



**U**

UNIVERSITAT DE BARCELONA

**B**

DEPARTAMENT DE FÍSICA APLICADA I ÒPTICA

Av. Diagonal, 647, 08028 Barcelona

# **COLORACIÓN DEL TITANIO MEDIANTE EL TRATAMIENTO SUPERFICIAL DE OXIDACIÓN CON LÁSER**

**Ángel Pérez del Pino**

Memoria presentada para optar al grado de Doctor

Barcelona, noviembre de 2003



UNIVERSITAT DE BARCELONA



DEPARTAMENT DE FÍSICA APLICADA I ÒPTICA

Av. Diagonal, 647, 08028 Barcelona

# COLORACIÓN DEL TITANIO MEDIANTE EL TRATAMIENTO SUPERFICIAL DE OXIDACIÓN CON LÁSER

**Ángel Pérez del Pino**

**Programa de doctorado:** Tècniques Instrumentals de la Física i la Ciència de Materials

**Bienio:** 1999 – 2001

**Tutor:** Enric Bertran Serra

**Director:** Pere Serra Coromina

Memoria presentada para optar al grado de Doctor

Barcelona, noviembre de 2003

A mis padres, mi  
hermana y mis abuelas, a  
quienes tanto quiero.

Este trabajo se ha llevado a cabo en el Laboratorio de Materiales en Capa Fina del Departamento de Física Aplicada y Óptica de la Universidad de Barcelona, en el marco de un programa de investigación financiado por el Ministerio de Ciencia y Tecnología (proyecto MAT98-0334-C02-01) y el Departament d'Universitats, Recerca i Societat de la Informació de la Generalitat de Catalunya, y gracias a una beca predoctoral de formación de profesorado universitario del Ministerio de Educación Cultura y Deporte.

# ÍNDICE

<b>Agradecimientos.</b>	<b>7</b>
<b>Introducción.</b>	<b>9</b>
<b>Capítulo I: Aspectos generales de la oxidación del titanio con láser</b>	<b>13</b>
I.1 El titanio y los óxidos de titanio. ....	14
I.1.1 Titanio. ....	14
I.1.2 Óxidos de titanio. ....	17
I.1.2.a Disolución sólida de oxígeno en titanio. ....	18
I.1.2.b Monóxido de titanio (TiO). ....	19
I.1.2.c Sesquióxido de titanio (Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ). ....	19
I.1.2.d Series Ti <sub>n</sub> O <sub>2n-1</sub> . ....	20
I.1.2.e Dióxido de titanio (TiO <sub>2</sub> ). ....	21
I.2 Interacción láser – materia. ....	24
I.2.1 Absorción de la radiación. ....	24
I.2.2 Conducción térmica. ....	25
I.2.3 Fusión. ....	27
I.2.4 Vaporización. Formación de un plasma. ....	28
I.2.5 Oxidación inducida por láser. ....	29
I.3 Origen del color en capas finas. ....	29
I.3.1 Color debido a la composición del material. ....	30
I.3.1.a Absorción selectiva. ....	30
I.3.1.b Dispersión. ....	31
I.3.2 Color debido a la morfología del material. ....	31
I.3.2.a Rugosidad superficial. ....	31
I.3.2.b Dispersión Rayleigh. ....	31
I.3.2.c Difracción. ....	32
I.3.2.d Interferencias. ....	33



III.2 Irradiación del titanio mediante la acumulación de pulsos láser. ....	64
III.2.1 Procedimiento experimental. ....	65
III.2.2 Resultados y discusión. ....	66
III.2.3 Conclusión. ....	72
III.3 Realización de trazas mediante el desplazamiento del haz láser en modo continuo y pulsado. ....	72
III.3.1 Procedimiento experimental. ....	73
III.3.2 Resultados y discusión. ....	75
III.3.2.a Estudio de la morfología. ....	75
III.3.2.b Estudio de la composición. ....	81
III.3.3 Conclusión. ....	88
<b>Capítulo IV: Tratamiento superficial del titanio con láser: procesado de áreas.  91</b>	
IV.1 Tratamiento superficial del titanio con láser en modo continuo. ....	92
IV.1.1 Procedimiento experimental. ....	92
IV.1.2 Oxidación del titanio: resultados y discusión. ....	94
IV.1.2.a Estudio de la morfología. ....	94
IV.1.2.b Estudio de la composición. ....	96
IV.1.3 Estudio de las causas del color. ....	102
IV.1.3.a Análisis del color en muestras tratadas con láser. ....	102
IV.1.3.b Anodización. ....	104
IV.1.3.c Análisis comparativo. ....	108
IV.1.4 Conclusión. ....	113
IV.2 Tratamiento superficial del titanio con láser en modo pulsado. ....	114
IV.2.1 Procedimiento experimental. ....	114
IV.2.2 Oxidación del titanio con láser en modo pulsado. Resultados y discusión. ....	116
IV.2.2.a Estudio de la morfología. ....	116
IV.2.2.b Estudio de la composición. ....	125
IV.2.2.c Estudio de las causas del color. ....	130

IV.2.3 Estudio estructural mediante microscopia electrónica de transmisión. ....	138
IV.2.3.a Estudio en profundidad. ....	138
IV.2.3.b Estudio superficial mediante HRTEM. ....	143
IV.2.4 Conclusión. ....	149
<b>Capítulo V: Realización de motivos decorativos con láser.</b>	<b>153</b>
V.1 Procesado del titanio mediante trazas láser. ....	154
V.1.1 Características de las trazas. ....	154
V.1.2 Realización de motivos. ....	156
V.2 Procesado del titanio mediante el solapamiento de trazas láser. ....	158
V.2.1 Tratamiento con láser en modo continuo. ....	158
V.2.2 Tratamiento con láser en modo pulsado. ....	162
V.2.3 Realización de motivos. ....	165
V.3 Procesado del titanio mediante píxeles de colores. ....	167
V.3.1 Influencia de los parámetros tecnológicos en el color. ....	167
V.3.2 Realización de motivos. ....	175
V.4 Conclusión. ....	179
<b>Conclusiones.</b>	<b>181</b>
<b>Lista de publicaciones.</b>	<b>185</b>
<b>Apéndices.</b>	<b>187</b>
Apéndice A: Coordenadas de color. ....	187
Apéndice B: Deducción de la expresión de la fluencia acumulada. ....	191
Apéndice C: Estudio AES de un patrón volúmico de $\beta$ -Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . ....	193
Apéndice D: Programas informáticos. ....	195
D.1 Programa ‘InterfExtrem’. ....	195
D.2 Programa ‘InterfCrom’. ....	197
D.3 Programa ‘Cromat’. ....	198
D.4 Programa ‘TifFpt’. ....	199

Apéndice E: Relación de muestras efectuadas. ....	201
E.1 Muestras con píxeles de colores. ....	201
E.2 Muestras con trazas láser. ....	203
E.3 Muestras con áreas. ....	204

<b>Referencias.</b>	<b>209</b>
---------------------	------------



## **AGRADECIMIENTOS**

En el transcurso de estos cuatro años en los que he desarrollado este trabajo he tenido la suerte de conocer personas muy interesantes y de gran condición humana que, en el día a día, me han ayudado de una forma u otra en la consecución de este trabajo. A ellos les manifiesto mi agradecimiento:

En primer lugar quiero expresar mi gratitud al Dr. José Luis Morenza Gil, Director del Laboratorio y del Departamento, por brindarme la oportunidad de trabajar en su grupo de investigación y por su permanente soporte durante todo este tiempo.

También agradezco al Dr. Pere Serra Coromina, Director de la tesis, su labor de incansable corrector e inspirador de ideas.

Seguidamente, quiero agradecer al Dr. Manuel Varela sus buenas dosis de humor y su total disposición cuando he necesitado su ayuda. Por las mismas razones, mi agradecimiento al Dr. Jordi Andreu. Con el Dr. Florencio Sánchez y la Dra. Enikő György comparto una gran amistad y les estoy muy agradecido por la ayuda que me han prestado incondicionalmente. Además, con ellos he disfrutado como un niño discurriendo acerca de la formación de micro-estructuras mediante la irradiación con láser. Es también de agradecer la ayuda prestada por la Dra. Maria Victoria García, el Dr. Juan Marcos Fernández y el Dr. Georges Sardin, así como su cordialidad.

También quiero expresar mi agradecimiento al Prof. Lin Li, Director del *Laser Processing Research Centre* de UMIST (Manchester), por permitirme realizar una estancia de investigación en su laboratorio. Mención especial para el Dr. Marc Schmidt, supervisor del laboratorio, por su inestimable ayuda desinteresada, su amistad y por su disponibilidad para mostrarme el norte de Inglaterra y Escocia.

Por otro lado, también he tenido la suerte de encontrar en los Servicios Científico-Técnicos de la Universidad de Barcelona una serie de técnicos de excelente profesionalidad, accesibilidad y sencillez que me han ofrecido su ayuda de forma incondicional. A ellos mi más sincera gratitud, en especial al Dr. Ramón Fontarnau, al Dr. Javier García, al Dr. Jordi Arbiol, al Dr. Tariq Jawhari, al Dr. Joaquim Portillo, al Dr. Lorenzo Calvo, al Dr. Xavier Llovet, a Ana Domínguez, a Eva Prats y a Tomás Muriel.

También he de destacar mi agradecimiento y estima a los miembros del personal asociado a la universidad, sobre todo: al Dr. Francisco López por la realización de las medidas SIMS y por sus chistes; a Jordi Solà por su *dominio magistral* de la burocracia y por los buenos ratos que he pasado con él hablando, sobre todo, de política; y a Paco Romero por la buena asistencia técnica que me ha ofrecido, su disponibilidad para ayudarme *en cualquier cosa* y por su cordialidad.

Hay que destacar el gran compañerismo y el ambiente de simpatía que existe entre todos los becarios /as del departamento, componentes indispensables para amenizar el día a día. De entre todos mis compañeros /as, a los que tanto aprecio, mi especial gratitud a la Dra. Marta Fonrodona, David Soler, Jordi Romero, Albert Pinyol y los ya *ex-compañeros* Dra. Elena Martínez, Dr. Cristóbal Voz y Dr. Gregorio Viera, por la amistad, el buen humor y el apoyo que me han regalado durante estos años de doctorado. Por otro lado, cabe mencionar la calidad humana de mis *nuevos* compañeros /as sudamericanos (Mónica, Maryory y William) a los que deseo mucha suerte en la realización de sus respectivas tesis doctorales.

Finalmente, mi más sincera gratitud a toda mi familia pues su continuo e incondicional apoyo ha sido fundamental para mí, más de lo que se imaginan. De igual modo, gracias a José, Ainhoa, Miguel y Ricardo.

## **INTRODUCCIÓN**

El titanio es un metal abundante en la Tierra que presenta buenas propiedades mecánicas, baja densidad, resistencia a la corrosión y, además, es biocompatible. Estas características hacen que el titanio y sus aleaciones sean muy utilizados en una gran variedad de aplicaciones tecnológicas, sobre todo en la industria médica, química, naval y aeroespacial [Destefani, Brunette]. Hay que mencionar que, además, recientemente se ha introducido su uso como metal semi-noble en el ámbito de la joyería y la bisutería. Por otra parte, cabe destacar que el titanio adolece de una baja dureza y resistencia al desgaste que limitan su uso industrial.

Para mejorar las propiedades superficiales del titanio manteniendo sus buenas propiedades volúmicas, se le puede someter a diversos tratamientos superficiales, entre ellos el de oxidación. La oxidación del titanio permite aumentar la dureza de forma local, así como la resistencia al desgaste [Borgioli, Anderson, Bloyce2] y a la corrosión [Long, Giardini, Shmidt], lo que le confiere una mayor aplicabilidad industrial. También hay que tener en cuenta que, en función de la estequiometría, los óxidos de titanio presentan otras propiedades interesantes que los hacen especialmente útiles en otras aplicaciones, como en fotocatalizadores [Abou, Inoue, Miki, Linsebigler, Takeuchi] e implantes óseos de titanio [Bloyce1, Born]. Otra característica destacable de los óxidos de titanio es que presentan una variedad de colores muy atractiva que amplía las posibilidades del titanio en el sector de la joyería y de la bisutería. Por la misma razón, la oxidación del titanio también presenta un elevado interés en el mercado alfanumérico y la coloración para la identificación de herramientas y piezas industriales.

Existen distintas técnicas para llevar a cabo la oxidación superficial del titanio que permiten su coloración, como son el tratamiento térmico [Martin1], el procesado con plasma [Teng] o la oxidación electrolítica, también denominada anodización [Ammar, Delplancke, Dunn, Lausmaa, Seeley, Sharma, Sul], siendo esta última la más utilizada en la industria. No obstante, existe una alternativa interesante frente a las técnicas convencionales: el

## Introducción

tratamiento superficial con láser. Esta técnica presenta una gran resolución espacial, rapidez de procesamiento y ausencia de contacto material con la pieza a tratar. Además, la fácil irradiación de zonas de difícil acceso y la versatilidad de estos sistemas proporcionan al láser una gran aplicabilidad en la coloración del titanio. En el particular de la oxidación del titanio con láser, al contrario que la mayoría de las técnicas convencionales, no es necesario utilizar ambientes de trabajo especiales ya que los tratamientos se realizan en aire. La oxidación del titanio en aire con láseres de CO<sub>2</sub> y Nd:YAG ha sido estudiada anteriormente [Prokhorov, VonAllmen] revelando la formación de una gran variedad de óxidos en función de las condiciones experimentales. No obstante, son prácticamente inexistentes los trabajos dedicados a la elaboración de motivos en color [Carey] sobre titanio con láser. Además, la mayoría de trabajos de oxidación de titanio con láser utilizan sistemas de baja frecuencia de repetición, cuando industrialmente son más interesantes las altas frecuencias, en el rango de los kHz. Estos rangos presentan una fenomenología completamente distinta de los anteriores y también en este ámbito hay un importante déficit de publicaciones [Langlade2-3].

Generalmente, los colores que presentan las capas de óxidos de titanio obtenidas mediante técnicas convencionales se atribuyen a fenómenos de interferencias en una capa de óxido transparente [Jerkiewicz, Sharma, Suzuki, Teng]. Sin embargo, en el caso de los tratamientos con láser pulsado, no se encuentra un consenso general en cuanto a los mecanismos responsables del color pues hay quien los atribuye a interferencias [Carey] y quien los atribuye al color característico por absorción de los óxidos de titanio en forma volúmica que componen las capas [Langlade2-3].

El objetivo de este trabajo es el estudio de la oxidación del titanio en aire con un láser de marcado de Nd:YAG para la obtención de la coloración del titanio así como el estudio de la viabilidad industrial de esta técnica en la realización de motivos. Además, dada la controversia existente, se incide especialmente en el estudio de las causas del color de las muestras obtenidas mediante el procesamiento con láser. Dada la cantidad de mecanismos físicos y químicos implicados en este tipo de tratamientos, el estudio se lleva a cabo desde

el caso más sencillo al más complejo, aumentando progresivamente el grado de complejidad.

La memoria del trabajo se estructura de la siguiente forma:

En el Capítulo I se realiza una breve introducción al titanio y sus óxidos, a los fenómenos físicos que pueden aparecer durante la irradiación con láser y, por último, a las causas que pueden provocar el color en sistemas formados por materiales en capa fina.

En el Capítulo II se describe el sistema de marcado con láser empleado para la realización de los tratamientos superficiales así como las técnicas de caracterización utilizadas en el análisis morfológico, composicional y funcional de las muestras efectuadas en este trabajo.

En el Capítulo III se inicia el estudio del tratamiento superficial del titanio con láser. Este capítulo contiene el análisis de los efectos provocados al irradiar con un solo pulso láser, al acumular pulsos con una frecuencia de repetición de 30 kHz y, finalmente, al realizar trazas láser en modo continuo y en modo pulsado mediante el desplazamiento del haz láser sobre la superficie de la muestra a velocidad constante.

El Capítulo IV contiene los resultados obtenidos al tratar áreas extensas por solapamiento de trazas láser tanto en modo continuo como en modo pulsado. Además, se presentan los análisis morfológicos y composicionales de muestras de titanio anodizado con colores similares a los obtenidos en las muestras tratadas con láser. A partir del estudio comparativo entre ambas variedades de muestras, se intentan determinar los mecanismos responsables del color en las muestras tratadas con láser.

En el Capítulo V se lleva a cabo un estudio de viabilidad de la técnica de tratamiento de oxidación con láser para la realización de motivos decorativos. El estudio analiza el procesado mediante trazas láser para la realización de diseños vectoriales, el solapamiento de trazas para la coloración de áreas y la realización de píxeles de colores para el marcado

## Introducción

de mapas de bits; con cada modo de trabajo se realizan distintos motivos de colores que ilustran las posibilidades de la técnica.

Además, se presentan cinco apéndices en los que se ha introducido información adicional que completa los resultados y las discusiones presentados en los capítulos anteriores. También se incluye la descripción y el listado de los programas informáticos realizados, así como una relación de todas las muestras elaboradas en el transcurso de este trabajo.