó una primera inspección detallada de las líneas y áreas marcadas a fin de observar sus características en morfología y aspecto (brillo, color, defectos). Así mismo fue de gran utilidad para medir las dimensiones de la marca realizada para medir su dureza.



Figura 2.10 Microscopio Axio Lab.A1 con objetivos oculares x5, x10, x20, x50 y x100.

Además, se tiene acoplada una cámara AxioCam ERc5s, conectada a un ordenador, que, mediante un programa informático, permite capturar imágenes en color de las zonas de interés. La captura de imágenes posibilitó el estudio dimensional de las marcas creadas con el láser.



Figura 2.11 Cámara AxioCam usada para tomar imágenes de las marcas creadas.

2.3 Caracterización de materiales

2.3.1 Caracterización de fritas y óxidos de metales

La caracterización de las fritas, óxido de cobalto y feldespato es importante ya que son utilizados para elaborar el barniz con el cual se recubre la superficie del sustrato. El estado y la composición química de ambos materiales son los que determinan el color, brillo, y en general la calidad visual de los vidriados resultantes del proceso de revestimiento con láser.

En la Figura 2.12 se puede apreciar el aspecto de las fritas y óxidos de metales utilizados en la elaboración de los diferentes barnices aplicados sobre la superficie esmaltada de los azulejos. Como puede apreciarse en estas imágenes, las fritas y los pigmentos son suministrados en forma de polvos de grano ultra fino, ya que por norma las materias primas para vidriados se suministran con un tamaño de grano medio de 1 a 100 μm [68], a fin de otorgar al barniz una mayor homogeneidad en composición, pero también como condición necesaria para garantizar la rápida fusión del barniz y la adecuada disolución de las partículas en el vidriado líquido.



Figura 2.12 Principales componentes de los barnices. (a) Frita PF-200 (b) Esmalte PR-500 (c) Feldespato (d) Oxido de Cobalto , (e) Oxido de Zinc y (f) Oxido de Titanio

Frita PF-200

La frita es una composición cerámica que se ha fundido, enfriado y granulado. Las fritas forman una parte importante de los lotes utilizados en la combinación de esmaltes y esmaltes cerámicos. El propósito de esta pre-fusión es hacer que cualquier componente soluble o tóxico sea insoluble haciendo que se combinen con Silica y otros óxidos agregados. [49] Sin embargo, no todos los vidrios fundidos y enfriados en agua son fritos, ya que este método de enfriamiento de vidrio muy caliente también se usa ampliamente en la fabricación de vidrio. La frita es transparente y brillante, el propósito de la frita es bajar el punto de fusión de la mezcla, esta frita es de la clase PF-200, su composición e información se muestran en Tabla 2.2

Tabla 2.2 Componentes de la Frita PF-200

COMPONENTES	Porcentaje %
MgO	0.030
Na ₂ O	14.190
K ₂ O	0.050
ZnO	5.020
CaO	4.270
PbO	0.008
SiO	37.410
TiO ₂	0.011
Al ₂ O ₃	0.230
Fe ₂ O ₃	0.017
B ₂ O ₃	31.150

Se realizó una captura con el Microscopio Electrónico de Barrido y se determinaron los componentes de la frita PF-200. Este estudio se hace sobre la mayor fracción de la muestra.

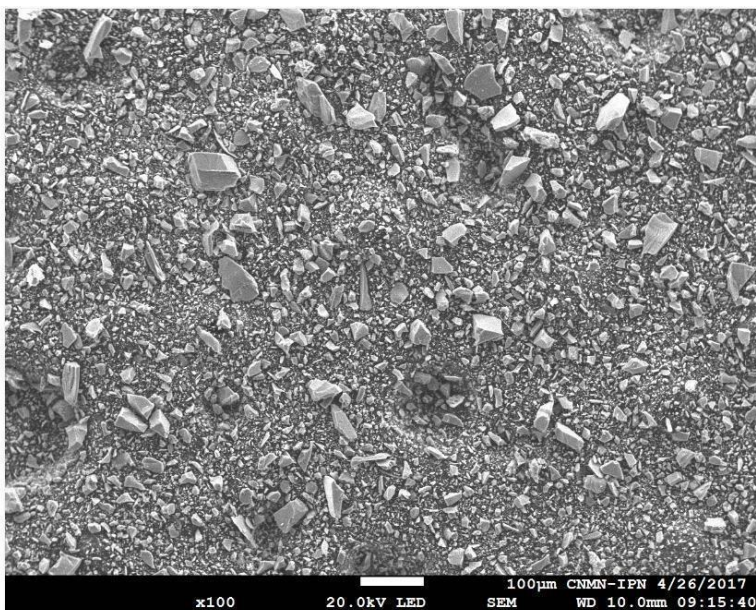


Figura 2.13 Imagen de la morfología de la muestra de frita PF-200 con aumento x100.

En la Figura 2.13 se muestra la zona sobre la que se realiza el análisis de composición. En el siguiente espectrograma de la Figura 2.14 se muestra el análisis de la frita PF-200, en la se muestran los valores de los elementos químicos puros y su porcentaje en la muestra analizada.

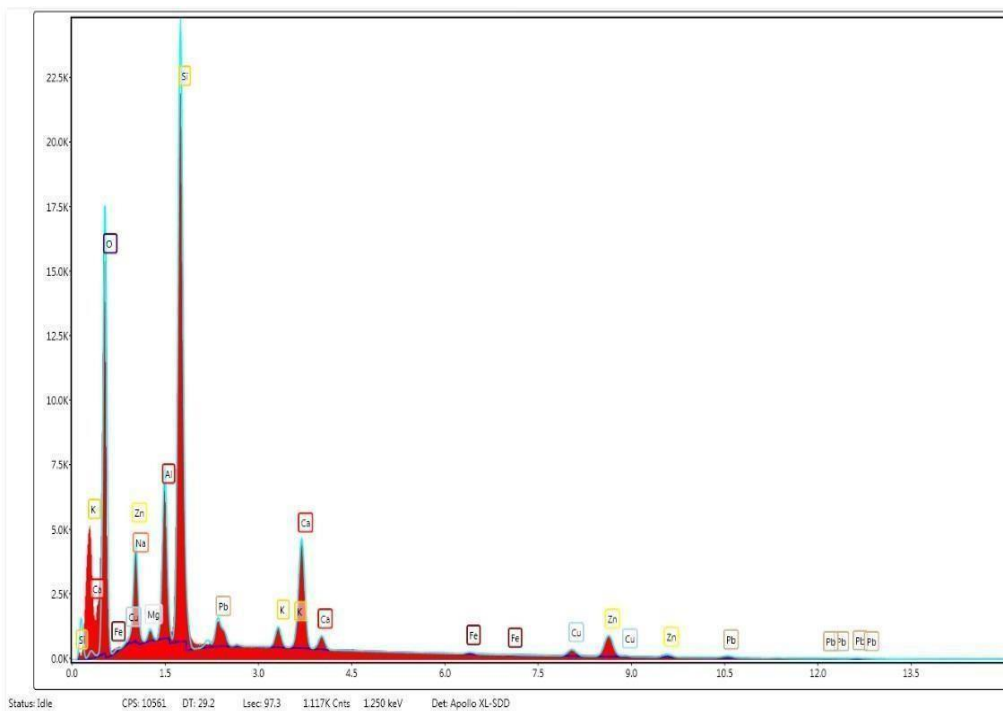


Figura 2.14 Imagen de espectrograma de la frita PF-200.

Tabla 2.3 Componentes de la frita PF-200 mostrados en el espectrograma.

Elemento	Peso %	Atómico %
O	48.67	67.29
Na	0.05	0.04
Mg	0.86	0.78
Al	6.94	5.69
Si	22.59	17.8
Pb	2.57	0.27
K	1.21	0.68
Ca	7.61	4.2
Cu	1.77	0.61
Zn	7.74	2.62

Esmalte PR-500

El esmalte es transparente brillante de baja temperatura de la clase PR-500 su composición e información sobre componentes es la siguiente mayor información puede encontrarse en los anexos:

Tabla 2.4 Componentes del esmalte PR-500

COMPONENTES	Porcentaje %
Al₂O₃	10 - 20
Na₂O	1 - 5
K₂O	0.0 - 0.5
ZnO	1 - 5
CaO	1 - 5
SrO	1.0 - 1.5
BaO	1 - 5
SiO	40 - 80
B₂O₃	20 - 40

Se realizó un estudio con el Microscopio Electrónico de Barrido y se determinaron los componentes esmalte PR-500. Este estudio se hace sobre la mayor fracción de la muestra que se muestra en la Figura 2.15.

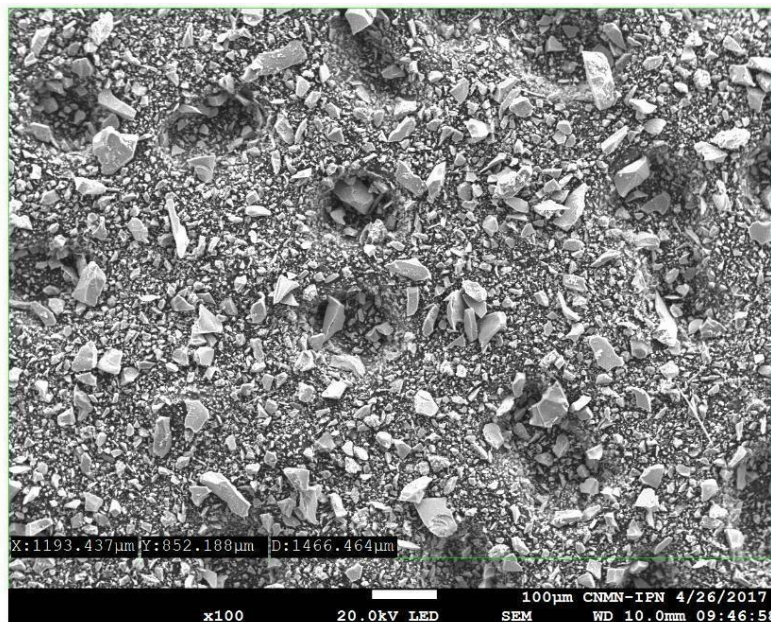


Figura 2.15 Imagen de la morfología de la muestra del esmalte PR-500 con aumento x100

En la Figura 2.15 se muestra la zona sobre la que se realiza el análisis de composición. En el siguiente espectrograma de la Figura 2.16 se muestra el análisis del esmalte PR-500, en la Tabla 2.5 se muestran los valores de los elementos químicos puros y su porcentaje en la muestra analizada

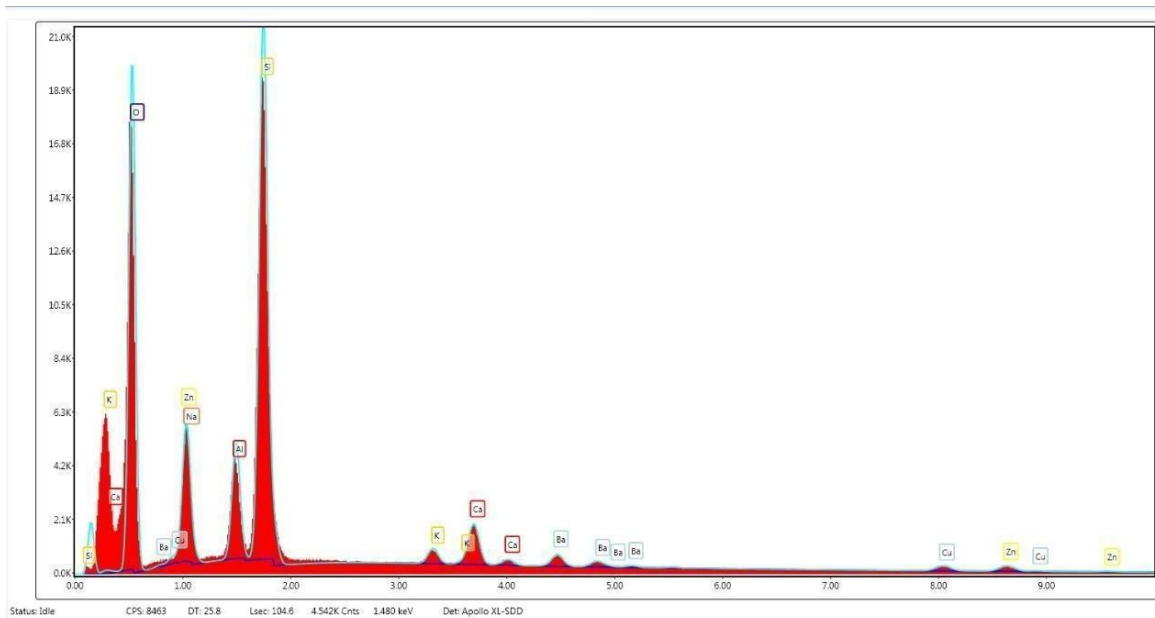


Figura 2.16 Imagen de espectrograma del esmalte PR-500.

Tabla 2.5 Componentes del esmalte PR-500 mostrados en el espectrograma.

Elemento	Peso %	Atómico %
O	56.35	72.22
Na	1.53	1.36
Al	5.53	4.2
Si	24.86	18.15
K	1.03	0.54
Ca	3.41	1.74
Ba	3.23	0.48
Cu	1.73	0.56
Zn	2.34	0.73

Óxido de Cobalto

Como pigmento se utilizó óxido de cobalto para tener una marca de color azul oscuro, el color cambia dependiendo de la proporción que se agregue a la mezcla. A mayor concentración el color es más oscuro también se opta por este óxido de cobalto para aprovechar la propiedad de adherencia.

Óxido de Zinc

El Óxido de Zinc afecta el punto de fusión y las propiedades ópticas de los barnices, esmaltes, y formulaciones cerámicas. Su alta capacidad calorífica, conductividad térmica y la temperatura de estabilidad del Óxido de Zinc unido a coeficientes de expansión comparablemente bajos son propiedades deseadas en la producción de cerámicas.

El óxido de Zinc con una expansión baja, el flujo secundario mejora la elasticidad de los barnices al reducir el cambio de viscosidad como función de la temperatura y ayuda a prevenir el cuarteo. El zinc en cantidades pequeñas mejora el desarrollo de superficies lustrosas y brillantes. Sin embargo, de cantidades moderadas a altas, produce superficies mate y cristalinas [69].

Dióxido de Titanio

Cuando se deposita como una película delgada, su índice de refracción y color lo convierten en un excelente revestimiento óptico reflectante para espejos dieléctricos, también se utiliza para generar películas finas decorativas.

Algunos grados de pigmentos a base de titanio modificado, se usan en pinturas brillantes, plásticos, acabados y cosméticos, son pigmentos artificiales cuyas partículas tienen dos o más capas de óxidos, a menudo dióxido de titanio, óxido de hierro o alúmina, para que tengan brillo.

Además de estos efectos, es posible un cambio de color limitado en ciertas formulaciones dependiendo de cómo y con qué ángulo se ilumina el producto terminado y el espesor de la capa de óxido en la partícula de pigmento; uno o más colores aparecen por reflexión, mientras que los otros tonos aparecen debido a la interferencia de las capas transparentes de dióxido de titanio.

2.3.2 Propiedades del sustrato metálico

Se seleccionaron placas de Titanio aleación Ti-6Al-4V de 50mm x 25mm de longitud y un espesor de 0,6 mm, generalmente se usa en una amplia gama de aplicaciones donde la baja densidad y la resistencia a la corrosión son esenciales, como la industria aeroespacial y aplicaciones biomecánicas como implantes y prótesis. La composición química de la aleación de Titanio Ti-6Al-4V se presenta en la Tabla 2.6.

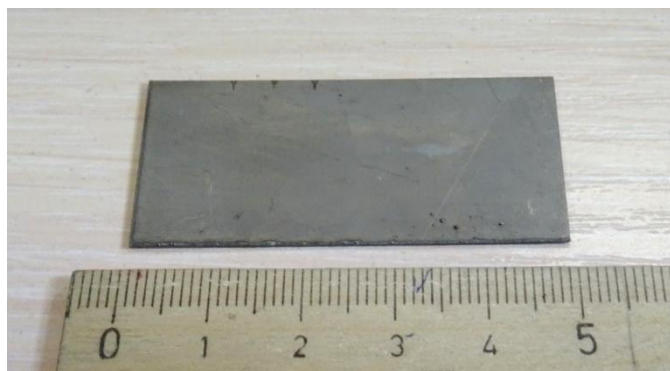


Figura 2.17 Placa de Titanio aleación Ti-6Al-4V.

Tabla 2.6 Composición química del Titanio Grado 5 (aleación Ti-6Al-4V)

Elemento	Ti	Al	V	C	O	N	H	Fe
Peso	90%	6%	4%	< 0.1%	< 0.2 %	< 0.05%	< 0.0125%	< 0.3%

La aleación Ti-6Al-4V también llamada a veces TC4, es una aleación de titanio alfa-beta con una alta relación resistencia/peso y una excelente resistencia a la corrosión.

Es una de las aleaciones de titanio más utilizadas y se aplica en una amplia gama de aplicaciones en las que son necesarias una baja densidad y una excelente resistencia a la corrosión, como la industria aeroespacial y las aplicaciones biomecánicas (implantes y prótesis).

CAPÍTULO III

MÉTODO EXPERIMENTAL

3.1 Elaboración del barniz vitrocerámico para recubrimiento

Para que los recubrimientos resultantes del proceso de esmaltado sean de un color y calidad aceptable, el barniz debe cumplir unas condiciones básicas, tales como ser homogéneo en su composición, tener viscosidad y adherencia adecuadas para evitar problemas de cobertura. Los barnices utilizados para el proceso de esmaltado de los azulejos mediante revestimiento láser, fueron elaborados con las fritas y óxidos de metales, presentados en la Figura 2.12

3.1.1 Composición del barniz para experimentación.

Como se observa en la Tabla 3.1 los esmaltes se realizan con una proporción de entre 40% - 50% de frita PF-200 con el propósito de tener mayor fundente, 10%-30% de esmalte PR-500 para tener la capa de vidriado, 10% - 20% de feldespato para aumentar la consistencia del esmalte cerámico, menos de 10% de Oxido de cobalto para dar color.

Tabla 3.1 Composición de las tres propuestas para el barniz.

MATERIALES	ESMALTES		
	1	2	3
Frita	50%	50%	40%
Esmalte	30%	30%	10%
Feldespato	10%	10%	20%
Oxido de Cobalto	5%	10%	5%
Oxido de Zinc	3%	-	20%
Oxido de Titanio	2%	-	5%

El primer paso para crear el barniz consiste en pesar las cantidades de materiales, para ello se utilizó una balanza analítica “HR-250AZ” para pesar la cantidad exacta de cada material en las mezclas, esta balanza tiene una estabilización de dos segundos y calibración automática.



Figura 3.1 Balanza Analítica Compacta modelo HR-250AZ.

3.1.2 Aplicación del barniz al sustrato metálico

Después de pesar los materiales se colocaron en un recipiente de porcelana donde son molturados hasta obtener una pasta sólida de color homogéneo, El siguiente paso es agregar agua y mezclar hasta formar una pasta. La aplicación del esmalte puede ser por medio de pincel, baño de inmersión, o aspersión con algún tipo de pistola spray, en este caso se utilizó pincel para aplicar el esmalte sobre el metal.

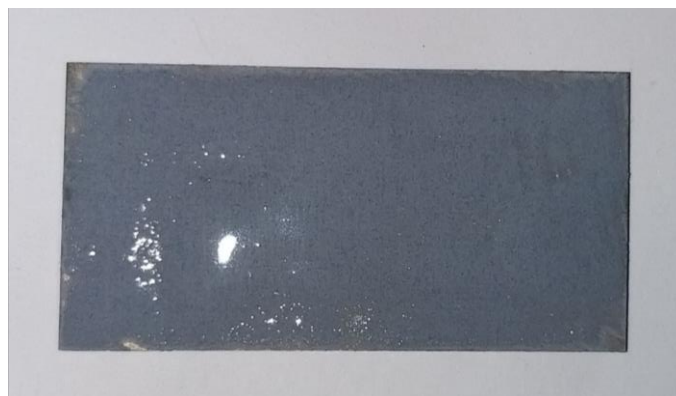


Figura 3.2 Placa de titanio cubierta con esmalte.

Se usó un recipiente de plástico para mezclar 200 mg de esmalte con 100 μ L de agua y se mezcló hasta obtener una mezcla homogénea. Posteriormente se aplica el barniz con un pincel cubriendo la superficie del metal y se secó al aire libre durante 30 minutos.

La cantidad de agua propuesta fue de 100 μ L ya que, si se agregaba más cantidad de agua, la mezcla no se mantenía de manera uniforme sobre la superficie de la muestra, como se muestra en la Figura 3.3.

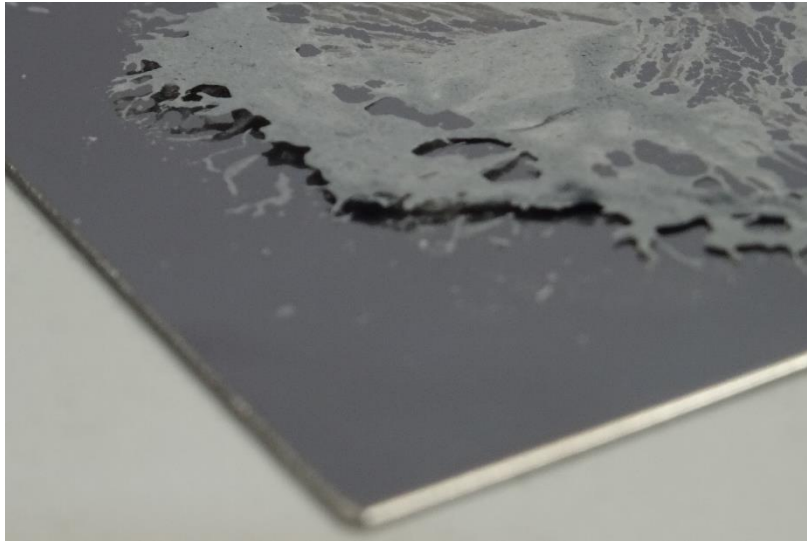


Figura 3.3 Muestra de esmalte al agregar demasiada agua.

La mojabilidad del sustrato es una propiedad importante que se debe tomar en cuenta, ya que, si no se tiene una superficie hidrofílica, es decir que el sustrato mantenga los líquidos en su superficie, el esmalte se puede despegar fácilmente del sustrato cuando este seco.

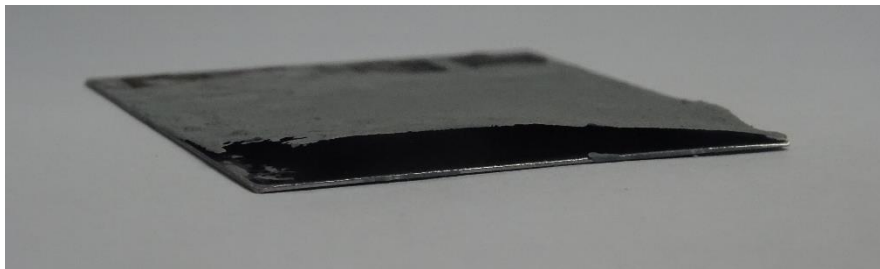


Figura 3.4 Muestra de superficie sin propiedades necesarias de mojabilidad.

3.2 Proceso de radiación del esmalte vitrocerámico.

3.2.1 Potencia Promedio

Se usó un sensor de densidad de potencia láser para conocer la potencia de salida del láser real y compararla con la potencia teórica que se establece en el ordenador. El sensor es un medidor de energía, en el que se incide el haz láser.



Figura 3.5 Medidor de Energía de haz láser, (izq.) Indicador de Potencia y (der.) Sensor de radiación

El proceso de medición de energía es un proceso sencillo, pero se debe realizar correctamente para evitar daños de los equipos.

Primero se debe aumentar el tamaño del área de radiación del láser, esto se obtiene alejando la muestra del lente del láser, debido a que la muestra no se puede alejar se opta por alejar el láser moviéndolo con la botonera mostrada en la Figura 3.6.

El haz debe aumentar de tamaño hasta que ocupe el área circular del sensor de energía, como el que se muestra en la Figura 3.5, después de ello establecer los parámetros en la interfaz de control.

Se hicieron múltiples mediciones cambiando el porcentaje de potencia de 0% a 100% aumentando en 5% cada medición, se realizó una gráfica comparando la potencia teórica y la potencia promedio medida, la cual nos mostró que, aunque la potencia es menor a la teórica, la potencia promedio medida mantiene una linealidad igual a la teórica.

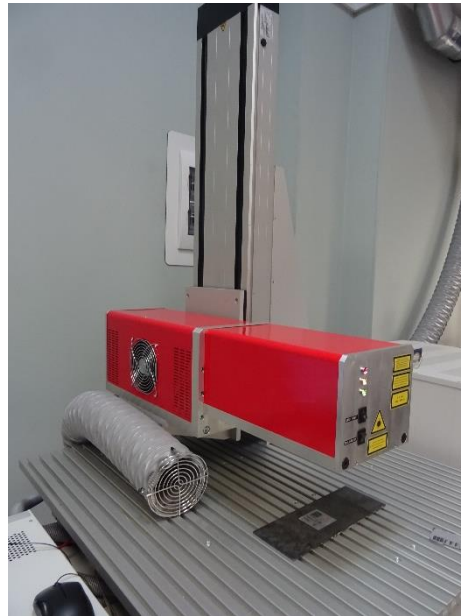


Figura 3.6 Elemento de control de movimientos verticales.

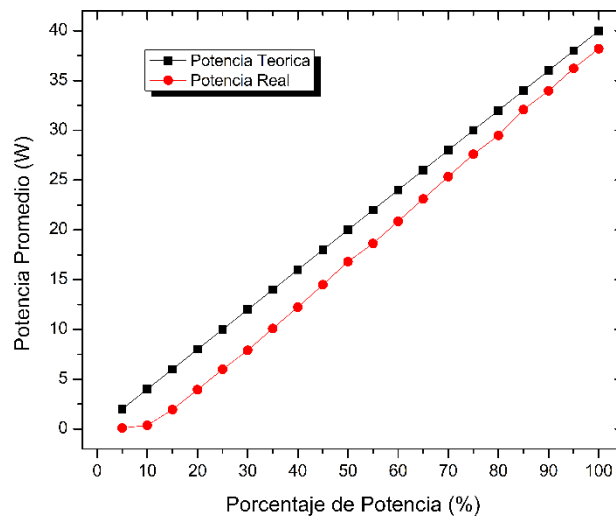


Figura 3.7 Potencia real contra potencia teórica.

3.2.2 Cristalización del esmalte cerámico vítreo

Existen tres vías principales para producir cerámico vítreos, Tratamiento térmico del vidrio sólido (desvitrificación controlada), enfriamiento controlado de un vidrio fundido, conocido como método petrúrgico y sinterización y cristalización de esmaltes vítreos [70].

El esmalte vítreo densifica a temperaturas relativamente bajas a través de un mecanismo de flujo viscoso; después se produce la cristalización mediante los tratamientos térmicos a temperatura y duración controlados para obtener la microestructura idónea. A veces, los dos fenómenos de densificación y cristalización se pueden dar en una sola etapa. El experimento busca sinterizar y cristalizar el esmalte usando la radiación de un láser de CO₂ de onda pulsada.

Se inicio con las primeras pruebas donde se usa un porcentaje de potencia de 4% a 7% un tiempo de pulso (τ) de 100 ns una frecuencia (f) de 3, 4 y 5 Khz y se considera un punto de radiación de 35 μm de diámetro, velocidad de escaneo de 1 a 15 mm/s y 8 líneas por mm. La densidad de potencia puede ser calculada con los parámetros seleccionados mediante la fórmula:

$$q = \frac{P_p}{f * S * \tau} \quad \text{Ecuación 8}$$

donde:

$q, (W/m^2)$	Densidad de potencia
$P_p, (W)$	Potencia Promedio
$f, (kHz)$	Frecuencia
$S, (m^2)$	Área irradiada
$\tau, (s)$	Tiempo de pulso

Es importante mencionar la forma en que el láser irradia una superficie, al trabajar con un láser de onda pulsada se puede calcular el traslape de los pulsos en la superficie tomando en cuenta la velocidad de escaneo y las líneas por milímetro, además el diámetro del área de radiación. La Figura 3.8 muestra el esquema representativo de los pulsos generados según la velocidad de escaneo y las líneas por milímetro.

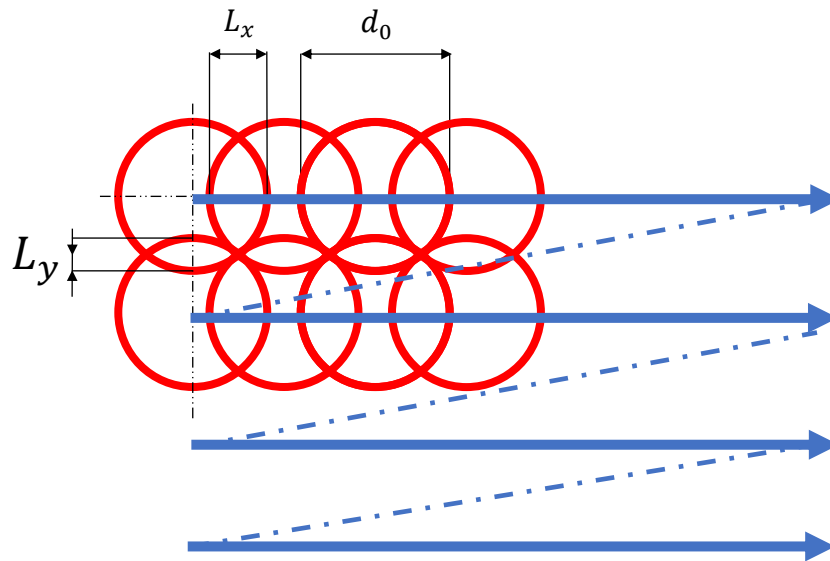


Figura 3.8 Esquema del principio de escaneo de un láser de onda pulsada

L_x representa el traslape entre pulsos en el eje horizontal, el traslape se puede calcular con la siguiente ecuación:

$$L_x = \left(1 - \frac{V_{scan}}{f \cdot d_0}\right) \cdot 100\% \quad \text{Ecuación 9}$$

donde:

V_{scan} Velocidad de escaneo
 d_0 Diámetro del área irradiada

L_y representa el traslape entre pulsos en el eje vertical, el traslape se puede calcular con la ecuación 10.

$$L_y = \left(1 - \frac{1}{N \cdot d_0}\right) \cdot 100\% \quad \text{Ecuación 10}$$

donde:
 N Numero de líneas por milímetro

Se hicieron múltiples pruebas usando los 3 esmaltes propuestos sin embargo solo uno fue seleccionado para presentar en esta tesis ya que este mostraba un color azul más definido que en las otras muestras y además fue el esmalte que mostraba más homogeneidad en el recubrimiento. Por estas razones el esmalte numero 1 fue seleccionado para realizar las pruebas de dureza y los estudios con el microscopio electrónico de barrido.



Figura 3.9 Pruebas realizadas en el esmalte 1, 2 y 3 (izquierda a derecha)

Las primeras pruebas que se realizaron fueron con un porcentaje de potencia de 4% a velocidades de escaneo de 1 a 15 mm/s y a una frecuencia de 3 a 5 KHz. Se tuvo como resultado solo el calentamiento de la cerámica y cambio de color de su superficie a un tono oscuro, lo que indica que la cerámica no alcanzó la temperatura de fusión solo en el área donde se usó una frecuencia menor y menor velocidad de radiación. Estos resultados se muestran en la Figura 3.10

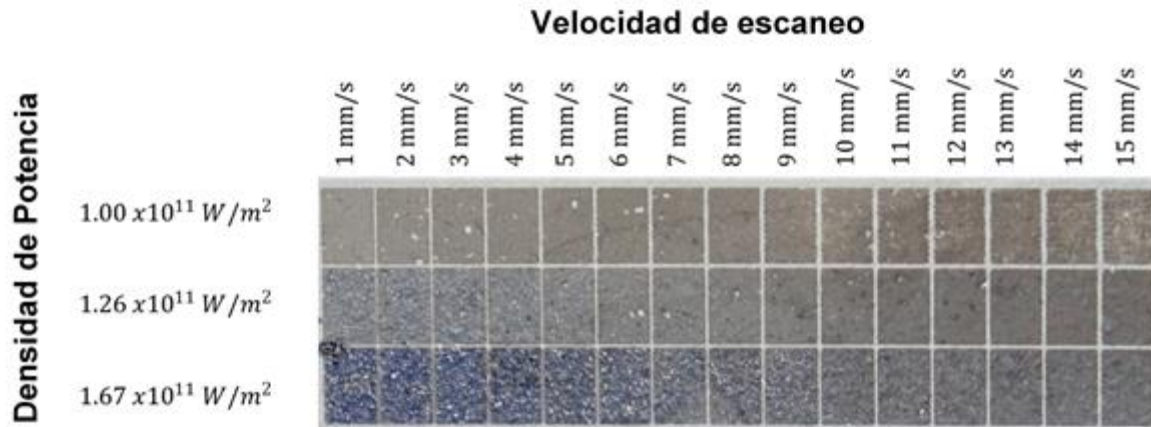


Figura 3.10 Muestra donde la densidad de radiación no alcanza a fundir el esmalte.

Cabe mencionar que el tiempo de radiación depende de la velocidad de escaneo y el número de líneas por milímetro realizados en el área de tratamiento. Cada muestra se realiza en un área de 2 x 3 mm, en este experimento se eligió realizar 8 líneas por milímetro, es decir se realizan 24 líneas de 2 mm de largo de forma continua para conseguir un área rectangular y así generar una capa de vitrocerámica uniforme.

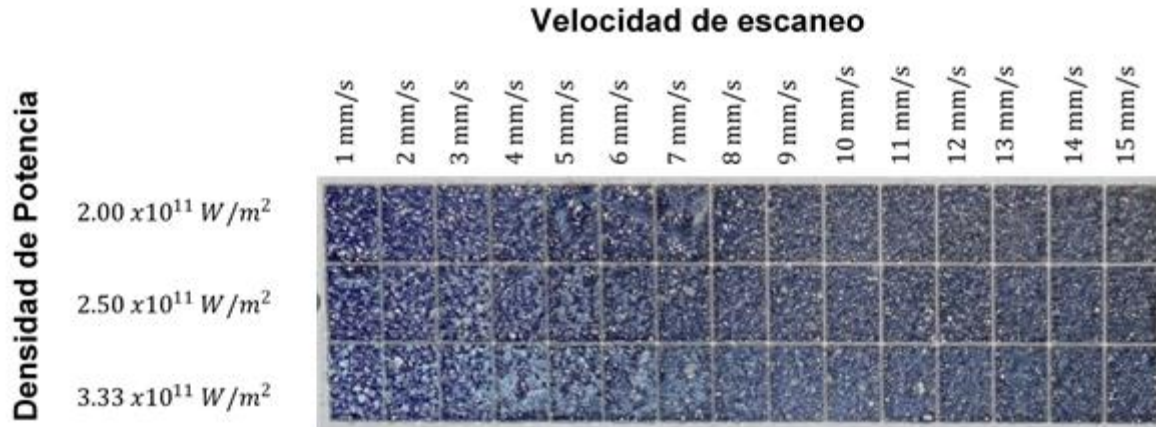


Figura 3.11 Segunda muestra donde la densidad de radiación logra la vitrificación del esmalte.

En la Figura 3.11 se usó 5% de la potencia máxima del láser de CO₂ y se usaron los mismos valores de frecuencia, velocidad de escaneo y líneas por milímetro. Lo mismo ocurre en la tercera muestra (Figura 3.12) solo que la potencia sube a 6% manteniendo los otros parámetros estáticos. Los resultados del tercer experimento se muestran en la (Figura 3.12) donde se comienza a notar que la fundición del vidrio es más uniforme y hay menos partes sin tratamiento, es decir orificios.

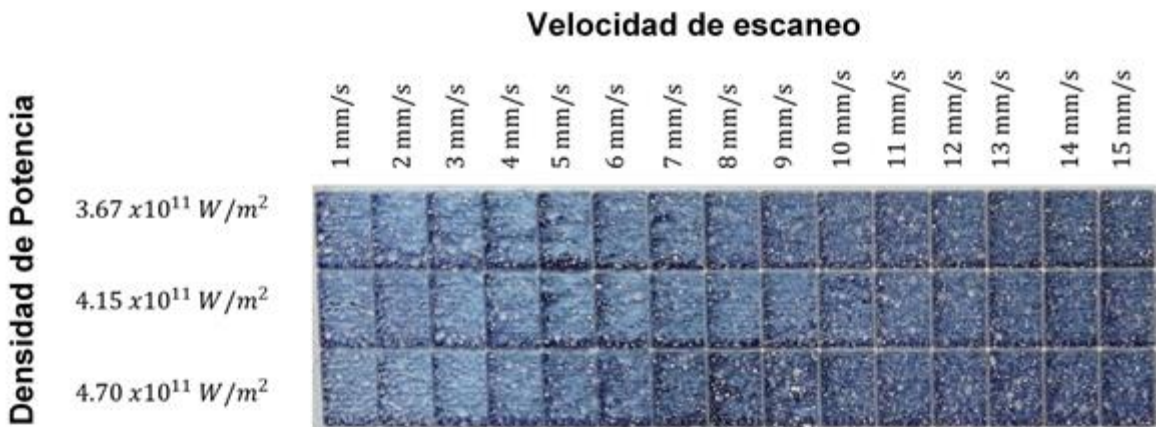


Figura 3.12 Tercer muestra donde se nota que la fundición del esmalte es más uniforme.

En la Figura 3.13 se observa la cuarta muestra, donde a partir de los 5 mm/s comienzan a observarse zonas donde la cerámica se aglutina en diferentes puntos y por lo tanto provoca que algunas partes de la superficie metálica quede sin recubrimiento.

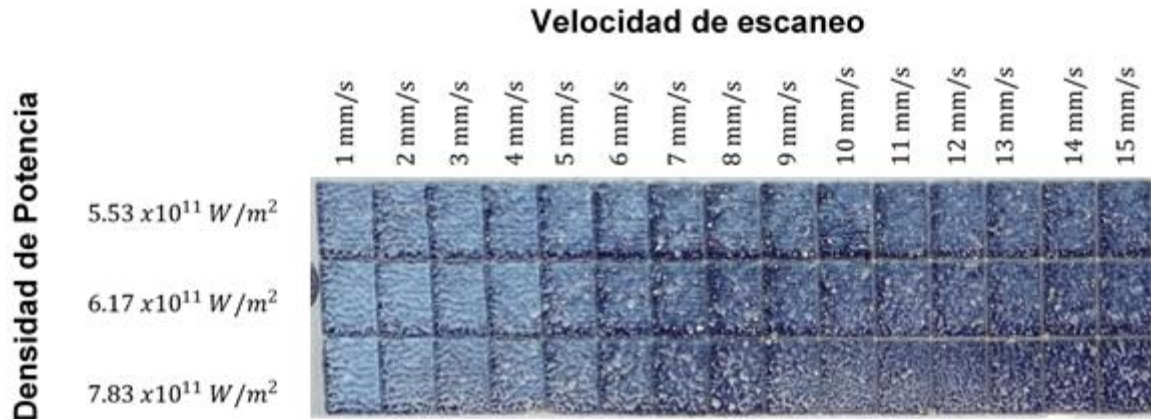


Figura 3.13 Cuarta muestra donde se nota que al usar más potencia y más velocidad provoca orificios en las películas delgadas.

En la Tabla 3. 2 se encuentran los parámetros establecidos para realizar las pruebas de vitrificación del esmalte, en ellos se incluye la potencia en % del láser, la frecuencia de los pulsos y la velocidad de escaneo

Tabla 3. 2 Parámetros seleccionados para la realización de las muestras.

Potencia De laser (%)	Frecuencia (kHz)	Velocidad de escaneo (mm/s)	Observaciones
4	3 – 5	1 - 15	La mayoría de los recubrimientos no se alcanzan a derretir
5	3 – 5	1 - 15	Comienza a derretirse el esmalte, pero hay partes del recubrimiento sin fundir.
6	3 – 5	1 - 15	El esmalte se comienza a fundir y adherir al metal.
7	3 – 5	1 - 15	A velocidades menores a 5 mm/s el recubrimiento se adhiere y se funde de forma homogénea

En la Figura 3.14 se muestra la gráfica general donde se unen las gráficas realizadas de densidad de potencia contra velocidad de escaneo, en esta figura se muestra el resultado de la interacción del láser con el esmalte vitrocerámico y es posible observar los diferentes revestimientos creados con los parámetros establecidos.

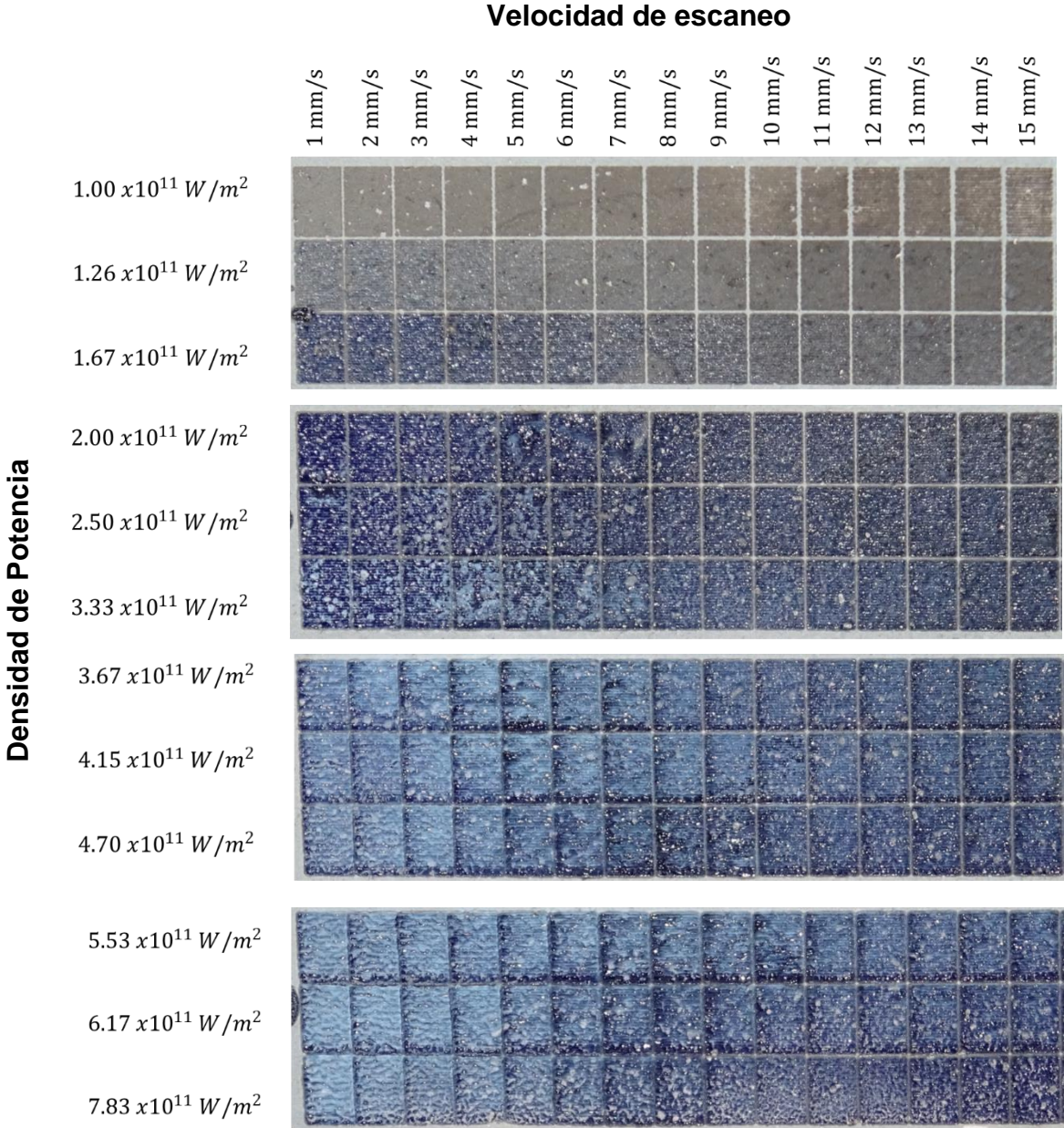


Figura 3.14 Grafica final de Densidad de potencia contra Velocidad

Se puede observar que a una densidad de potencia $1 \times 10^{11} \text{ W/m}^2$ el esmalte solo se quema, pero no alcanza el punto de fusión. El esmalte toma un color azul fuerte y homogéneo a la densidad $2 \times 10^{11} \text{ W/m}^2$ sin embargo se notan partes del revestimiento que no son fundidas esto se debe a que la densidad de potencia no es suficiente para fundir todos los componentes de la mezcla, después de la densidad de $4 \times 10^{11} \text{ W/m}^2$ el color empieza a ser más claro y empiezan a notarse partes sin esmalte.

Al sobrepasar una densidad de potencia de $5 \times 10^{11} \text{ W/m}^2$ a velocidades de 1 mm/s se nota que la mezcla se funde formando una capa semitransparente con un tono azul claro, usando las mismas densidades de potencia a velocidades más altas.

Los 3 esmaltes creados fueron tratados con las mismas densidades de potencia y velocidades, en este trabajo se reportan los resultados del trabajo con el esmalte número 1 ya que los resultados de su composición parecieron más interesantes ya que mostraba colores más llamativos y recubrimientos más homogéneos en comparación con los demás esmaltes.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Proceso de análisis de la morfología del cerámico vitreo

Al analizar los resultados de los experimentos de vitrificación de los esmaltes se puede determinar que la velocidad de escaneo es uno de los parámetros más importantes a considerar cuando se realiza un revestimiento vitrocerámico con la mezcla propuesta.

Se puede decir que a menores velocidades de escaneo mejores revestimientos pueden ser creados, sin embargo, el uso de velocidades cortas combinadas con revestimientos de áreas más grandes prolonga el tiempo de creación de los mismos.

Para ello se propone aumentar el área de interacción del haz laser a 2 mm de diámetro, esto se logra alejando el lente de la muestra mediante el eje que realiza movimientos verticales hasta obtener el diámetro deseado.

Aumentar el área de radiación implica modificar la frecuencia de los pulsos y la potencia promedio y aunque la velocidad de escaneo se debe reducir hasta 0.01 mm/s para obtener buenos resultados el tiempo de interacción final es menor debido a que abarca áreas más grandes.

La frecuencia establecida fue de 500 Hz y la potencia es de 20 y 35 W lo que da como resultado una densidad de potencia de $1.27 \times 10^{11} \text{ W/m}^2$ y $2.22 \times 10^{11} \text{ W/m}^2$, estas densidades de potencia y una velocidad de escaneo de 0.01 mm/s, 0.05 mm/s y 0.1 mm/s nos permitió fundir el esmalte y lograr que se adhiriera al sustrato de metal.

Tabla 4.1 Parámetros usados para la prueba de revestimiento con haz de 2 mm de diámetro

Recubrimiento	Densidad de potencia (W/m ²)	Frecuencia (Hz)	Velocidad de escaneo (mm/s)
1	1.27×10^{11}	500	0.01, 0.05, 0.10

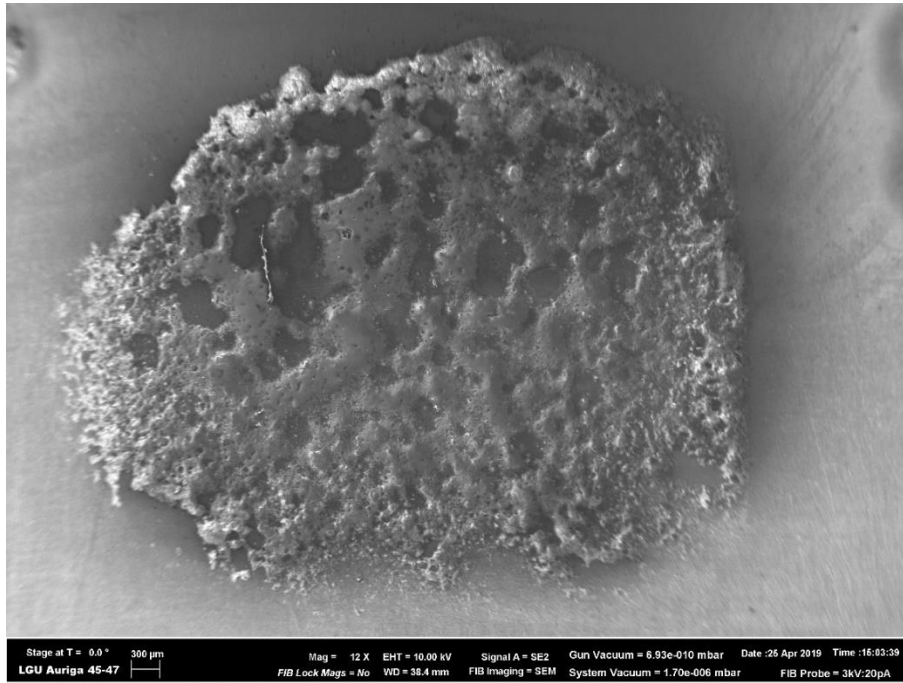


Figura 4.2 Imagen de morfología del esmalte vitrocerámico (Recubrimiento 1, Velocidad de escaneo de 0.01 mm/s)

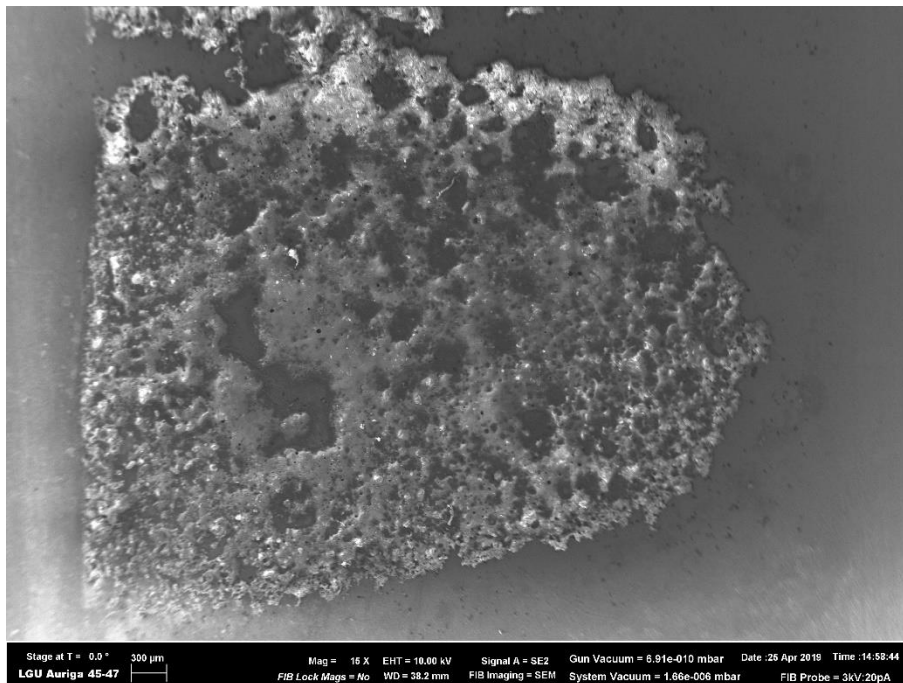


Figura 4.1 Imagen de morfología del esmalte vitrocerámico (Recubrimiento 1, Velocidad de escaneo de 0.05 mm/s)

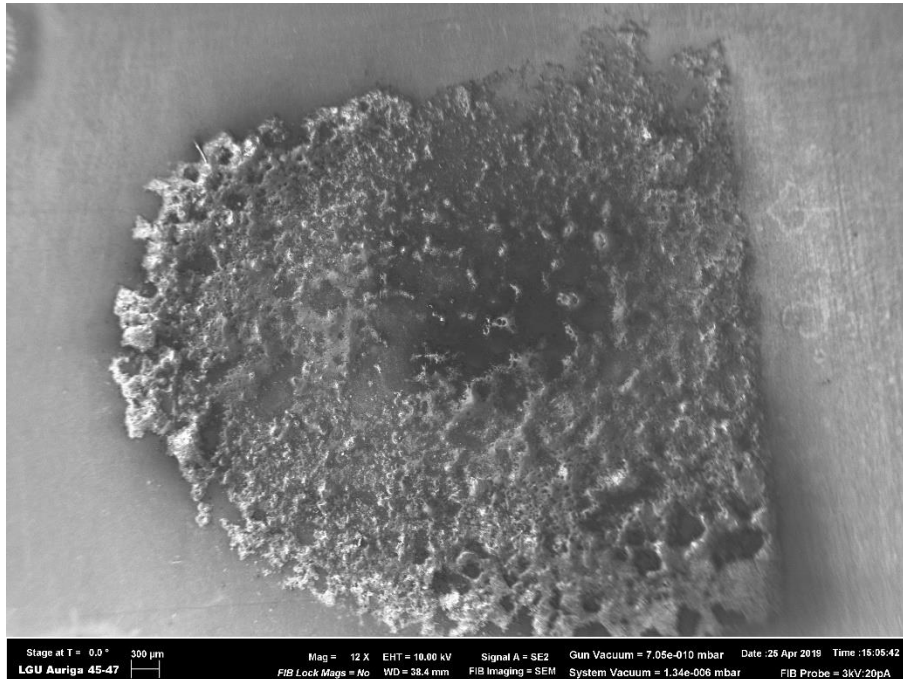


Figura 4.3 Imagen de morfología del esmalte vitrocerámico (Recubrimiento 1, Velocidad de escaneo de 0.1 mm/s)

En los resultados del “Recubrimiento 1” se puede observar que el esmalte se funde y se adhiere al metal, En la Figura 4.1 se observa que el uso de un escaneo lento se logra fundir el esmalte, de la misma forma en la Figura 4.2 se puede observar que el esmalte se funde y se adhiere al metal . Sin embargo, si observamos la Figura 4.3 en el centro de la muestra hay partes que se aglutina el material y provoca partes sin capa de revestimientos.

Tabla 4.2 Parámetros usados para la prueba de revestimiento 2 con haz de 2 mm de diámetro.

Recubrimiento	Densidad de potencia (W/m ²)	Frecuencia (Hz)	Velocidad de escaneo (mm/s)
2	2.2×10^{11}	500	0.01, 0.05, 0.10

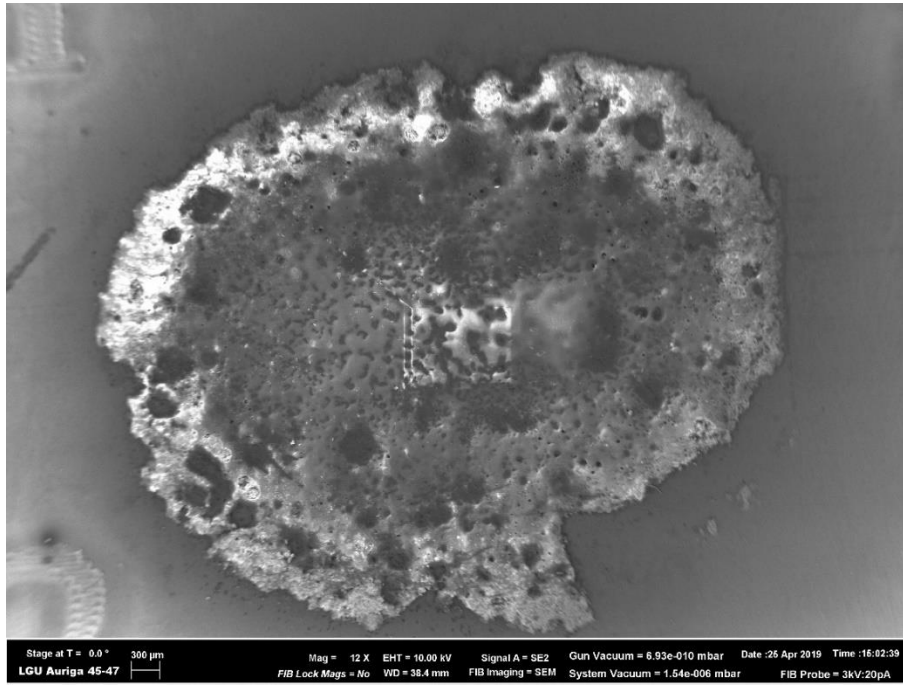


Figura 4.5 Imagen de morfología del esmalte vitrocerámico (Recubrimiento 2, Velocidad de escaneo de 0.01 mm/s)

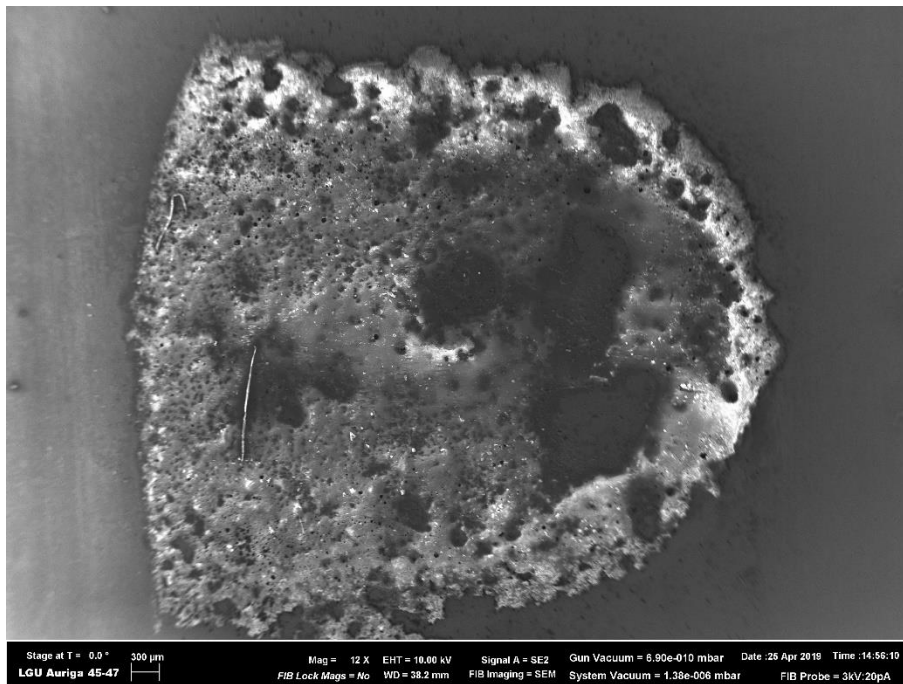


Figura 4.4 Imagen de morfología del esmalte vitrocerámico (Recubrimiento 2, Velocidad de escaneo de 0.05 mm/s)

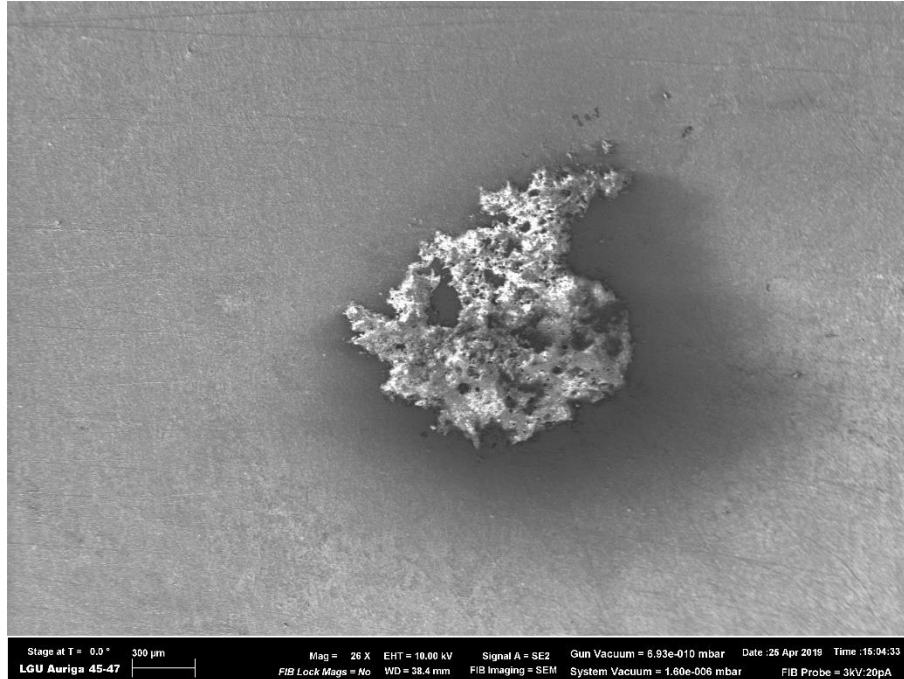


Figura 4.6 Imagen de morfología del esmalte vitrocerámico (Recubrimiento 2, Velocidad de escaneo de 0.1 mm/s)

En los resultados del “Recubrimiento 2” se puede observar que el esmalte se funde y se adhiere al metal, En la Figura 4.5 se observa que el uso de un escaneo lento se logra fundir el esmalte, de la misma forma en la Figura 4.4 se puede observar que el esmalte se funde y se adhiere al metal. Sin embargo, si observamos la Figura 4.6 en el centro de la muestra hay partes que se aglutina el material y en los alrededores no alcanza fundir el metal por lo que al limpiarlo esta capa se cae.

Al analizar la morfología de los revestimientos creados con un área de radiación mayor, se nota que el usar velocidades más cortas de escaneo da como resultado revestimientos más homogéneos y con adherencia al sustrato.

4.2 Medición de la dureza

En las pruebas realizadas de indentación se usó un nanopenetrador en forma de una pirámide con 4 lados. La cual se le conoce como penetrador de Vickers. Usando el instrumento de Dureza Vickers y una masa de 500 gramos se hicieron 5 marcas a lo largo de los revestimientos que mostraron mayor homogeneidad.



Figura 4.7 Instrumento de Indentacion Vickers



Figura 4.8 Masa usada en la prueba de dureza

Después de realizar las marcas se usó un microscopio óptico y se tomaron fotografías de las marcas para medir la longitud de sus diagonales usando el aumento óptico x50.

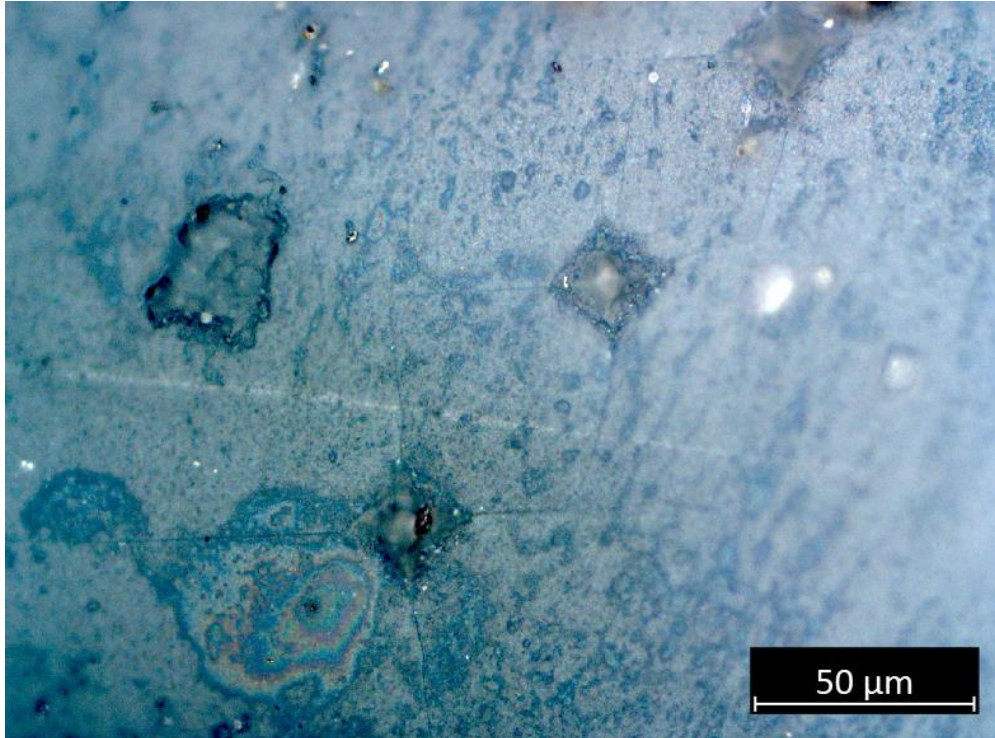


Figura 4.9 Fotografía microscópica de la marca realizada por el indentador.

Se midieron las diagonales de las marcas realizadas y se calculó la dureza del revestimiento cerámico mediante el uso la ecuación 11:

$$HV = \frac{0.189 * F}{d^2 * 10^6} \quad \text{Ecuación 11}$$

donde

d es el promedio de las diagonales en micrómetros
 F es la fuerza aplicada sobre la pirámide penetradora en Newtons

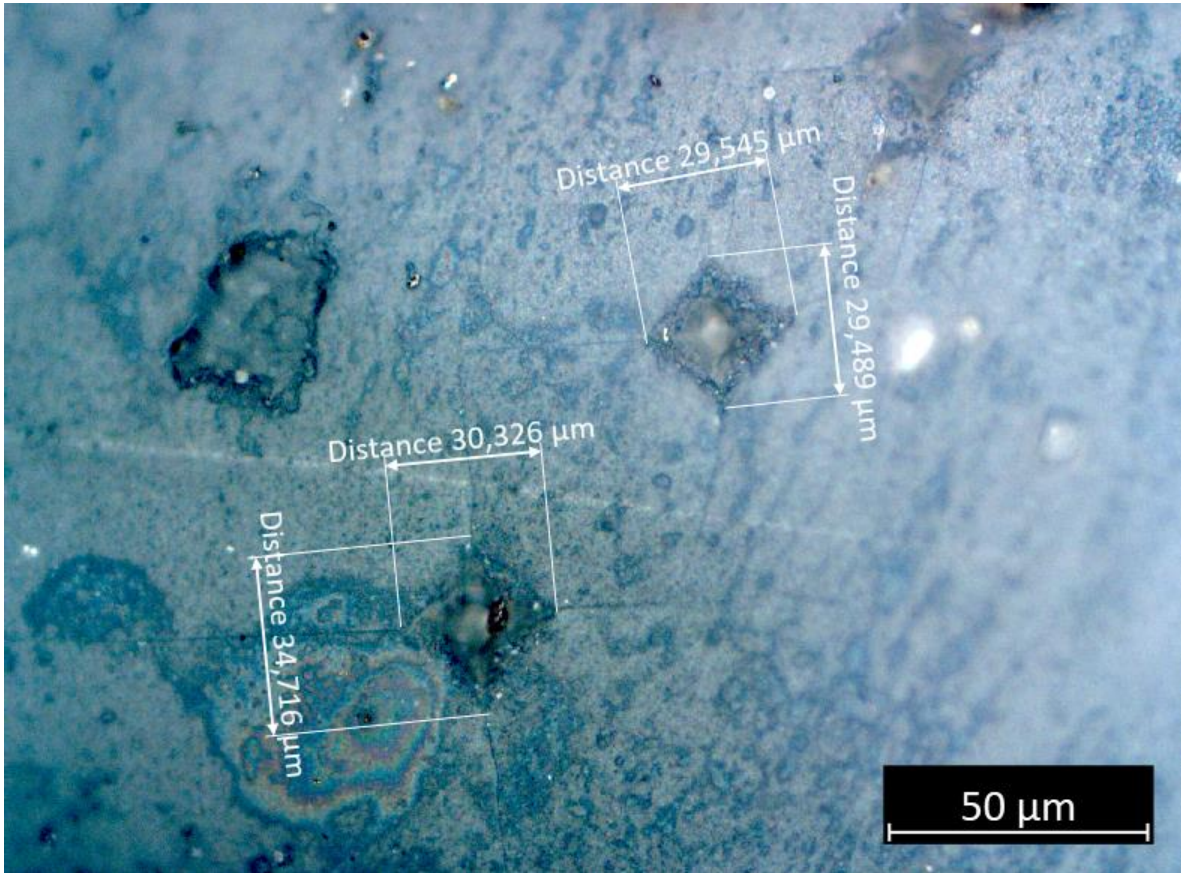


Figura 4.10 Medición de las marcas realizadas por la pirámide penetradora

El promedio de las diagonales es de $32.35 \mu\text{m}$ para el revestimiento 1 (Figura 4.1) y $30.94 \mu\text{m}$ para el revestimiento 2 (Figura 4.4) por lo que la dureza es igual a:

$$HV1 = \frac{0.189 * 4.9 \text{ N}}{32.35 \mu\text{m}^2 * 10^6} = 884HV$$

$$HV2 = \frac{1.8544 * 4.9 \text{ N}}{30.94 \mu\text{m}^2 * 10^6} = 967HV$$

Analizando el valor de la micro dureza se determina que el revestimiento que fue tratado con una densidad de potencia de $1.27 \times 10^{11} \text{ W/m}^2$ tiene un valor de dureza menor que el revestimiento tratado con una densidad de $2.22 \times 10^{11} \text{ W/m}^2$.

CONCLUSIONES

Se planteó una técnica útil y sencilla para crear un recubrimiento vitrocerámico sobre un sustrato metálico, con ayuda de un láser de CO₂ de onda pulsada y se realizaron estudios de microdureza de los recubrimientos resultantes.

Se encontraron las condiciones necesarias para realizar los recubrimientos a base de mezcla de vidrio y cerámicos sobre un material metálico, usando diferentes proporciones de materiales en la mezcla de los componentes del esmalte

Se observó la importancia del fenómeno de mojabilidad en la interface de la cerámica líquida y la superficie, ya que es la que determina la homogeneidad del revestimiento vitrocerámico.

Se encontraron las combinaciones de parámetros de densidad de radiación láser y velocidad de escaneo óptimos para la formación de recubrimientos.

Con la técnica desarrollada se logró reducir el tiempo habitual de los métodos convencionales debido a la ventaja que proporciona la radiación láser de elevar la temperatura de los materiales en poco tiempo, esto se traduce en reducción de tiempo de manufactura y por lo tanto reducción de costos. Además, durante el desarrollo de esta metodología se observó que la radiación del láser es puntual y las superficies cercanas no son modificadas en lo absoluto lo que proporciona ventajas sobre las técnicas convencionales.

TRABAJOS FUTUROS

- Utilizar técnica de serigrafía para tener un mejor control del espesor de las capas.
- Estudio de la adherencia de los revestimientos creados.
- Realizar la simulación de un modelo numérico que incluya las diferentes fases de estado sólido-líquido y líquido- sólido (vitrificación).
- Desarrollar una técnica de manufactura aditiva (capa por capa) utilizando la mezcla propuesta.

Bibliografía

- [1] F. Shi, *Ceramic Coatings – Applications in Engineering*, Tianjin University, China: InTech, 2012.
- [2] A. Carradó, H. Pelletier y T. Roland, *Biomedical Engineering - From Theory to Applications*, R. Fazel-Rezai, Ed., Francia: InTech, 2011.
- [3] M. Curcio, A. D. Stefanis, A. D. Bonis, R. Teghil y J. V. Rau, «Pulsed laser deposited bioactive RKKP-Mn glass-ceramic coatings on titanium,» *Surface and Coatings Technology*, vol. 357, pp. 122-128, 2019.
- [4] G. Voicu, D. Miu, I. Dogaru, S. I. Jinga y C. Busuioc, «Vitroceramic interface deposited on titanium substrate by pulsed laser deposition method,» *International Journal of Pharmaceutics*, vol. 510, pp. 449-456, 2016.
- [5] M. Weizman, H. Rhein, J. Dore, S. Gall, C. Klimm, G. Andrä, C. Schultz, F. Fink, B. Rau y R. Schlatmann, «Efficiency and stability enhancement of laser-crystallized polycrystalline silicon thin-film solar cells by laser firing of the absorber contacts,» *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 120, pp. 521-525, 2014.
- [6] R. Negrea, C. Busuioc, I. Constantinoiu, D. Miu, C. Enache, F. Iordache y S.-I. Jinga, «Akermanite-based coatings grown by pulsed laser deposition for metallic implants employed in orthopaedics,» *Surface and Coatings Technology*, vol. 357, pp. 1015-1026, 2019.
- [7] M. D. Bilandžić, S. Wollgarten, J. Stollenwerk, R. Poprawe, M. Esteves-Oliveira y H. Fischer, «Glass-ceramic coating material for the CO₂ laser based sintering of thin films as caries and erosion protection,» *Dental Materials*, vol. 33, pp. 995-1003, 2017.
- [8] T. E. Schmid y R. J. Hecht, «High Technology Ceramic Coatings—Current Limitations/Future Needs,» de *12th Annual Conference on Composites and Advanced Ceramic Materials: Ceramic Engineering and Science Proceedings*, Cocoa Beach, Florida, The American Ceramic Society, Inc, 1988, pp. 1089-1094.
- [9] D. A. G. Deacon, L. R. Elias, J. M. J. Madey, G. J. Ramian, H. A. Schwettman y T. I. Smith, «First Operation of a Free-Electron Laser,» *Phys. Rev. Lett.*, vol. 38, nº 16, pp. 892-894, 4 1977.
- [10] J. C. Ion, *Laser Processing of Engineering Materials: Principles, Procedure and Industrial Application*, Massachusetts: ELSEVIER - BUTTERWORT - HEINEMANN , 2005.
- [11] W. Steen y J. Mazumder, *Laser Material Processing*, Fourth Ed. ed., London: Springer, 2010, p. 588.

-
-
- [12] M. Duocastella y C.B. Arnold, «Bessel and annular beams for materials processing,» *Laser Photonics*, vol. 6, nº 5, pp. 607-621, 2012.
- [13] S. Hasegawa, Y. Hayasaki y N. Nishida, «Holographic femtosecond laser processing with multiplexed phase Fresnel lenses,» *Opt. Lett.*, vol. 31, nº 11, pp. 1705-1707, 2006.
- [14] V. G. Niziev y A. V. Nesterov, «Influence of beam polarization on laser cutting efficiency,» *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 32, p. 1455, 1 1999.
- [15] F. J. McClung y R. W. Hellwarth, «Giant Optical Pulsations from Ruby,» *Journal of Applied Physics*, nº 33, p. 828, 1962.
- [16] M. Göppert-Mayer, «Über Elementarakte mit zwei Quantensprüngen,» *Annalen der Physik*, vol. 401, pp. 273-294, 3 2006.
- [17] S. Maruo y S. Kawata, «Two-photon-absorbed near-infrared photopolymerization for three-dimensional microfabrication,» *Journal of Microelectromechanical Systems*, vol. 7, pp. 411-415, 12 1998.
- [18] M. Sparkes y W. M. Steen, «Chapter 1 - "Light" Industry: An Overview of the Impact of Lasers on Manufacturing,» de *Advances in Laser Materials Processing (Second Edition)*, Second Edition ed., J. Lawrence, Ed., Woodhead Publishing, 2018, pp. 1-22.
- [19] A. Zajac, M. Skorczakowski, J. Swiderski y P. Nyga, «Electrooptically Q-switched mid-infrared Er:YAG laser for medical applications,» *Optics Express*, vol. 12, nº 21, pp. 5125-5130, 2004.
- [20] Q. Liu, M. Gong, F. Lu, W. Gong y C. Li, «520-W continuous-wave diode corner-pumped composite Yb:YAG slab laser,» *Optics Letters*, vol. 30, nº 7, pp. 726-728, 2005.
- [21] C. K. N. Patel, «Continuous-Wave Laser Action on Vibrational-Rotational Transitions of CO₂,» *Physical Review*, vol. 136, nº 5A, p. 1187, 1964.
- [22] D. Lezal, J. Pedlikova y J. Zavadil, «Chalcogenide glasses for optical and photonics applications,» *Chalcogenide Lett.*, vol. 1, nº 1, pp. 11-15, 2004.
- [23] J. E. Geusic, H. M. Marcos y L. G. V. Uitert, «Laser oscillations in Nd-doped yttrium aluminum, yttrium gallium and gadolinium garnets,» *Applied Physics Letters*, vol. 4, nº 10, pp. 182-184, 1964.
- [24] J. M. F. Navarro, *El vidrio. Constitución, fabricación, propiedades*, Madrid: Consejo Superior de Investigaciones Científicas, 2003.
- [25] G. Tammann y W. Hesse, «Die Abhängigkeit der Viscosität von der Temperatur bei unterkühlten Flüssigkeiten,» *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, vol. 156, nº 1, pp. 254-256, 1926.
- [26] S. D. STOOKEY, «History of the development of,» *Research Manag.*, nº 1, pp. 155-163, 1955.
- [27] P. W. McMillan, *Glass Ceramics*, New York: Academic Press, 1979.
-
-

-
-
- [28] V. Marghussian, «2 - Optical Properties of Nano-Glass Ceramics,» de *Nano-Glass Ceramics*, V. Marghussian, Ed., Oxford, William Andrew Publishing, 2015, pp. 63-123.
- [29] G. H. Beall y L. R. Pinckney, «Nanophase Glass-Ceramics,» *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 82, nº 1, pp. 5-16, 1999.
- [30] M. KERKER, *The Scattering of Light and Other Electromagnetic Radiation*, New York: Polytechnic Institute of New York, 1969.
- [31] A. Andrew, «Porcelain enamel,» *Illinois: The Garrard Press*, p. 123, 1962.
- [32] A. P. Zubekhin, V. P. Rat'kova, Y. K. Khalilov y A. S. Kushnarev, «Influence of technological factors on the chemical resistance of enamel coatings,» *Glass and Ceramics*, vol. 46, pp. 481-483, 1989.
- [33] S. T. E y H. 9. 1089, *Ceram. Engg. Proc*, nº 9, p. 1089, 1988.
- [34] J. M. Gaillard y A. Hory, «Method and device for making objetcts with sintered mineral powdres». Patente US2003012891(, 2003.
- [35] P. A. Hannan y O. Pozdin, «Method and device for marking objets with sintered mineral powders». International application Patente WO2004048055, 2002.
- [36] C. Bosnos, N. Bruton y T. McKee, «Laser marking medical devices and packaging,» *MD & DI*, pp. 86-93, 1998.
- [37] M. A. Hory, «La décoration par frittage laser,» *L'Industrie Céramique & Verrière*, nº 970, pp. 261-262, 2001.
- [38] R. Akhter, L. Li, R. E. Edwards y A.W. Gale, «Rapid laser surface enamelling by powder feeding techique,» *Appl. Surf. Sci.*, pp. 208-209, , 2003.
- [39] J. Lawrence y L. Li, «The enamelling of concrete for improved performance characteristics by means of high diode laser interaction,» *J. Mater. Process. Techn.*, vol. 138, pp. 551-559, 2003.
- [40] M. JUAN MANUEL, C. A. CHAVES and J. M. VELEZ, "TÉCNICAS DE INDENTACIÓN: MEDICIÓN DE PROPIEDADES MECÁNICAS EN CERÁMICAS," *DYNA*, vol. 73, pp. 81-93, 7 2006.
- [41] J. B. & Q. G. D. Quinn, «Indentation brittleness of ceramics: a fresh approach,» *Journal of Materials Science*, vol. 32, pp. 4331-4346, 1997.
- [42] D. Tabor, «Mohs's Hardness Scale - A Physical Interpretation,» *Proceedings of the Physical Society. Section B*, vol. 67, p. 249, 12 2002.
- [43] S. Sharivker, V. Zil'berberg y M. Olievskii, «The density of ceramic coatings applied with a plasma,» *Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, vol. 8, 1969.
- [44] A. Majumdar y S. Jana, «Glass and glass-ceramic coatings, versatile materials for industrial and engineering applications,» *Bulletin of Materials Science*, vol. 24, pp. 69-77, 2 2001.
- [45] P. Lundberg, R. Renström y B. Lundberg, «Impact of metallic projectiles on
-
-

-
-
- ceramic targets: transition between interface defeat and penetration,» *International Journal of Impact Engineering*, vol. 24, pp. 259-275, 2000.
- [46] V. V. Vargin, *Technology of Enamels*, MacLaren, 1967.
- [47] W. JOSEPH y A. G. BAYER, «EL ATAQUE DE LOS ESMALTES POR AGUA Y DETERGENTES,» *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, vol. 18, p. 77, 1979.
- [48] N. Rendtorff y A. N. Scian, «LITIO EN CERÁMICOS, ESMALTES, CEMENTOS Y MATERIALES SIMILARES,» 2017, pp. 154-167.
- [49] L. V., *Tecnología de los esmaltes*, Editorial Reverte, 2002.
- [50] R. Morena, G. M. Beaudreau, P. E. Lockwood, A. L. Evans y C. W. Fairhurst, «Fatigue of Dental Ceramics in a Simulated Oral Environment,» *Journal of Dental Research*, vol. 65, pp. 993-997, 1986.
- [51] N. Tozzi, *Smalti Ceramici: considerazioni teoriche e pratiche*, Gruppo Editoriale Faenza Editrice SpA, 1992.
- [52] A. Fisher, *The Art Of Enameling Upon Metals*, Read Books Ltd, May 18, 2016, p. 55.
- [53] *The Artist: An Illustrated Monthly Record of Arts, Crafts and Industries (American Edition)*, vol. 27, pp. 281-281, 1900.
- [54] A. Ubertazzi y N. Wojciechowski, «Smalto porcellanato: caratteristiche-soria-produzione-progettazione-riferimenti normativi,» 2002.
- [55] N. K. Tolochko, Y. V. Khlopkov, S. E. Mozzharov, M. B. Ignatiev, T. Laoui y V. I. Titov, «Absorptance of powder materials suitable for laser sintering,» *Rapid Prototyping Journal*, vol. 6, nº 3, pp. 155-161, 2000.
- [56] V. Kovalenko, A. Verhoturov y P. a. P. I. Golovko, «Laser and Electroerosive Hardening of Materials,» *Nauka Press*, 1986.
- [57] M. N. Salán Ballesteros, «Materiales cerámicos y vidrios,» de *Tecnología de proceso y transformacion de materiales.*, Catalunya, Univ. Politèc. de Catalunya, 2005, p. 216.
- [58] M. M. Stavridakis, E. Papazoglou, R. R. Seghi, W. M. Johnston y W. A. Brantley, «Effect of different high-palladium metal-ceramic alloys on the color of opaque porcelain,» *Journal of Prosthodontics*, vol. 9, pp. 71-76, 2000.
- [59] C. y. P. T. Baldwin, «Metallic looks that last,» de *Materials Engineering*, 2007, p. 106.
- [60] C.-H. Tsai y H.-W. Chen, «Some comments on cold forming process stability analysis,» *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 136, pp. 166-173, 2003.
- [61] L. Bradley, L. Li y F. H. Stott, «Characteristics of the microstructures of alumin based refractory materials treated with CO₂ and diode lasers,» *Applied Surface Science*, Vols. %1 de %2138-139, pp. 233-239, 1999.
-
-

-
-
- [62] D. Triantafyllidis, L. Li y F. Stott, «Surface treatment of alumina-based ceramics using combined laser sources,» *Applied Surface Science*, vol. 186, pp. 140-144, 2002.
- [63] L. E. Murr, *Handbook of Materials Structures, Properties, Processing and Performance*, Springer International Publishing, 2015.
- [64] I. Black, S. A. J. Livingstone y K. L. Chua, «A laser beam machining (LBM) database for the cutting of ceramic tile,» *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 84, pp. 47-55, 1998.
- [65] D. K. Y. Low, L. Li y P. J. Byrd, «Spatter prevention during the laser drilling of selected aerospace materials,» *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 139, pp. 71-76, 2003.
- [66] S. A. J. Livingstone y I. Black, «CO₂ laser cutting of ceramic tile,» *Lasers in Engineering*, vol. 5, pp. 127-148, 1 1996.
- [67] J. A. BRINELL, «2nd Cong. Int. Méthodes d'Essai, Paris, 1920».
- [68] W. E. Matthes., *Vidriados cerámicos: Fundamentos, propiedades, recetas, métodos.*, Omega, 1990.
- [69] A. Moezzi, A. M. McDonagh y M. B. Cortie, «Zinc oxide particles: Synthesis, properties and applications,» *Chemical Engineering Journal*, Vols. %1 de %2185-186, pp. 1-22, 2012.
- [70] R. A. Haber y P. A. Smith, «Overview of Traditional Ceramics,» de *Engineered Materials Handbook: Ceramics and glasses*, 1991, p. 1217.
- [71] A. M. Collieu y D. J. Powney, *Propiedades mecánicas y térmicas de los materiales*, Reverté, 1977.
- [72] T. Kushida, H. M. Marcos y J. E. Geusic, «Laser Transition Cross Section and Fluorescence Branching Ratio for Nd³⁺ in Yttrium Aluminum Garnet,» *Phys. Rev.*, vol. 167, nº 2, pp. 289-291, 1968.
- [73] C. J. Koester y E. Snitzer, «Amplification in a Fiber Laser,» *Applied Optics*, vol. 3, nº 10, pp. 1182-1186, 1964.
- [74] M. P. W., «Glass—ceramics (London: Inc.) pp. 11, 25–27, 29,» *Academic Press*, p. 11, 1978 .
- [75] W. C. Oliver y P. G. M., «An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments,» *J. Mater. Res*, vol. 7, nº 6, pp. 1564-1583, 1992.
- [76] J. Rumble, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press , 2019.

ANEXOS

SEGURIDAD PARA LA MANIPULACIÓN DE LOS PRODUCTOS LÁSER

Lo primero que hay que decir es que todos los láseres son dispositivos altamente peligrosos.

Esto es debido a la alta concentración de potencia. Incluso un nivel de un milivoltio puede producir daños irreversibles en el ojo humano si se mira directamente.

Por eso hay que cumplir algunas medidas de seguridad:

- Utilizar gafas especiales diseñadas para cada uno de los láseres, (específicamente para longitud de onda del láser) que se vayan a manipular.
- Nunca mirar al rayo láser directamente ni tampoco a una imagen especular del rayo.
- Para rayos de alta potencia siempre es conveniente terminarlos con un material absorbente y a ser posible en un contenedor cerrado para evitar los reflejos del láser.
- Se debe proteger la piel para láseres de altos niveles de potencia. Ropa blanca de grosor medio (bata de laboratorio) reduce la exposición del rayo láser en un factor 100.
- Un rayo invisible produce los mismos daños que uno visible. Hay que tomar por tanto precauciones especiales al trabajar con rayos láser fuera del espectro visible.

La mejor forma de resguardarse de accidentes producidos por algún equipo láser es mediante la prevención de riesgos, el cual se puede lograr mediante el control restrictivo a personas sin adiestramiento para el uso de estos dispositivos.

Mediante la utilización de zonas restringidas, así como habilitar el uso de cabinas y cercos de protección, instalar sistemas de paro de emergencia a los dispositivos de control eléctrico y electrónico, etiquetas de advertencia en los equipos en regiones visibles para el usuario final, así como el usuario debe tener el equipo de protección necesario para prevenir riesgos para los ojos y piel, tales como barreras, cortinas, guantes y lentes acordes al tipo de láser empleado.

Debe haber avisos del tipo de láser que se está ocupando y su clasificación del láser y es obligación del responsable del equipo de informar al usuario sobre sus riesgos mediante la etiqueta estándar, las cuales ya vienen por el fabricante del mismo.

Las etiquetas deberán ser legibles, claramente visibles y estar en todo momento fijas durante el funcionamiento, mantenimiento o ajuste del láser. Además, tienen que estar situadas de modo que puedan leerse sin que la exposición a la radiación supere el Límite de Emisión Accesible de la Clase 1.

En aquellos casos en los que el tamaño del producto o su diseño haga imposible la colocación de etiquetas, éstas deberán incluirse en la información que se suministre al usuario o bien dentro del embalaje del producto láser.

CLASIFICACIÓN DE UN LÁSER POR SU GRADO DE RIESGO

Los láseres no forman un grupo homogéneo de riesgo ya que, dependiendo de sus características técnicas (sistema de bombeo, medio activo y cavidad óptica) pueden emitir radiación en un amplio intervalo de longitudes de onda, con potencias o energías de salida muy variables y con una distribución temporal que puede ser continua o en impulsos. Además, las distintas aplicaciones, condicionan el tiempo de exposición, que es un factor clave para determinar el riesgo.

La clasificación de un láser en categorías de riesgo, permite identificar la peligrosidad del mismo y está basada en el Límite de Emisión Accesible para el usuario. Dependiendo del Límite de Emisión Accesible el láser obtendrá una clasificación u otra.

A continuación, se expone de forma casi íntegra la clasificación de los láseres.

Clasificación de los láseres.

Clase 1 Productos láser que son seguros en todas las condiciones de utilización razonablemente previsibles, incluyendo el uso de instrumentos ópticos en visión directa.

Clase 1M Láseres que emitiendo en el intervalo de longitudes de onda (λ) entre 302,5 y 400 nm son seguros en condiciones de utilización razonablemente previsibles, pero que pueden ser peligrosos si se emplean instrumentos ópticos para visión directa.

-
-
- Clase 2** Láseres que emiten radiación visible en el intervalo de longitudes de onda comprendido entre 400 nm y 700 nm. La protección ocular se consigue normalmente por las respuestas de aversión, incluido el reflejo palpebral. Esta reacción puede proporcionar la adecuada protección, aunque se usen instrumentos ópticos.
- Clase 2M** Láseres que emiten radiación visible (400 y 700 nm). La protección ocular se consigue normalmente por las respuestas de aversión, incluido el reflejo palpebral, pero la visión del haz puede ser peligrosa si se usan instrumentos, ópticos.
- Clase 3R** Láseres que emiten entre 302,5 nm y 106 nm, cuya visión directa del haz es potencialmente peligrosa pero su riesgo es menor que para los láseres de Clase 3B. Necesitan menos requisitos de fabricación y medidas de control del usuario que los aplicables a láseres de Clase 3B. El límite de emisión accesible es menor que 5 veces el LEA de la Clase 2 en el rango 400-700 nm, y menor de 5 veces el LEA de la Clase 1 para otras longitudes de onda.
- Clase 3B** Láseres cuya visión directa del haz es siempre peligrosa (por ej. dentro de la Distancia Nominal de Riesgo Ocular). La visión de reflexiones difusas es normalmente segura.
- Clase 4** Láseres que también pueden producir reflexiones difusas peligrosas. Pueden causar daños sobre la piel y pueden también constituir un peligro de incendio. Su utilización precisa extrema precaución.

La norma establece distintos tipos de etiquetas: de advertencia, explicativas, de abertura y etiquetas de los paneles de acceso a los equipos láser. Es obligatoria en los productos láser de las clases 2, 2M, 3R, 3B y 4.

Las etiquetas explicativas informan sobre la clase a la que pertenece el láser y contienen frases de advertencia normalizadas en función del riesgo que supone la utilización de los equipos. En la norma, se hace mención a estas etiquetas.

Además de la información contenida en las etiquetas explicativas, los productos láser, con excepción de los de la Clase 1, deben contener cierta información relativa a las características técnicas, como la potencia máxima de la radiación emitida, la duración del pulso y las longitudes de onda emitidas, así como el nombre y la fecha de publicación de la norma en la que se basa la clasificación del producto.

Para los láseres de Clase 1 y 1 M esta información tiene que estar contenida en el manual de información del usuario, en lugar de suministrarla en las correspondientes etiquetas adheridas al producto.

Los equipos láser que estén clasificados dentro de las categorías 3R, 3B y 4 deberán llevar cerca de la abertura por la que se emite la radiación una etiqueta, denominada etiqueta de abertura, siempre que la radiación saliente supere el nivel Límite de Emisión Accesible de la Clase 1 ó 2.

DISTANCIA NOMINAL DE RIESGO OCULAR (DNRO)

Cálculo y marcado de la “distancia nominal de riesgo ocular (DNRO)”

Para el láser Clase 2; 2 M; 3A se debe determinar la “Distancia Nominal de Riesgo Ocular”.

La “Distancia Nominal de Riesgo Ocular” para un láser determinado, conocida normalmente por sus siglas DNRO, es la distancia a la cual la exposición a la radiación iguala la “Exposición Máxima Permisible” (EMP) apropiada para la córnea.

La DNRO se emplea para delimitar zonas de riesgo en la evaluación de los puestos de trabajo con acceso a la radiación láser.

La exposición se estima a partir de la siguiente expresión:

$$E = \frac{4 * P_0 * e^{-\mu r}}{\pi * (a + r\theta)^2}$$

Donde:

E es la (exposición) irradiancia de la fuente en vatios/m².

P₀ es la potencia radiante del láser expresada en vatios.

μr este término exponencial hace referencia a las pérdidas debidas a la atenuación atmosférica (normalmente despreciable).

a Es el diámetro del haz.

r es la distancia a la que se encuentra el trabajador. θ es la divergencia del haz.

En el caso de que coincidan la (exposición) irradiancia con la EMP, la distancia r será igual a la DNRO.

El cálculo de dicha distancia (la DNRO) se puede hacer mediante la fórmula siguiente:

$$DNRO = \frac{\left(4 * \frac{P_0}{\pi} * E_{EMP}\right)^{1/2} - a^r}{\emptyset}$$

La DNRO se calcula de forma diferente en función del tipo de exposición: láser continuo, láser de impulsos, utilización de óptica de aumento o la existencia de reflexiones especulares y difusas. Para dichos cálculos se recomienda consultar IEC TR 60825-10.

FICHA TÉCNICA DE ESMALTE PR-500 TR. S/Pb. ATOMIZADO

Impresa el: 21/09/2009

1. IDENTIFICACION DEL PRODUCTO

Código	10113507
Nombre del Producto	ESMALTE PR-500 TR. S/Pb. ATOMIZADO
Descripción	Compuesto de Frita. Nº CAS: 65997-18-4. Esmalte transparente brillante sin plomo. Forma parte de la colección ESMALTES DE ALFARERÍA SIN PLOMO, serie especialmente conformada por esmaltes preparados para ser aplicados sobre cazuelas y alfarería en general, con un brillo y calidad superficial sobresaliente. Completamente exento de plomo en su composición, por lo que es especialmente indicado para cerámica de uso alimentario.
Aplicación	Indicado, en general, para pastas rojas, pastas rojas con engobe y para pastas refractarias. Admiten perfectamente la monococción, siendo aconsejable en ocasiones la adición de Monocol III (0,5-1 %). Pueden cocerse tanto en ciclos de cocción tradicionales como en cocciones rápidas y admite un amplio rango de temperaturas de entre 960º-1050º C.

Empresa

PRODESCO S.L. Avda. Aviación 44 46940 Manises Valencia - España	Telf 961545588 Fax 961533025 email admon@prodesco.es Web http://www.prodescoweb.com
---	--

2. COMPOSICION E INFORMACION SOBRE COMPONENTES

Análisis Químico

Li ₂ O		ZnO		Cr ₂ O ₃		CaF ₂	
Na ₂ O	[1-5]	MnO		B ₂ O ₃	[20-40]	Bi ₂ O ₃	
K ₂ O	[0-0,5]	CdO		V ₂ O ₅		P ₂ O ₅	
MgO	[1-5]	CoO		MnO ₂		BeO	
CaO	[1-5]	NiO		SiO ₂	[40-80]	CeO ₂	
SrO		Al ₂ O ₃	[10-20]	TiO ₂		CuO	
BaO	[1-5]	Fe ₂ O ₃		ZrO ₂		Pr ₂ O ₃	
PbO		Sb ₂ O ₃		SnO ₂			

3 PROPIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS

Aspecto	Polvo atomizado blanco.	Índice Acidez	3,57
Estado	Sólido.	Tensión Superficial	315,7din/cm
Color(cocido)	Transparente brillante.		
Olor	Inodoro.		

4. COLORIMETRIA

*L=	n.a	*A=	n.a	*B=	n.a	* Por Minolta ChromaControl (S) D-65 A 10º G: O-O
-----	-----	-----	-----	-----	-----	--

5. DILATOMETRIA

(25-300)	54,59 10 ⁻⁷ C ⁻¹	Tª Transformación	564ºC
(50-300)	55,69 10 ⁻⁷ C ⁻¹	Tª Reblandecimiento	632ºC
(300-500)	60,61 10 ⁻⁷ C ⁻¹	Pto. Fusión	875ºC
(500-600)	220 10 ⁻⁷ C ⁻¹		

* Datos obtenidos con dilatómetro BÄHR mod. DIL 801 L

6. DISTRIBUCION GRANULOMÉTRICA (VÍA HÚMEDA)

Tamaño:	>10µ	62,64%	Refracción	1,680
	>25µ	28,99%	Absorción	
	>40µ	6,92%		
	>70µ	1,49%		
	>120µ	0,22%		
	d(0,5)	14,653µ		

* Datos obtenidos por Malvern Instruments (Master Sizer 2000)

7. RECOMENDACIONES SOBRE OBJETOS ESMALTADOS DESTINADOS A USO CULINARIO

Material exento de Plomo y Cadmio.

Se recomienda cocer este producto a la temperatura indicada con un ciclo de cocción lento y realizando un mantenimiento de la temperatura final.

** Si sus condiciones de trabajo, no se corresponden con las indicadas, consúltenos antes de proceder a su utilización.

Notas: n.a (no aplicable), n.d (no se dispone de información), p.n (pruebas negativas)



TRABAJOS EN CONGRESOS


CERTIFICATE


This is to certify that **David Correa Coyac** attended the “1er Congreso de Tópicos Avanzados de Óptica y Electrónica 2019 - CTAOE 2019” held in the Instituto Nacional de Astrofísica, Óptica y Electrónica (INAOE) during Apr 23-26th, 2019 in Puebla, México.

Author presented the conference entitled “*Recubrimiento con el proceso de interacción luz-materia de un láser de co2 de un material a base de óxidos.*”.

This certification is signed on Apr 23th, 2019 in Puebla, México


MSc. Elizabeth Saldivia Gómez
President
OSA Student Chapter - INAOE


MSc. Joan Villa Hernández
President
SPIE Student Chapter - INAOE


MSc. Hans Israel Morales López
President
IEEE Student Branch - INAOE



Mexico City, April 25th, 2019

David Correa Coyac

Ed.5, 3-er piso, Ciudad de México, C.P.07738

Instituto Politecnico Nacional, IPN - SEPI- ESIME- Zacatenco

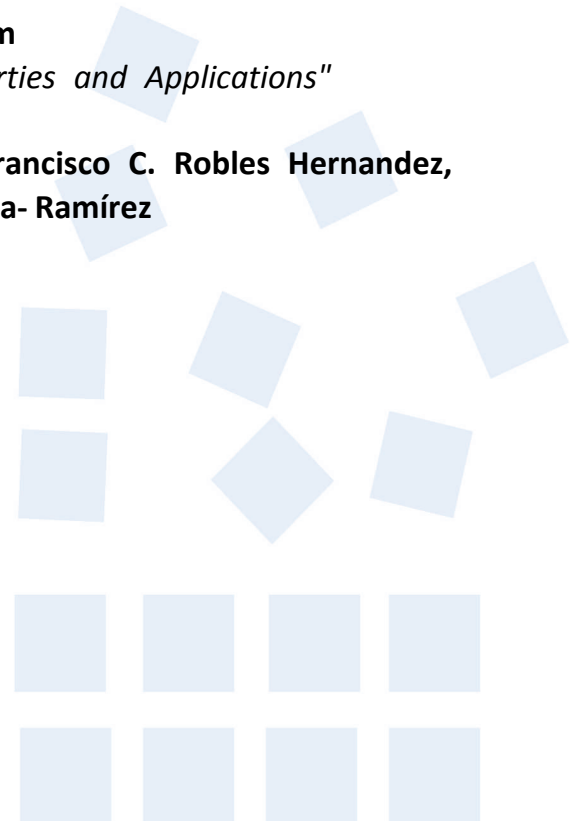
I am pleased to inform you that your contribution "**MATERIAL PROPERTIES OF THIN FILMS DEPOSITED ON AISI 304 STEEL BY CO2 PULSED LASER MELTING VITREOUS-CERAMIC ENAMEL.**" by *David Correa Coyac, Vadim Veiko, Galina Odintsova, Alexandre Michtchenko, Nadezhda Shchedrina, Mikhail Moskvina, Raul Zenteno, Alejandro Ramos Velazquez,* has been **accepted** in symposium **E6, Advanced Structural Materials: Mechanics, Properties and Applications** at the XXVIII International Materials Research Congress, to be held in Cancun in August 18 - 23, 2019.

The presentation has been accepted in the **Poster** modality. Remember that in order to include your abstract in the program book you must register before May 17th, 2019.

Organizers of the Symposium

"Advanced Structural Materials: Mechanics, Properties and Applications"

**José María Cabrera Marrero, Yadienka Martínez-Rubí, Francisco C. Robles Hernandez,
Jorge López-Cuevas, J. Martin Herrera-Ramírez**





Mexico City, April 25th, 2019

David Correa Coyac

Ed.5, 3- r piso, Ciudad de México, C.P.07738

Instituto Politecnico Nacional, IPN - SEPI- ESIME- Zacatenco

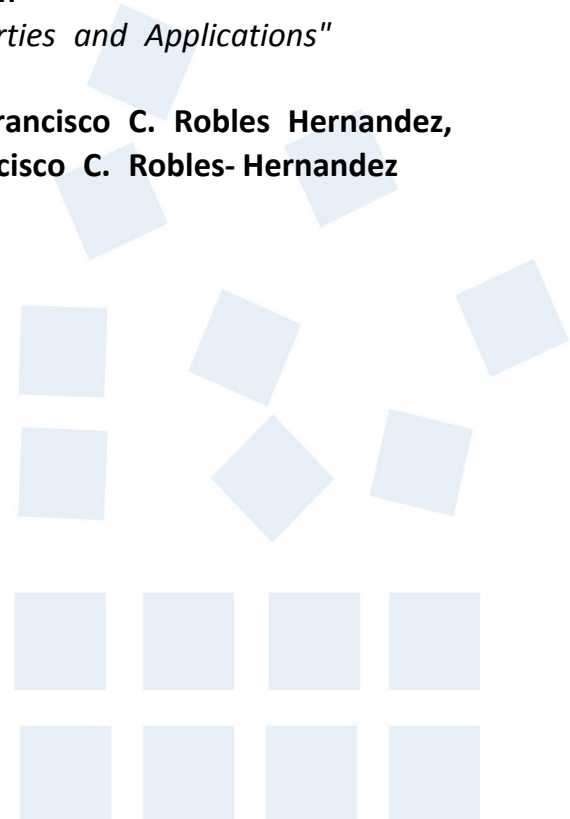
I am pleased to inform you that your contribution "**CONTROL OF THE WETTABILITY PROPERTIES OF A MICRO- AND NANOSTRUCTURED METAL SURFACE**" by *Alejandro Ramos Velazquez, Vadim Veiko, Galina Odintsova, Alexandre Michtchenko, Nadezhda Shchedrina, Mikhail Moskvin, David Correa Coyac*, has been **accepted** in symposium **E6, Advanced Structural Materials: Mechanics, Properties and Applications** at the XXVIII International Materials Research Congress, to be held in Cancun in August 18 - 23, 2019.

The presentation has been accepted in the **Poster** modality. Remember that in order to include your abstract in the program book you must register before May 17th, 2019.

Organizers of the Symposium

"Advanced Structural Materials: Mechanics, Properties and Applications"

**José María Cabrera Marrero, Yadienka Martínez-Rubí, Francisco C. Robles Hernandez,
Jorge López-Cuevas, J. Martin Herrera-Ramírez, Francisco C. Robles- Hernandez**





Mexico City, April 27th, 2019

David Correa Coyac

SEPI ESIME Zacatenco, Doctorado en ciencias en Ingeniería mecánica
Instituto Politécnico Nacional - IPN

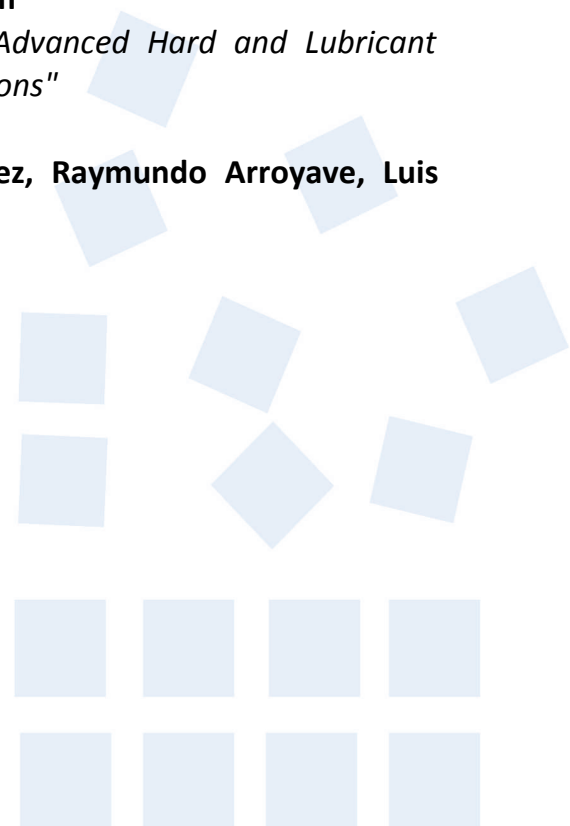
I am pleased to inform you that your contribution "**TECHNIQUE OF FILM COATINGS BASED ON GLASS MIXTURES WITH CERAMIC THROUGH RADIATION OF LASER CO₂**" by *Raul Zenteno, Javier Zenteno, Alexandre Michtchenko, David Correa Coyac*, has been **accepted** in symposium **E10, Additive Manufactured Alloys, Surface Treatments and Advanced Hard and Lubricant Coatings for Industrial Applications** at the XXVIII International Materials Research Congress, to be held in Cancun in August 18 - 23, 2019.

The presentation has been accepted in the **Oral** modality. Remember that in order to include your abstract in the program book you must register before May 17th, 2019.

Organizers of the Symposium

"Additive Manufactured Alloys, Surface Treatments and Advanced Hard and Lubricant Coatings for Industrial Applications"

Juan Manuel Alvarado Orozco, Jesús González Hernández, Raymundo Arroyave, Luis Gerardo Trápaga Martínez



Formación láser de estructuras hidrofílicas e hidrofóbicas en la superficie de los metales.

El artículo considera la formación de superficies hidrofílicas e hidrofóbicas en metales mediante la creación de un alivio inducido por láser. Se realiza el análisis de la influencia de los parámetros de relieve de la superficie sobre los valores del ángulo de humectación. Se han determinado las superficies más resistentes al efecto de envejecimiento.

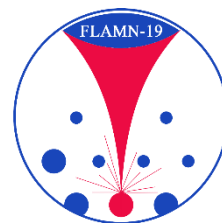
Coautor:

Cabeza:

Moskvin Mikhail Konstantinovich
Yatsuk Roman Mikhailovich
Grachkova Ekaterina Yuryevna
Ramos Velázquez Alejandro Correa
Coyac David Tolchenitsyn Konstantin
Andreevich

Odintsova Galina Viktorovna

**International Symposium
“Fundamentals of Laser Assisted
Micro- and Nanotechnologies”
(FLAMN-19)**



June 30- July 04, 2019, St. Petersburg, Russia

Dear David Correa,

It is my pleasure to welcome your participation in the International Symposium “Fundamentals of Laser Assisted Micro- and Nanotechnologies” (FLAMN-19), to be held June 30-July 04, 2019 in St. Petersburg, Russia.

We are pleased to inform you that your poster presentation entitled "Laser-induced formation of hydrophobic and hydrophilic biomimetic structures on metal surface" is included in the Program of FLAMN-19 symposium.

The complete information about the day and time of your presentation will be available in the Program at the symposium web site: <https://flamn.ifmo.ru>.

On behalf of the
Program Committee
of FLAMN-19 Symposium

Vadim P. Veiko,
Dr. Sci., Professor
ITMO University

49 Kronverksky pr., 197101,
St. Petersburg, Russia
+7(812)233 3406
flamn_prog@corp.ifmo.ru
<https://flamn.ifmo.ru>