

CAPÍTULO IV:

TRATAMIENTO SUPERFICIAL DEL TITANIO CON LÁSER: PROCESADO DE ÁREAS.

En el Capítulo III se ha puesto de manifiesto que los procesos que tienen lugar durante el tratamiento del titanio con láser determinan la morfología superficial y la composición resultantes, lo que supone una modificación de sus propiedades funcionales y, en particular, de su color. En este sentido, se ha de destacar la diferencia en el proceso de oxidación observado al efectuar trazas láser en modo continuo y en modo pulsado. Para continuar con el estudio, en este capítulo se analizan las propiedades de áreas de titanio tratadas mediante el solapamiento parcial de trazas láser efectuadas con ambos modos de operación. Las condiciones experimentales escogidas son aquellas en las que se ha obtenido la paleta de colores más extensa y con colores más homogéneos. Estas condiciones son las mismas que las presentadas en la Sección III.3, lo que permite realizar una comparación entre ambos estudios. Además, se lleva a cabo un análisis de las causas que originan el color en las muestras tratadas con láser. 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, existe cierta controversia en cuanto a los mecanismos responsables del color, pues hay quien los atribuye a interferencias [Carey] y quien los atribuye al color característico de los óxidos de titanio

que componen las capas [Langlade2-3]. En este capítulo se estudian las causas del color en muestras tratadas en modo continuo y en pulsado.

IV.1 Tratamiento superficial del titanio con láser en modo continuo.

El trabajo realizado se puede dividir en dos partes. En primer lugar se estudian las propiedades morfológicas, estructurales y composicionales de las muestras obtenidas mediante la oxidación del titanio con láser en modo continuo modificando la velocidad de barrido del haz. Teniendo en cuenta los resultados obtenidos en el estudio de las trazas separadas, se puede esperar que las capas formadas estén constituidas por distintas fases de óxidos de titanio. En segundo lugar, se orienta el estudio hacia las posibles causas que originan el color de estas muestras. Para ello, se realiza también el análisis de una variedad de muestras de titanio anodizado que presentan colores similares a los de las muestras obtenidas mediante tratamiento con láser. En el caso de la anodización, la composición de las muestras es uniforme [Hsu, Lausmaa], al contrario que en las muestras tratadas con láser. Por tanto, el estudio comparativo de las propiedades de las muestras obtenidas con ambas técnicas debería ayudar en la identificación de las principales causas de formación del color en las muestras procesadas con láser.

IV.1.1 Procedimiento experimental.

Los tratamientos de oxidación se realizan enfocando el haz láser, que opera en modo continuo a una potencia media de 53 W, sobre la superficie de los substratos a través de la lente de 160 mm de distancia focal. El diámetro resultante del haz sobre la muestra es de 350 μm . De esta forma, el valor medio de la intensidad láser sobre la superficie es de 55 kW/cm^2 .

Los substratos de titanio cp (grado 4), cortados en láminas de $10 \times 10 \times 1 \text{ mm}^3$ y pulidos hasta obtener una rugosidad media superficial de alrededor de $2 \text{ }\mu\text{m}$, son pegados con pintura de plata a un bloque de cobre para mejorar la disipación térmica durante el procesado. A continuación, son irradiados en aire mediante el barrido de la superficie con trazas láser paralelas a velocidad constante (Fig. IV.1). La distancia de separación entre trazas láser adyacentes es de $100 \text{ }\mu\text{m}$ con lo que éstas se encuentran parcialmente solapadas entre el 44% y el 78%. El rango de velocidades y sus correspondientes fluencias acumuladas se muestra en la Tabla IV.1 y es el mismo que el presentado en la Sección III.3. Hay que destacar que estos valores de fluencia acumulada son los asociados a una sola traza y, así, no incluyen el efecto del solapamiento entre trazas. Además, se establece un tiempo de espera de 2 s entre trazas consecutivas para evitar el calentamiento progresivo y, por consiguiente, la deriva térmica en las muestras durante el procesado. La inclusión de este tiempo de espera también confiere la posibilidad de escalar los resultados de los tratamientos a muestras de mayor tamaño donde la energía térmica se disipa de forma más eficiente.

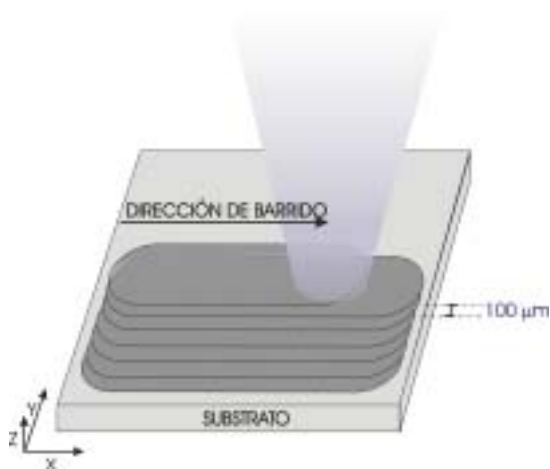


Fig. IV.1. Representación del modo de realización de los tratamientos superficiales con láser.

La morfología superficial de las muestras se analiza mediante microscopía óptica y SEM. La composición se analiza mediante espectroscopia Raman, en la que un haz láser de 74 mW es enfocado en un área de alrededor de 1 mm de diámetro, promediándose seis espectros de 120 s cada uno por muestra. También se realizan medidas de difracción de rayos X con incidencia rasante (GIXRD). Además, se obtienen perfiles de composición en profundidad mediante SIMS, utilizando un haz de iones Ar^+ de 500 nA acelerados hasta

9 keV. Para finalizar, la caracterización de las propiedades ópticas de las muestras se realiza mediante la adquisición de espectros de reflexión en el rango 300 – 800 nm.

v [mm/s]	350	260	240	140	100	80	25
F_a [J/cm ²]	43	58	63	108	151	189	606
Color	Dorado	Púrpura	Azul	Amarillo-verde	Rosa-dorado	Verde-rosa	Gris

Tabla IV.1. Velocidad de barrido del haz láser sobre el sustrato (v), fluencia acumulada por traza (F_a) y color que presentan las muestras.

IV.1.2 Oxidación del titanio: resultados y discusión.

IV.1.2.a Estudio de la morfología.

Las muestras tratadas con láser presentan colores diferentes con valores distintos de la fluencia acumulada. En algunos casos muestran un color primario junto a un tono secundario menos intenso. La evolución del color respecto a la fluencia acumulada (Tabla IV.1) muestra una evolución del dorado al púrpura, azul, amarillo-verdoso, rosa-dorado, verde-rosado y, finalmente, para las mayores fluencias acumuladas, gris. La inspección en el microscopio óptico de la muestra obtenida con 43 J/cm² revela que en realidad es amarilla con pequeñas zonas de pocas decenas de micras de color rojo, distribuidas aleatoriamente en la superficie, de forma que macroscópicamente presenta un color dorado (Fig. IV.2a). El resto de las muestras presentan un patrón de bandas coloreadas paralelas a la dirección de barrido del haz láser y separadas 100 μ m, que es la distancia de separación entre trazas consecutivas. Estas bandas muestran colores alternados que evolucionan con la fluencia acumulada desde rojo y azul a 58 J/cm², a azul y azul claro a 63 J/cm², azul claro y amarillo a 108 J/cm², amarillo y rojo-rosa a 151 J/cm² y,

finalmente, rojo-rosa y una mezcla de azul, verde y amarillo a 189 J/cm^2 (Fig. IV.2b-f, h e i). La muestra realizada con 606 J/cm^2 presenta en su totalidad color gris (Fig. IV.2g).

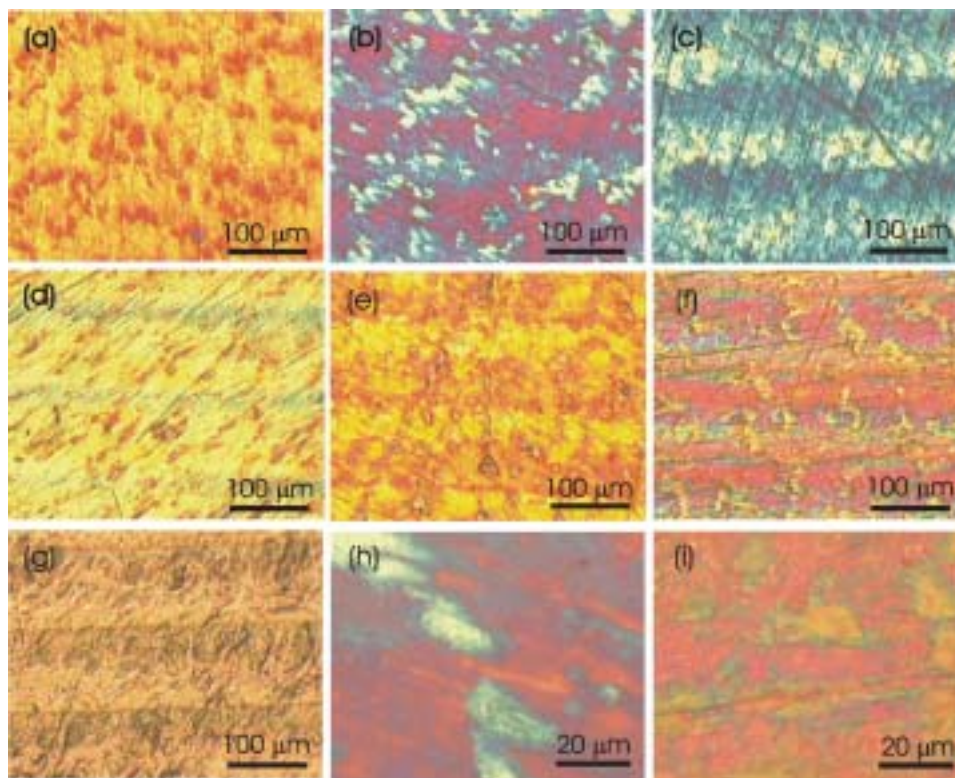


Fig. IV.2. Imágenes de microscopía óptica de las muestras tratadas con láser con (a) 43, (b) 58, (c) 63, (d) 108, (e) 151, (f) 189 y (g) 606 J/cm^2 . Además se muestran detalles (h) de la imagen b e (i) de la imagen f.

El análisis de la morfología superficial de las muestras realizadas con láser se efectúa mediante SEM y se presenta en la Fig. IV.3. Como se puede observar, la superficie de las muestras tratadas con fluencias acumuladas de hasta 189 J/cm^2 presentan las típicas rayas producidas por el pulido previo del substrato (Fig. IV.3a y b). Esto indica que, tal y como ocurre con las trazas láser separadas entre sí (*Sección III.3*), la temperatura superficial no alcanza el umbral de fusión del material. Sin embargo, en la superficie de la muestra realizada con 606 J/cm^2 hay evidencias de fusión y se pueden apreciar surcos paralelos a lo largo de la dirección de barrido del haz separados $100 \mu\text{m}$ aproximadamente (Fig. IV.3c y d). Una inspección más detallada revela una fusión muy superficial del material dado que

todavía se pueden apreciar los contornos de algunas de las rayas más profundas producidas por el pulido del substrato (Fig. IV.3d). Los surcos son también muy superficiales y, como ya se ha explicado en el capítulo anterior, estarían provocados por el desplazamiento de material fundido ya sea por efectos termocapilares, convección hidrodinámica o, quizás, por transporte producido por la presión de retroceso debida a material vaporizado o a un pequeño plasma producido por la ruptura dieléctrica del aire. La rugosidad de las muestras es de alrededor de $2 \mu\text{m}$ en todos los casos. Por último, hay que destacar que no se aprecia ningún cambio morfológico en los estudios realizados en la sección transversal de las muestras. Este resultado indica que la capa oxidada ha de ser muy delgada.

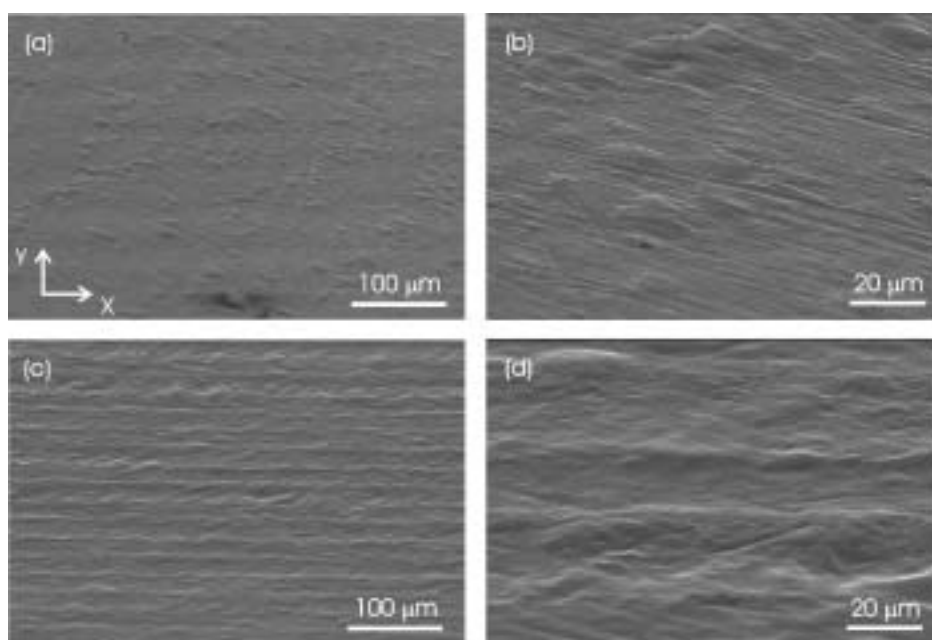


Fig. IV.3. Imágenes SEM de las superficies tratadas con láser con (a) y (b) 151 J/cm^2 , y (c) y (d) 606 J/cm^2 . Las imágenes se han tomado con una inclinación de 65° .

IV.1.2.b Estudio de la composición.

El análisis de la composición de las muestras efectuado mediante espectroscopia Raman (Fig. IV.4) permite observar que en todos los espectros aparecen bandas características del aire a números de onda inferiores a 180 cm^{-1} . En el espectro de la muestra realizada a 43 J/cm^2 no se observan bandas de óxidos adicionales. Sin embargo, a

58 y 63 J/cm² los espectros contienen bandas centradas a 260, 310 y 340 cm⁻¹, correspondientes a β-Ti₂O₃, además de dos bandas muy débiles de TiO₂ rutilo entorno a 440 y 600 cm⁻¹. En los espectros de las muestras obtenidas con fluencias acumuladas superiores no se observan bandas de β-Ti₂O₃. Así, a 108 J/cm² sólo se pueden apreciar las dos bandas de rutilo descritas anteriormente, muy débiles. A partir de 151 J/cm² aparecen también otras bandas características de rutilo centradas a 230 y 350 cm⁻¹. La intensidad de las bandas de rutilo aumenta con la fluencia acumulada, siendo considerable a 606 J/cm². Además, por la forma que adoptan las bandas del aire al aumentar la fluencia acumulada, se intuye la aparición de la banda más intensa de anatasa centrada entorno a 140 cm⁻¹. Hay que notar que las bandas se encuentran desplazadas respecto de las posiciones correspondientes a los óxidos estequiométricos y cristalinos debido a la posible no-estequiometría de los óxidos presentes.

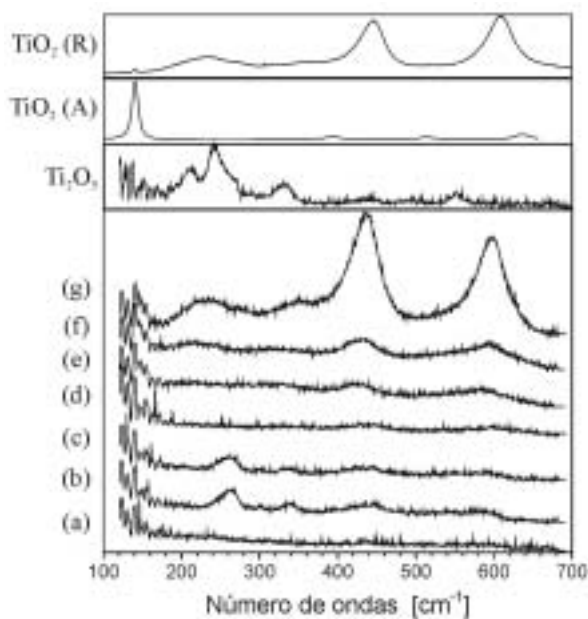


Fig. IV.4. Espectros Raman adquiridos en las muestras realizadas con (a) 43, (b) 58, (c) 63, (d) 108, (e) 151, (f) 189 y (g) 606 J/cm². Además, se muestran los espectros registrados en patrones de β-Ti₂O₃, y TiO₂ rutilo (R) y anatasa (A).

Para completar el análisis de las fases presentes en las muestras se realiza un estudio XRD. El bajo nivel de señal obtenido en esta configuración revela el carácter superficial de los tratamientos, lo cual es consistente con los resultados obtenidos de las secciones transversales mediante SEM. Por esta razón se ha trabajado en incidencia rasante (GIXRD), con un ángulo (ω) de 1°. Los resultados se muestran en la Fig. IV.5. Como se puede

observar, el difractograma de un sustrato de titanio muestra la configuración típica del α -Ti policristalino. En los difractogramas de las muestras tratadas, además de α -Ti aparecen picos de distintas orientaciones cristalinas de Ti_2O (disolución sólida de oxígeno en titanio), γ -TiO, β - Ti_2O_3 y TiO_2 (rutilo y anatasa), siendo los de Ti_2O los más intensos en prácticamente todos los espectros. Así, a 43 J/cm^2 , además del α -Ti y el Ti_2O , se intuye un pico muy débil y ancho entorno a 28° , probablemente de rutilo poco cristalino, cuya intensidad aumenta con la fluencia acumulada. A partir de 58 J/cm^2 se puede apreciar también la presencia de dos picos muy débiles entorno a 33.5° y 54.2° de β - Ti_2O_3 . A partir de 108 J/cm^2 aparecen picos entorno a 25.5° y 43° de anatasa y γ -TiO, respectivamente. Al aumentar la fluencia acumulada, aparecen más picos de todos estos óxidos y la intensidad de todos ellos aumenta. La intensidad del pico de anatasa es siempre menor que la del rutilo. Un hecho destacable es que se forma γ -TiO, fase activada térmicamente entorno a

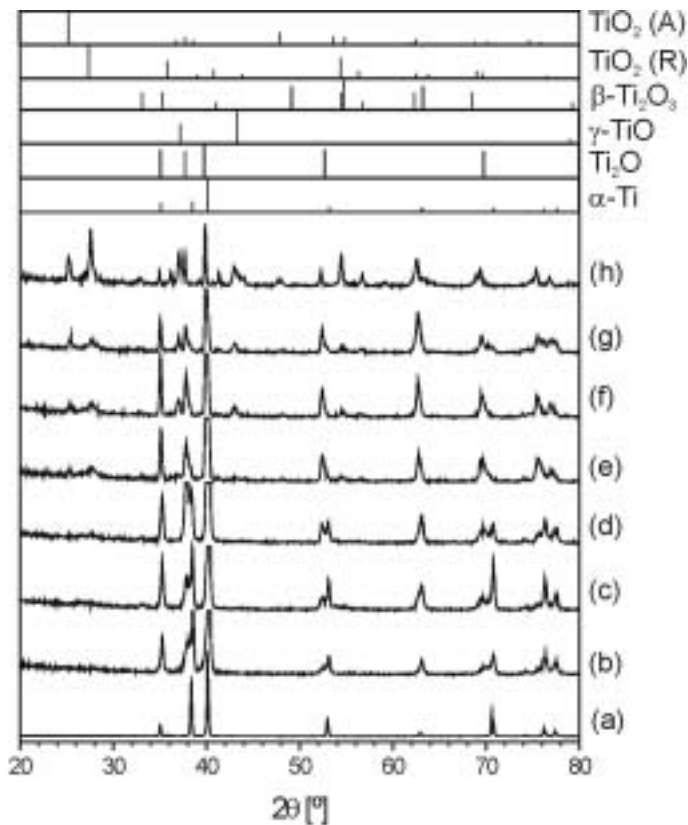


Fig. IV.5. Difractogramas de rayos X en incidencia rasante ($\omega = 1^\circ$) obtenidos de (a) un sustrato de titanio y de las muestras tratadas con (b) 43, (c) 58, (d) 63, (e) 108, (f) 151, (g) 189 y (h) 606 J/cm^2 . Además, se presentan los patrones de difracción en polvo de α -Ti, Ti_2O , γ -TiO, β - Ti_2O_3 , y TiO_2 rutilo (R) y anatasa (A).

800 - 900°C [Wahlbeck], a fluencias acumuladas mayores que aquellas en las que se forman el rutilo, el β -Ti₂O₃ y el Ti₂O, es decir, después de haberse constituido óxidos cuya estequiometría es superior e inferior a la del TiO. Además, no se observa ni α -TiO, ni β -TiO, fases de baja temperatura de formación, habitualmente obtenidas en los tratamientos térmicos convencionales [Wahlbeck]. Estos hechos indican que en el crecimiento de los óxidos no sólo influye la concentración de oxígeno en titanio y la temperatura, sino también la situación de no-equilibrio termodinámico del proceso [Wautelet].

A partir de estos resultados de GIXRD se puede extraer información cuantitativa puesto que en muestras policristalinas la intensidad integrada respecto al ángulo de un pico de difracción determinado es proporcional al número de celdas unidad que lo generan [Giacovazzo]. Por tanto, la integración de la intensidad de todos los picos de difracción de una fase cristalina determinada ofrece una medida de la cantidad total de esa fase. Si, además, se calcula el cociente entre la intensidad integrada de esta fase y la intensidad integrada del total del difractograma se obtiene el parámetro que denominamos *área normalizada*, que permite dar un indicador de la cantidad relativa de esta fase contenida en el volumen total de material analizado independientemente de la muestra considerada. La Fig. IV.6a muestra los resultados de este cálculo aplicados a el γ -TiO, el β -Ti₂O₃ y el TiO₂ (rutilo más anatasa). El cálculo para los picos de Ti₂O no se ha podido realizar al no poderse separar la contribución de éstos de los del titanio. Como se puede apreciar, y sin tener en cuenta el Ti₂O, el TiO₂ es el óxido mayoritario. Su cantidad relativa aumenta rápidamente con la fluencia acumulada, lo que indica que con ésta aumenta la oxidación. Sin embargo, el ritmo de crecimiento disminuye a partir de 108 J/cm², valor a partir del cual aparece el γ -TiO. De forma análoga, la cantidad de γ -TiO, unas tres veces menor que la del TiO₂, también aumenta con la fluencia acumulada, y su ritmo de crecimiento empieza a disminuir a partir de 151 J/cm². Por último, la cantidad relativa de β -Ti₂O₃, que es muy reducida, apenas varía con la fluencia acumulada.

La evolución frente a la fluencia acumulada del cociente entre las áreas normalizadas del γ -TiO y la suma de las del β -Ti₂O₃ y el TiO₂ se representa en la Fig. IV.6b. Se puede advertir que este valor, que muestra la cantidad relativa de γ -TiO frente a las fases más

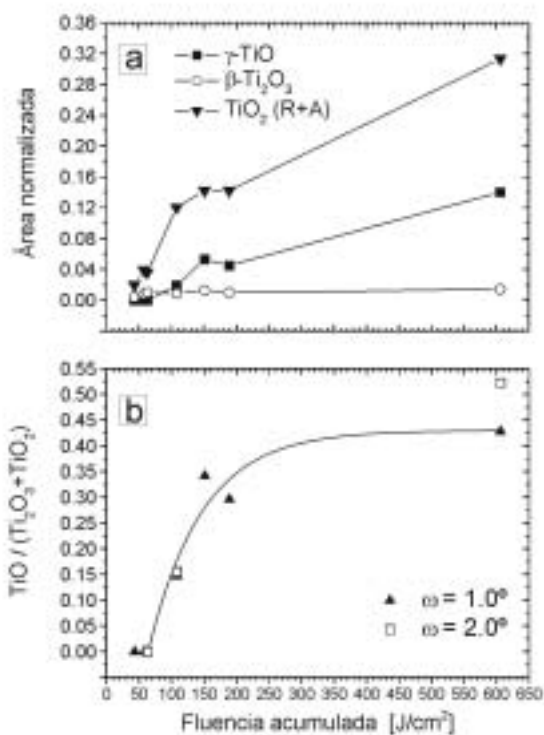


Fig. IV.6. (a) Intensidades integradas de γ -TiO, β -Ti₂O₃ y TiO₂ (rutilo más anatasa) normalizadas al total de los difractogramas de rayos X con un ángulo de incidencia (ω) de 1°. (b) Relación de las intensidades integradas de γ -TiO sobre β -Ti₂O₃ y TiO₂ para dos ángulos de incidencia diferentes.

oxidadas (esencialmente TiO₂), aumenta rápidamente con la fluencia acumulada hasta 189 J/cm², valor a partir del cual disminuye el ritmo de progresión. Esto significaría que el ritmo de formación de γ -TiO respecto al TiO₂ disminuye con la fluencia acumulada. Se ha efectuado el mismo cálculo a partir de espectros GIXRD realizados con ángulos de incidencia de 2° en las muestras obtenidas con 58, 108 y 606 J/cm². El estudio con distintos ángulos de incidencia permite analizar las muestras a distintas profundidades: 1 – 1.5 μ m con $\omega = 1^\circ$ y 2 – 3 μ m con $\omega = 2^\circ$. Como se puede observar en la figura, el valor del cociente con $\omega = 2^\circ$ es muy similar al obtenido con $\omega = 1^\circ$ en las muestras realizadas con 58 y 108 J/cm² pero es significativamente superior en la muestra obtenida con 606 J/cm². Este comportamiento sugiere que, efectivamente, la cantidad de γ -TiO frente a la de TiO₂ sigue aumentando con la fluencia acumulada.

Los perfiles de oxígeno en profundidad obtenidos por SIMS (Fig. IV.7) revelan una disminución gradual de la intensidad de oxígeno con la profundidad. Además, la profundidad de la zona oxidada aumenta con la fluencia acumulada. Estos resultados son consistentes con el hecho que la oxidación con láser es un proceso basado en la difusión, la cual aumenta con la temperatura, lo que se traduce en el aumento del espesor de la capa oxidada con la fluencia acumulada y la disminución gradual de la incorporación de oxígeno con la profundidad. Esto permitiría explicar el efecto de estabilización de la relación entre γ -TiO y TiO₂ más β -Ti₂O₃ observado por GIXRD a 1°: a medida que crece la capa, parte del TiO se forma a una profundidad superior a la analizada con 1° y, por tanto, no es adquirido en el difractograma, de forma que éste ofrece una cantidad menor que la real.

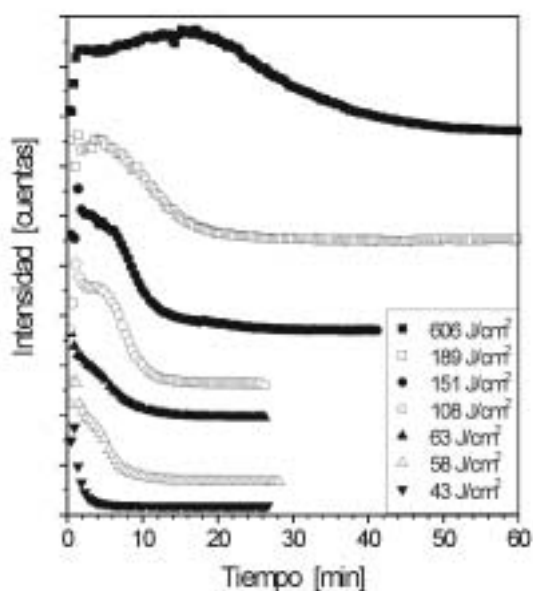


Fig. IV.7. Perfiles de oxígeno realizados mediante SIMS en las muestras tratadas con láser. Los intervalos en el eje de ordenadas corresponden a 10^4 cuentas.

Como conclusión, todos estos resultados indican que el tratamiento de oxidación con láser en modo continuo da lugar a la formación de Ti₂O para todas las fluencias acumuladas. A valores pequeños de fluencia acumulada se obtiene β -Ti₂O₃ y algo de TiO₂ poco cristalino y al aumentar ésta el TiO₂ pasa a ser cristalino, formándose básicamente rutilo y algo de anatasa. A partir de 108 J/cm² se observa el crecimiento de γ -TiO. Sin embargo, aun siendo el TiO₂ la fase mayoritaria, una vez que comienza a formarse γ -TiO, el aumento de la fluencia acumulada origina un crecimiento mayor de la proporción de este óxido frente al

resto. Esto indica que la formación de γ -TiO estaría relacionada con la activación térmica de la reacción química que lo origina (800 – 900°C), además de la difusión atómica. Asimismo, estos resultados son consistentes con las hipótesis formuladas en la Sección III.3, donde del análisis composicional de las trazas realizadas con láser se sugería la formación de una mayor proporción de fases TiO_x ($x < 1.25$) en el centro de las trazas, donde la temperatura del material alcanza mayores valores. Estos efectos se hacían evidentes a partir de 108 J/cm^2 , valor en el que, según el trabajo descrito en esta sección, comienza la formación de γ -TiO.

IV.1.3 Estudio de las causas del color.

IV.1.3.a Análisis del color en muestras tratadas con láser.

Las muestras obtenidas con láser presentan una serie de colores característicos que, como se ha descrito en la Sección IV.1.2.a, al aumentar la fluencia acumulada, evolucionan desde las tonalidades doradas a las púrpuras, azules, amarillas, rosas, verdes y, finalmente, grises (Tabla IV.1). El estudio del origen de estos colores puede ser realizado a partir de los espectros de reflexión de las muestras (Fig. IV.8). Como se puede observar, los espectros presentan una serie de máximos y de mínimos cuya cantidad y posición varía con la fluencia acumulada de forma parecida a como varían éstos con el espesor en el caso de las interferencias ópticas producidas en una capa fina (Sección I.3.2.d). No obstante, en la sección anterior se ha observado que al variar la fluencia acumulada se modifican a su vez la composición y el espesor de la capa oxidada, por lo que no es posible discernir claramente cuál de estos mecanismos es el principal responsable del color que presentan las muestras.

Por este motivo, se realiza un estudio morfológico y composicional de muestras de titanio anodizado que presentan colores similares a los de las muestras tratadas con láser. La anodización del titanio da lugar a la formación de recubrimientos de TiO_2 transparente cuyo

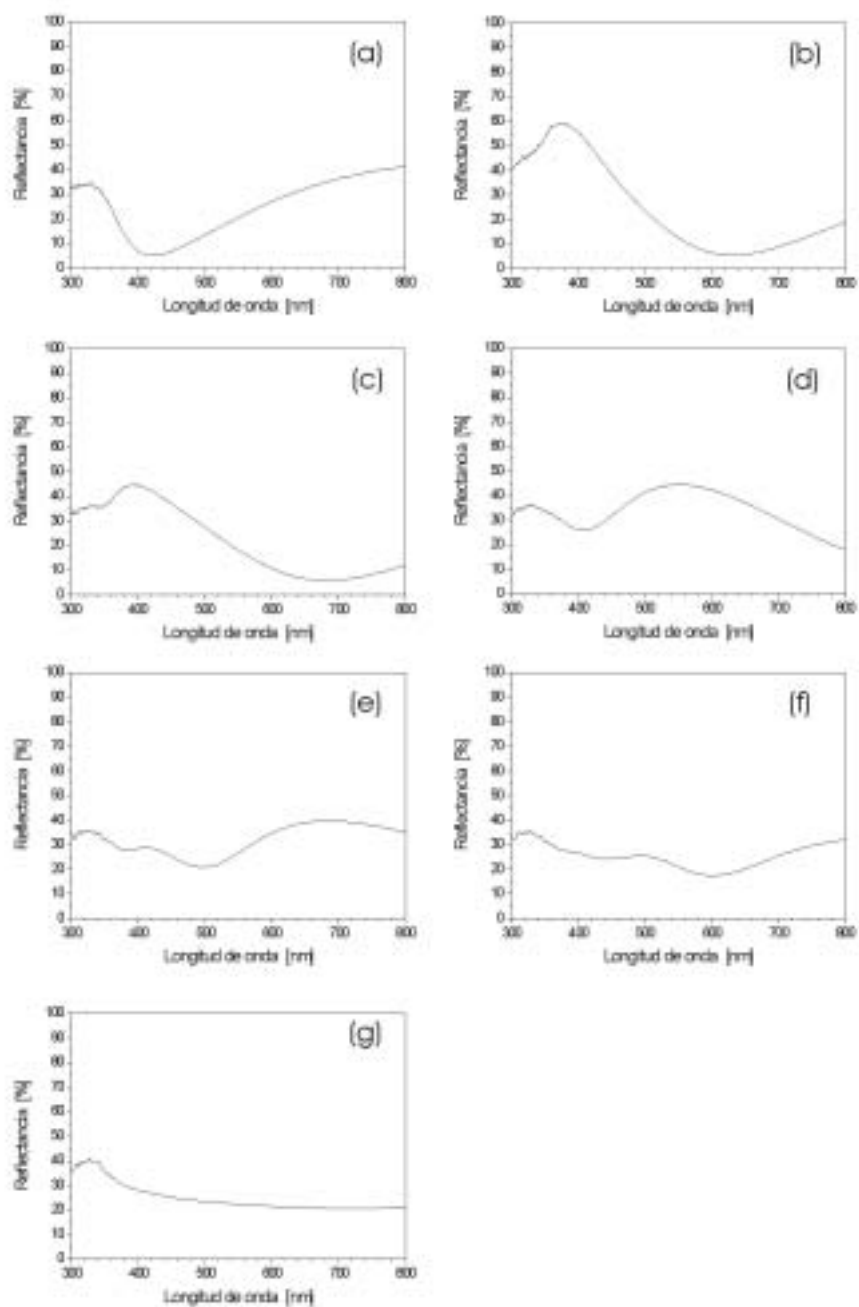


Fig. IV.8. Espectros de reflexión de las muestras obtenidas con (a) 43, (b) 58, (c) 63, (d) 108, (e) 151, (f) 189 y (g) 606 J/cm² en modo continuo.

color es originado por fenómenos de interferencias y determinado por el espesor de la capa de óxido [Jerkiewicz, Sharma, Suzuki, Teng]. Utilizando una simulación matemática sencilla se determina el índice de refracción y el espesor de la capa de óxido transparente en

ambas series de muestras. La comparación entre las muestras obtenidas con ambas técnicas debería ayudar en la interpretación de las causas del color en el caso de la oxidación con láser.

IV.1.3.b Anodización.

Las muestras anodizadas consisten en siete láminas de titanio cp procesadas en un sistema comercial de anodización. A cada lámina le corresponde un voltaje determinado, en el rango 0 - 100 V. Las muestras presentan un color característico determinado por el valor del voltaje aplicado (Tabla IV.2). Las láminas son analizadas con distintas técnicas de caracterización: microscopia óptica, GIXRD, espectroscopia Raman, SIMS y espectrofotometría.

Voltaje [V]	16	25	33	45	59	73	97
Color	Dorado	Púrpura	Azul	Azul claro	Amarillo	Rosa	Verde

Tabla IV.2. Voltaje con el que se obtienen las muestras anodizadas y color correspondiente.

Los colores de las muestras anodizadas con distintos voltajes se presentan en la Tabla IV.2. Al aumentar el voltaje el color de la superficie evoluciona desde dorado a púrpura, azul, azul claro, amarillo, rosa y, finalmente, verde. La inspección detallada de las superficies con el microscopio óptico muestra un color uniforme incluso a escala micrométrica (Fig. IV.9). Además, se pueden observar la presencia de granos equiaxiales de varias decenas de micras de tamaño característicos de las láminas de titanio.

Los análisis realizados mediante GIXRD en todas las muestras anodizadas sólo muestran el patrón de difracción característico del α -Ti policristalino (Fig. IV.10). No se observa ningún pico de óxido alguno, al contrario de lo que ocurría en los difractogramas de las

muestras realizadas con láser, lo que indica el posible carácter amorfo de los óxidos producidos.

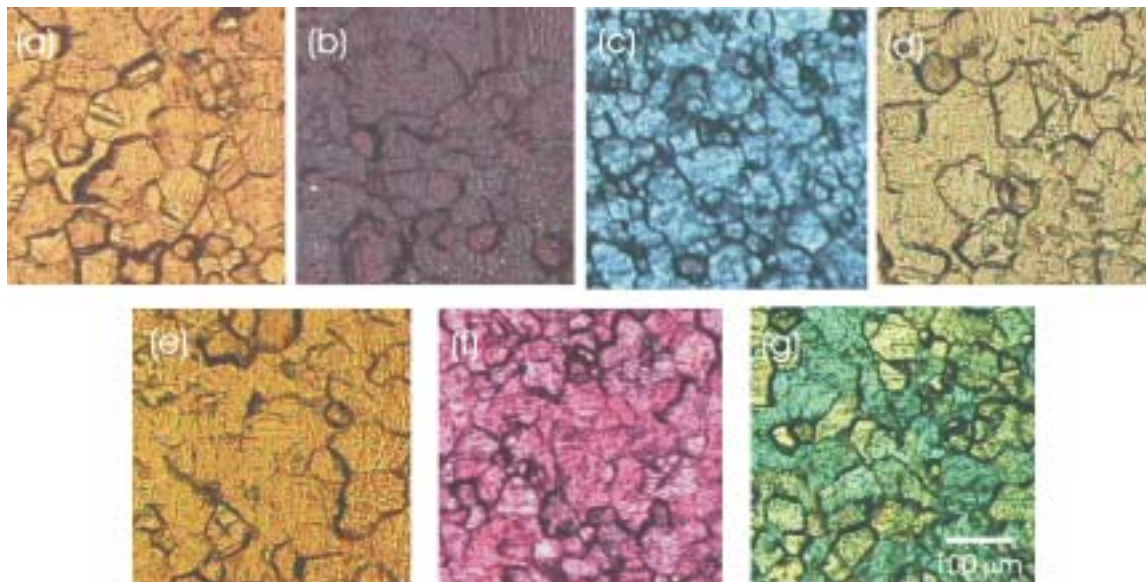


Fig. IV.9. Imágenes de microscopia óptica de las muestras anodizadas con (a) 16, (b) 25, (c) 33, (d) 45, (e) 59, (f) 73 y (g) 97 V. Todas las imágenes se presentan a la misma escala.

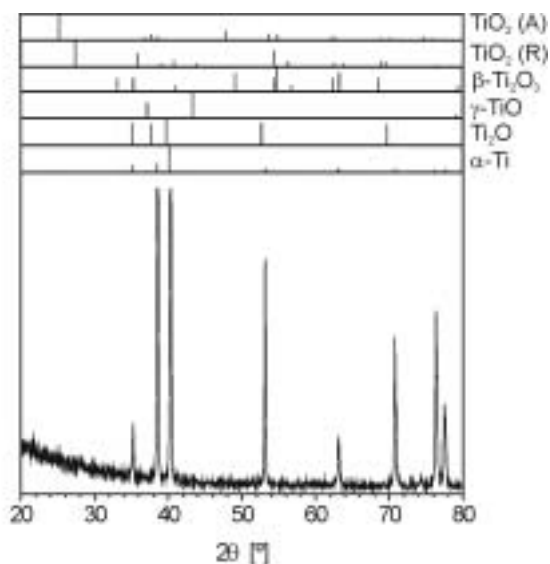


Fig. IV.10. Espectro GIXRD de la muestra anodizada con 97 V. El ángulo de incidencia es de 1°. Además se representan los patrones de difracción en polvo de α -Ti, Ti_2O , γ -TiO, β - Ti_2O_3 , y TiO_2 rutilo (R) y anatasa (A).

Los espectros Raman de las muestras anodizadas presentan bandas muy débiles y anchas centradas entorno a 150, 430 y 610 cm^{-1} cuya intensidad aumenta con el voltaje aplicado al ánodo (Fig. IV.11). Estas bandas se atribuyen a TiO_2 amorfo [Hsu].

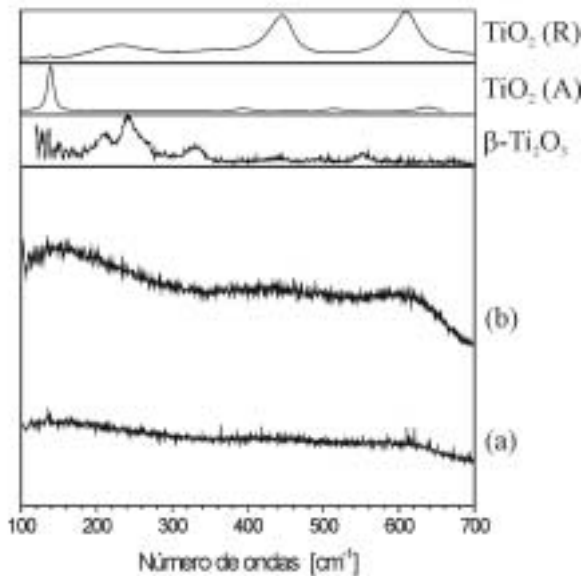


Fig. IV.11. Espectros Raman de las muestras anodizadas con (a) 33 y (b) 97 V. Además, se muestran los espectros registrados en patrones de β - Ti_2O_3 , y TiO_2 rutilo (R) y anatasa (A).

Los perfiles en profundidad realizados por SIMS revelan un contenido de oxígeno casi estable seguido por una disminución abrupta en las muestras anodizadas (Fig. IV.12a). Esto indica que la concentración de oxígeno es constante en prácticamente la totalidad de la zona oxidada.

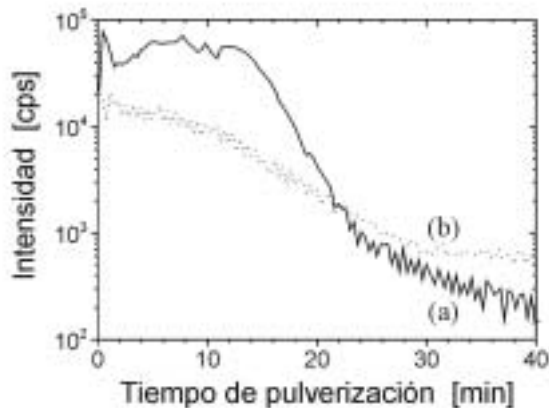


Fig. IV.12. Perfil de oxígeno obtenido mediante SIMS de (a) la muestra anodizada con 73 V y (b) la muestra tratada con láser con 189 J/cm^2 .

Por último, los espectros de reflexión de las muestras se presentan en la Fig. IV.13. Éstos revelan máximos y mínimos característicos de fenómenos de interferencias en una capa fina transparente sobre un substrato reflector [MacLeod]. Además, la variación del espectro con el voltaje aplicado presenta el mismo comportamiento que el que se observa en los fenómenos de interferencias con la variación del espesor de la capa (*Sección 1.3.2.d*).

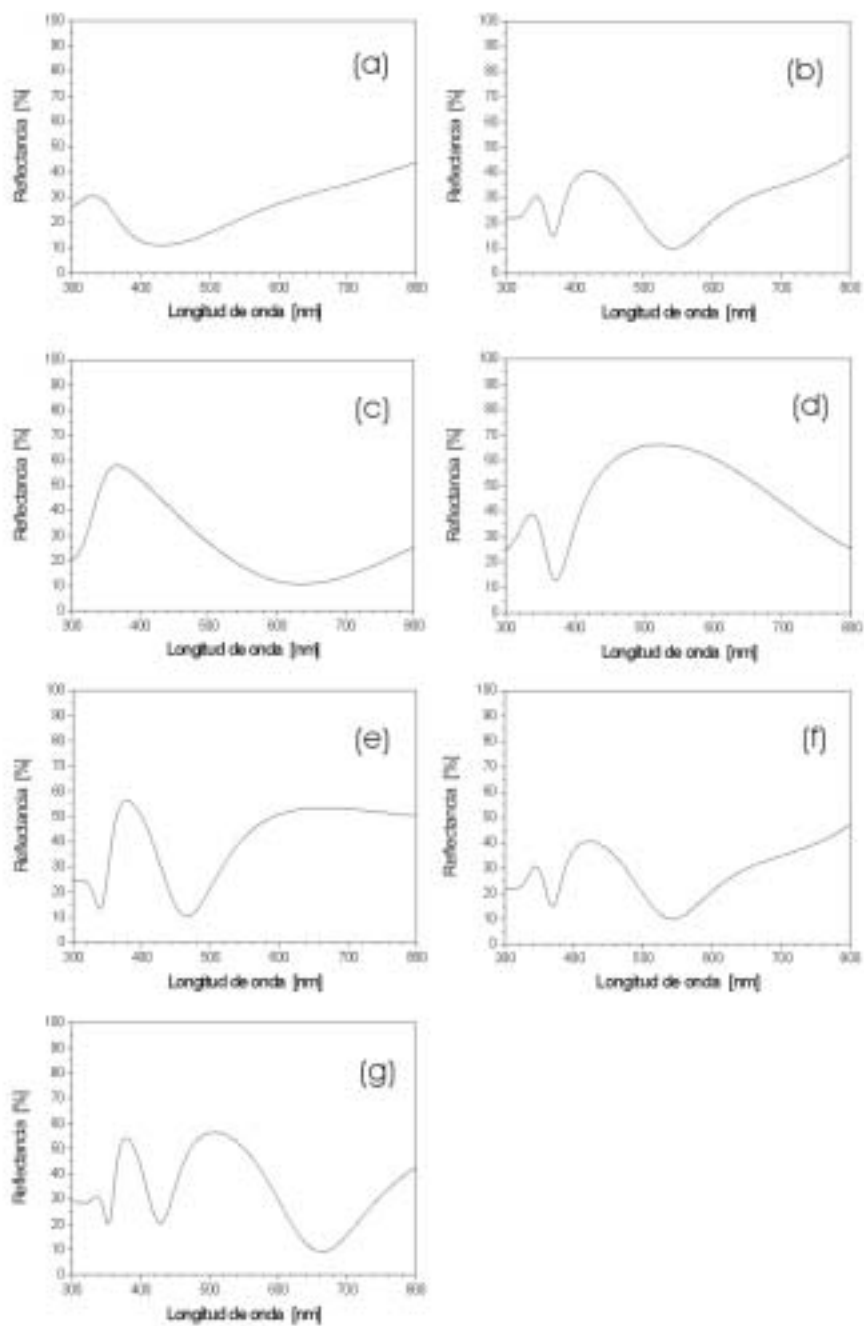


Fig. IV.13. Espectros de reflexión de las muestras anodizadas con (a) 16, (b) 25, (c) 33, (d) 45, (e) 59, (f) 73 y (g) 97 V.

IV.1.3.c. Análisis comparativo.

Los perfiles SIMS de dos muestras con colores similares, una anodizada y otra tratada con láser se presentan en la Fig. IV.12. La muestra anodizada presenta un contenido de oxígeno constante seguido de una disminución abrupta que indica una composición homogénea en prácticamente toda la zona oxidada, mientras que la muestra tratada con láser presenta un decaimiento progresivo de la cantidad de oxígeno que podría dar cuenta de un cambio de composición más gradual con la profundidad.

Los espectros de reflexión de las muestras anodizadas con 16, 33 y 73 V y los de las muestras tratadas con láser con 43, 63 y 151 J/cm², que respectivamente presentan colores parecidos a los anteriores, se muestran en la Fig. IV.14. En el caso de las muestras tratadas con láser, los dos primeros espectros son similares a los obtenidos en las muestras anodizadas con 16 y 33 V respectivamente (ambos pares de muestras son de color dorado y azul), aunque los máximos están ligeramente desplazados. El espectro de la muestra obtenida con 151 J/cm², aunque no es tan parecido al de aquella anodizada a 73 V que presenta un color similar, también muestra una distribución de máximos y mínimos con pequeñas desviaciones en la forma y las posiciones. Esto parece indicar que, aunque con algunas diferencias, la evolución de los espectros de reflexión con la fluencia acumulada sigue una tendencia análoga a la de las muestras anodizadas con el voltaje.

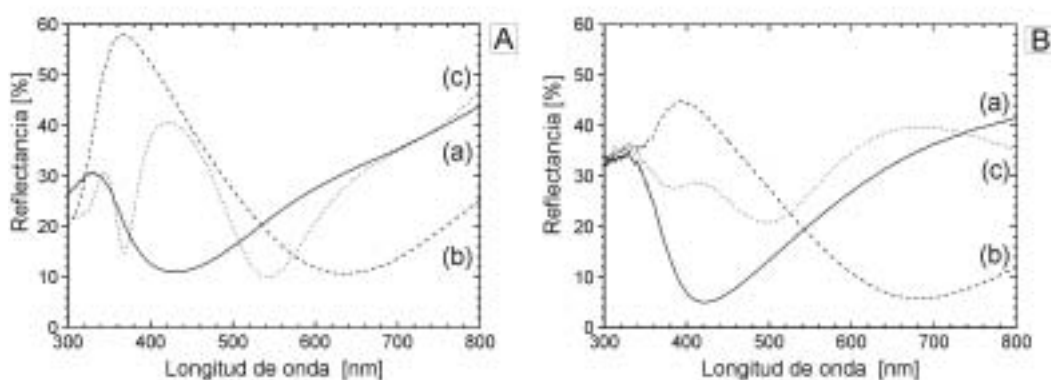


Fig. IV.14. Espectros de reflexión de (A) las muestras anodizadas con (a) 16, (b) 33 y (c) 73 V; y de (B) las muestras obtenidas mediante tratamiento con láser con (a) 43, (b) 63 y (c) 151 J/cm². Ambas series de muestras presentan colores similares.

A partir de los espectros de reflexión se ha determinado el índice de refracción y el espesor de la capa superficial de óxido mediante la simulación con un modelo simple que supone que los espectros de reflexión son el resultado de las interferencias ópticas en el interior de una capa completamente transparente sobre un substrato metálico de titanio (*Sección I.3.2.d, ecuación I.8*). Para llevar a cabo esta simulación se ha realizado el programa 'InterfExtrem', descrito en el Apéndice D.1. Mediante este programa se simulan espectros de reflexión con distintos rangos de valores del índice de refracción y del espesor de la capa transparente y, posteriormente, se seleccionan los valores óptimos tras comparar los espectros simulados con los obtenidos experimentalmente.

Los valores calculados del índice de refracción y del espesor de las capas transparentes se muestran en la Tabla IV.3. Además, en la Fig. IV.15 se representa este espesor en las muestras anodizadas en función del voltaje y, en las muestras tratadas con láser, en función de la fluencia acumulada. En las muestras anodizadas el espesor revela una dependencia lineal con el voltaje, aumentando desde 32 nm a 16 V hasta 196 nm a 97 V y el índice de refracción aumenta desde 2.1 a 2.3. En el caso de las muestras procesadas con láser, el índice de refracción es en todos los casos 2.4. Además, el espesor de la capa transparente también aumenta de forma prácticamente lineal con la fluencia acumulada, siendo el espesor de estas muestras similar al de las muestras anodizadas con color semejante. Se debe advertir que el espectro de la muestra realizada con 606 J/cm^2 no presenta un aspecto debido a interferencias, por lo que no ha sido ajustado.

En el proceso de anodización el crecimiento de la capa de óxido se produce a temperatura ambiente. Los análisis composicionales realizados mediante GIXRD y espectroscopia Raman, así como los perfiles en profundidad realizados por SIMS demuestran que las muestras anodizadas están formadas por una capa homogénea de TiO_2 amorfo, tal y como se ha observado en otros trabajos publicados anteriormente [Hsu, Lausmaa]. El carácter amorfo de estas capas es consistente con el proceso de anodización, realizado a baja temperatura, ya que los átomos no tienen suficiente energía cinética para situarse en las posiciones adecuadas y formar un óxido cristalino. El espesor de las capas aumenta de forma proporcional con el voltaje, lo que da cuenta del aumento de la intensidad de las

Anodización	Voltaje [V]	16	25	33	45	59	73	97
	Color	Dorado	Púrpura	Azul	Azul claro	Amarillo	Rosa	Verde
	n	2.1	2.2	2.2	2.3	2.3	2.3	2.3
	d [nm]	32	42	51	88	120	165	196
Tratamiento con láser	F _a [J/cm ²]	43	58	63	108	151	189	606
	Color	Dorado	Púrpura	Azul	Amarillo-verde	Rosa-dorado	Verde-rosa	Gris
	n	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	-
	d [nm]	25	44	49	91	119	166	-

Tabla IV.3. Color y valores calculados del índice de refracción (n) y del espesor (d) de la capa transparente en las muestras anodizadas y en las tratadas con láser.

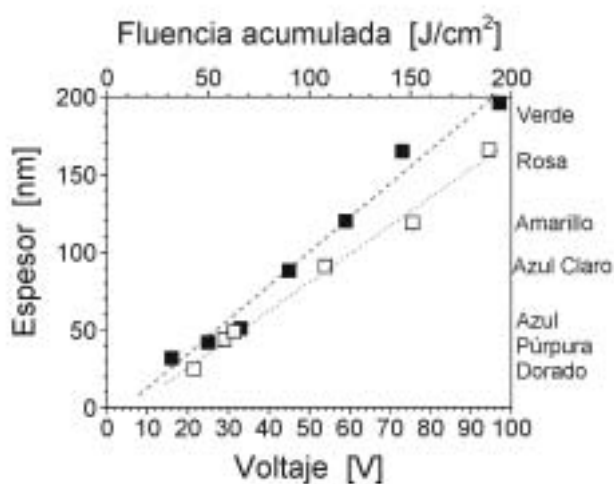


Fig. IV.15. Espesor calculado de la capa transparente de las muestras anodizadas (■) y de las muestras tratadas con láser (□) frente al voltaje de anodización y la fluencia acumulada, respectivamente.

bandas Raman. Asimismo, los espesores obtenidos son comparables con aquellos de muestras de colores similares publicados en otros trabajos [Sharma, Sul]. Los valores calculados del índice de refracción, en el rango 2.1 – 2.3, concuerdan con los reportados en estudios previos realizados sobre TiO₂ amorfo y cuyos valores se encuentran entorno a 2.2 [Harris, Hsu, Mergel, Sanvicente, Wang³]. Por otro lado, su incremento con el voltaje podría ser un signo de la disminución de la porosidad de la capa a medida que aumenta su espesor. Estos resultados indican que, realmente, el sistema consiste en una capa transparente de TiO₂ amorfo sobre titanio metálico y, en este caso, el color se debe

esencialmente a fenómenos de interferencias en la capa de óxido, siendo el color determinado por su espesor.

La oxidación mediante el tratamiento con láser, que es un proceso realizado a alta temperatura, da lugar a la formación de capas policristalinas formadas básicamente por titanio enriquecido con oxígeno (Ti_2O), TiO_2 cristalino, una menor cantidad de $\gamma\text{-TiO}$ y algo de $\beta\text{-Ti}_2\text{O}_3$ (*Sección IV.1.2*). Además, el aumento de la fluencia acumulada da lugar a un aumento del espesor de la capa oxidada. Dado que el tratamiento consiste en un proceso de difusión, el contenido de oxígeno disminuye gradualmente con la profundidad, tal y como confirman los resultados de SIMS. Además, los estudios GIXRD y SIMS indican que las fases más ricas en oxígeno se encuentran en la superficie y que el grado de oxidación disminuye con la profundidad. Es decir, el TiO_2 y una pequeña cantidad de $\beta\text{-Ti}_2\text{O}_3$ se encontrarían en la superficie de las muestras y el $\gamma\text{-TiO}$ y el Ti_2O , de naturaleza metálica, se encontrarían debajo. Considerando esto y teniendo en cuenta que el TiO_2 cristalino es transparente a la radiación visible, con un índice de refracción reportado de alrededor de 2.6 [Álvarez, Martín², Mergel], desde el punto de vista óptico este sistema sería muy similar al correspondiente a las muestras anodizadas (una capa fina transparente de TiO_2 amorfo sobre un substrato metálico reflector) y, por tanto, podría ser descrito correctamente por el modelo usado en la simulación. Este modelo ofrece a las supuestas capas transparentes de TiO_2 un índice de refracción de 2.4 en todos los casos, mayor que el de las muestras anodizadas, lo que también puede ser un signo de su mayor cristalinidad. Además, dado que los espesores son comparables a los de las muestras anodizadas con colores similares, se puede afirmar que el modelo describe bien el sistema capa-substrato y que el color de las muestras tratadas con láser también es producido básicamente por fenómenos de interferencias. La muestra obtenida con 606 J/cm^2 probablemente sea demasiado gruesa para producir interferencias y por eso presenta el color gris por absorción característico del TiO_2 en su forma volúmica.

La presencia del patrón de bandas de colores en las muestras tratadas con láser puede ser explicado en términos del solapamiento parcial de las trazas láser y el crecimiento de la capa de óxido con la irradiación superficial del material. Dado que la anchura de las trazas

varía con la fluencia acumulada debido a la propagación del calor y la consiguiente oxidación (Sección III.3), el grado de solapamiento entre trazas varía desde el 44% a 43 J/cm² hasta el 71% a 189 J/cm². El solapamiento entre las trazas produce un patrón de bandas alternadas en toda la superficie irradiada que, en un modelo idealizado con un perfil del haz plano, se correspondería con zonas barridas N y N+1 veces con el haz láser, siendo N = 1 para la menor fluencia acumulada y N = 4 para la mayor (Fig. IV.16). En las zonas barridas N+1 veces, el espesor de la capa oxidada es mayor que en las zonas barridas N veces; por lo tanto, el color producido por interferencias en ambos tipos de zonas es distinto. Esta configuración da cuenta no sólo de la presencia de las bandas de colores sino también de su alternancia en el color, que sigue el mismo orden observado a escala macroscópica, tanto en las muestras anodizadas como en las procesadas con láser. La contribución de estas bandas alternadas al color macroscópico resulta en el tono secundario visible en las muestras tratadas con láser. Este color *bi-tonal* puede ser controlado con el solapamiento de las trazas, lo que confiere a las muestras oxidadas con láser una paleta de color no obtenible en las anodizadas. Por otro lado, la presencia de más de un color en las muestras procesadas con láser indica que la capa de óxido transparente no tiene un espesor uniforme. En este caso, el espesor calculado en el modelo ha de ser considerado como un valor promediado, que contribuye a la diferencia existente con los valores de las muestras anodizadas (Tabla IV.3 y Fig. IV.15). Además de las bandas de color, la presencia de otras fases (Ti₂O₃ y TiO) que no aparecen en la serie anodizada, puede también contribuir a las desviaciones de los espectros de reflexión de las muestras tratadas con láser respecto a los

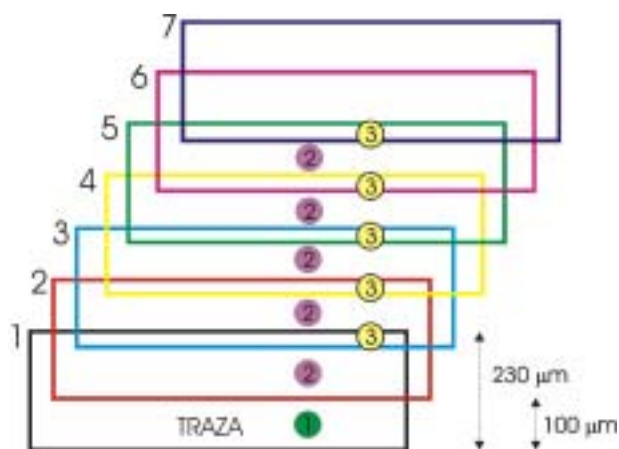


Fig. IV.16. Esquema en el que se representan siete trazas de 230 µm de anchura separadas 100 µm entre sí. Los números delimitados por círculos indican las zonas barridas N = 2 y N+1 = 3 veces.

obtenidos por simples fenómenos de interferencia, dado que estas fases presentan un cambio considerable de la absorción óptica en el rango visible [Banakh].

IV.1.4 Conclusión.

El estudio de las propiedades de las muestras obtenidas mediante el tratamiento superficial del titanio con láser en modo continuo y su comparación con las muestras anodizadas permite destacar los siguientes resultados:

- La oxidación de las superficies con láser se lleva a cabo en estado sólido en todos los casos excepto en la muestra realizada con mayor fluencia acumulada, donde se produce una fusión muy superficial del sustrato.
- Los tratamientos dan lugar a la formación de una capa policristalina constituida por titanio enriquecido con oxígeno (Ti_2O), γ -TiO, muy poca cantidad de β - Ti_2O_3 y TiO_2 (esencialmente rutilo y algo de anatasa).
- La oxidación del titanio aumenta al aumentar la fluencia acumulada. Sin embargo, a pesar de ser en todos los casos el TiO_2 el óxido más abundante, el ritmo de formación del γ -TiO crece hasta superar al del TiO_2 al aumentar la fluencia acumulada.
- Los resultados sugieren la disminución del grado de oxidación con la profundidad, por lo que en la superficie se formaría TiO_2 transparente junto a una pequeña cantidad de β - Ti_2O_3 y, debajo de éstos, se encontrarían el γ -TiO y el Ti_2O .
- Por comparación con las muestras anodizadas se concluye que el color de las muestras oxidadas con láser, a excepción de la muestra obtenida con la mayor fluencia acumulada, es debido esencialmente a fenómenos de interferencia en la capa superficial de óxido transparente y, por tanto, el espesor de esta capa determina su color. El resultado del cálculo del índice de refracción de este óxido transparente ofrece un valor muy cercano al del TiO_2 cristalino.

- Las muestras tratadas con láser presentan un patrón de bandas de colores a escala sub-milimétrica que, en algunos casos, les confiere una tonalidad secundaria que no se obtiene en las muestras anodizadas.

IV.2 Tratamiento superficial del titanio con láser en modo pulsado.

En este estudio se presentan los resultados obtenidos mediante el tratamiento superficial del titanio con láser operando a una frecuencia de repetición de 30 kHz. Para ello se realizan varias series de muestras en las que se modifica tanto la velocidad de barrido del haz láser sobre la superficie como el grado de solapamiento de las trazas realizadas. El estudio se ha dividido en tres secciones. La primera está dedicada al estudio de la morfología superficial y la composición de las muestras realizadas en estas condiciones experimentales. La siguiente sección está orientada al análisis de las causas del color de las muestras. Por último, para completar el estudio estructural de las capas obtenidas, se presentan los resultados del análisis realizado por TEM.

IV.2.1 Procedimiento experimental.

Los tratamientos se realizan con una frecuencia de repetición de 30 kHz y en las mismas condiciones que los experimentos de trazas efectuadas en modo pulsado (*Sección III.3*). La energía de los pulsos láser y su duración son de 1.9 mJ y 300 ns. El haz láser, enfocado a través de la lente de 160 mm de distancia focal, presenta un diámetro de 350 μm sobre la superficie del sustrato. Como ya se ha explicado anteriormente, en estas condiciones la zona central del haz tiene una intensidad de 56 MW/cm^2 y el resto más de un orden de magnitud inferior. Estos valores son, respectivamente, superiores e inferiores al valor umbral de fusión del titanio con un solo pulso. Los sustratos, piezas de titanio cp

(grado 4) de $10 \times 10 \times 1 \text{ mm}^3$ y de unas $2 \text{ }\mu\text{m}$ de rugosidad, son limpiados con etanol y pegados a un bloque de cobre para mejorar la disipación térmica durante los tratamientos.

El procesado de los substratos se lleva a cabo irradiando su superficie mediante trazas láser paralelas. La velocidad de barrido es distinta en cada muestra, tal y como se efectuó en la Sección IV.1 (Tabla IV.4). Se han realizado tres series de muestras con el mismo rango de velocidades de barrido de forma que cada serie se efectúa con una distancia de separación entre trazas adyacentes diferente: 200, 100 y $40 \text{ }\mu\text{m}$. Para evitar la deriva térmica en las muestras y, además, para poder extrapolar los resultados de estos tratamientos a superficies mayores, se establece un tiempo de espera de 500 ms entre trazas consecutivas.

v [mm/s]	300	180	120	88	55	30	25
F_a [J/cm²]	54	90	135	184	294	540	648
200 μm	Plateado	Dorado	Marrón	Púrpura	Azul	Gris-azul	Gris
100 μm	Dorado	Marrón	Marrón oscuro	Azul	Azul	Gris-azul	Gris
40 μm	Marrón	Marrón oscuro	Azul oscuro	Gris-azul	Gris	Gris	Gris

Tabla IV.4. Velocidad de barrido (v), fluencia acumulada por traza (F_a) y color de las muestras obtenidas con una distancia de separación de 200, 100 y $40 \text{ }\mu\text{m}$ entre trazas adyacentes.

En el análisis de estas muestras se utilizan diversas técnicas de caracterización. El estudio de la morfología superficial se lleva a cabo mediante microscopía óptica, SEM y perfilometría. El análisis de la composición y la estructura cristalina se realiza mediante XRD, espectroscopia Raman (áreas de análisis de $1 \text{ }\mu\text{m}$ de diámetro), mapas EDS, AES y, finalmente, TEM.

IV.2.2 Oxidación del titanio en modo pulsado. Resultados y discusión.

IV.2.2.a Estudio de la morfología.

Las muestras analizadas presentan un color uniforme a simple vista, que evoluciona gradualmente con la fluencia acumulada desde el plateado hasta el gris, pasando por el dorado, marrón, púrpura y azul. Además, esta evolución del color tiene lugar en un rango menor de fluencias acumuladas cuanto mayor es el solapamiento entre trazas adyacentes (Tabla IV.4). Como se puede advertir, la evolución del color de estas muestras es similar a la observada en las obtenidas en modo continuo (*Sección IV.1.2.a, Tabla IV.1*). Aunque menos brillantes en este último caso, la riqueza de colores es superior. El estudio detallado mediante microscopía óptica de la superficie de las muestras obtenidas con 200 μm de separación entre trazas revela que, al igual que en el caso continuo, la distribución del color en realidad no es uniforme. Las áreas solapadas de las trazas láser presentan un color distinto que el de las no solapadas, dando lugar a un patrón de bandas de colores paralelas a fluencias acumuladas inferiores a 540 J/cm^2 (Fig. IV.17). Estas bandas, a su vez, están formadas por la combinación de zonas micrométricas de distintos colores. El color de las zonas solapadas varía con el incremento de la fluencia acumulada dependiendo de la distribución de micro-zonas que contengan, desde un color amarillo uniforme (Fig. IV.17a), a amarillo con micro-zonas rojas (Fig. IV.17b), rojo y algo de azul (Fig. IV.17c), azul con componentes de rojo y azul claro (Fig. IV.17d) y, amarillo pálido y algo de azul claro (Fig. IV.17e). El color de las zonas no solapadas es amarillo en todas las muestras excepto en aquella tratada con 294 J/cm^2 , que presenta micro-zonas de color azul, azul claro y algunas de color rojo. Finalmente, las muestras obtenidas a partir de 540 J/cm^2 presentan un color gris uniforme con cierta tonalidad azul en prácticamente toda su superficie (Fig. IV.17f y g). En las imágenes adquiridas con mayor aumento se puede apreciar la mezcla de las distintas micro-zonas de colores que componen el color macroscópico (Fig. IV.17h y i). Estas micro-zonas, a su vez, parecen estar formadas por distintas densidades de granitos de colores de tamaño cercano a la micra. Las muestras realizadas

con 100 y 40 μm de separación entre trazas presentan una evolución similar del color con la fluencia acumulada pero en un rango inferior de valores.

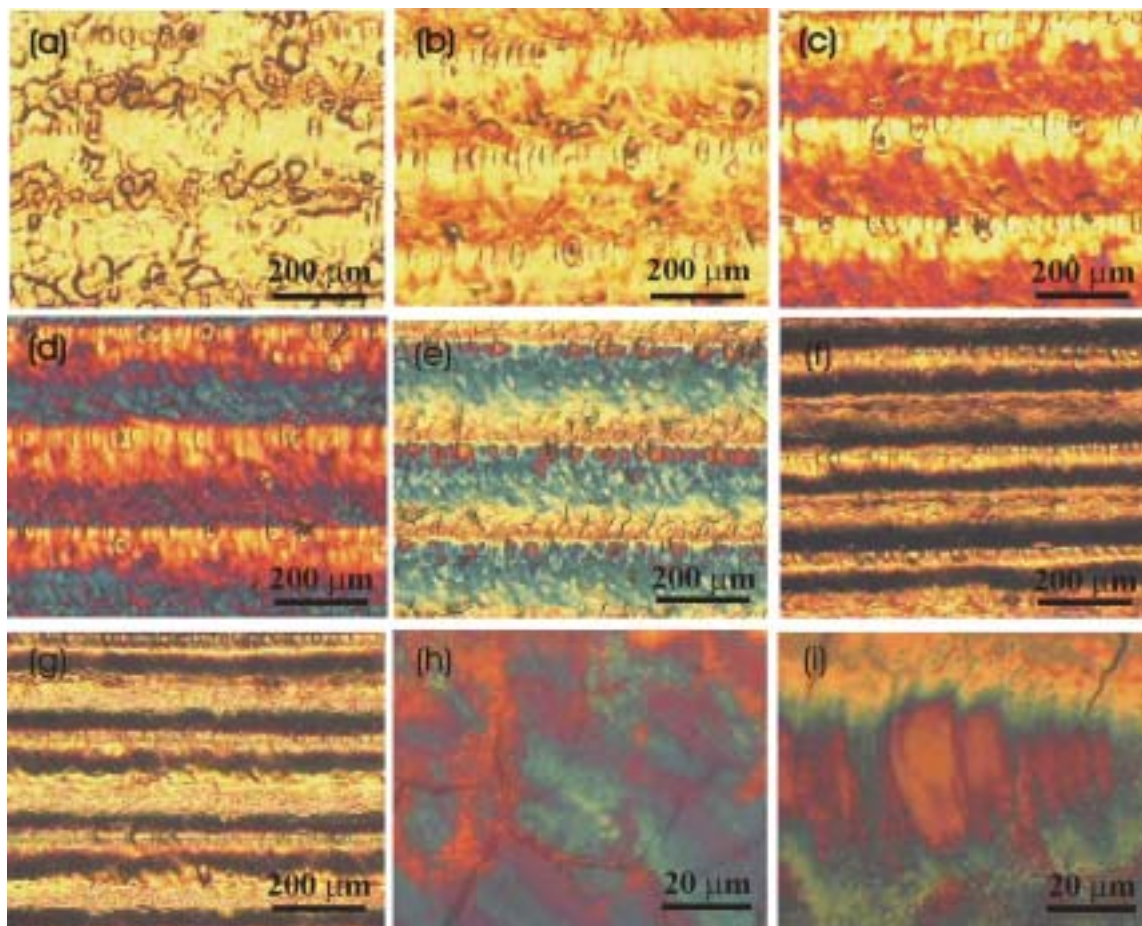


Fig. IV.17. Imágenes de microscopía óptica de las muestras tratadas con láser con (a) 54, (b) 90, (c) 135, (d) 184, (e) 294, (f) 540 y (g) 648 J/cm^2 y 200 μm de separación entre trazas. Además se muestran detalles (h) de un área solapada de la imagen d e (i) de un área sin solapar y parte de otra solapada de la imagen e.

Las imágenes SEM de las superficies de titanio tratadas por superposición de trazas láser realizadas con distintas velocidades de barrido y con distancias entre trazas adyacentes diferentes se presentan en la Fig. IV.18. Como se puede apreciar y, por comparación con los resultados obtenidos con una sola traza, el solapamiento de éstas influye de manera determinante en la morfología superficial. En primer lugar, se observa que la fusión de la

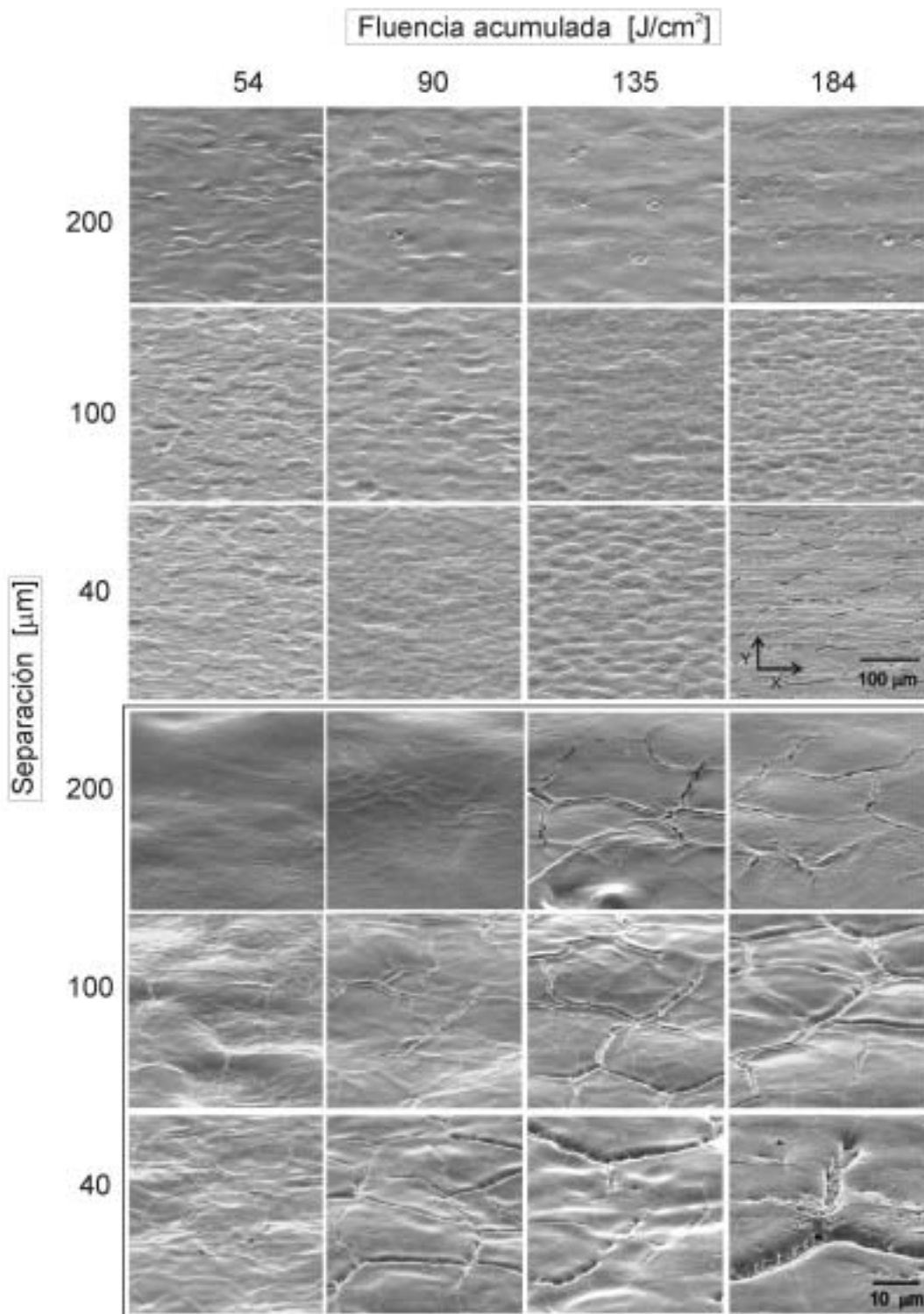
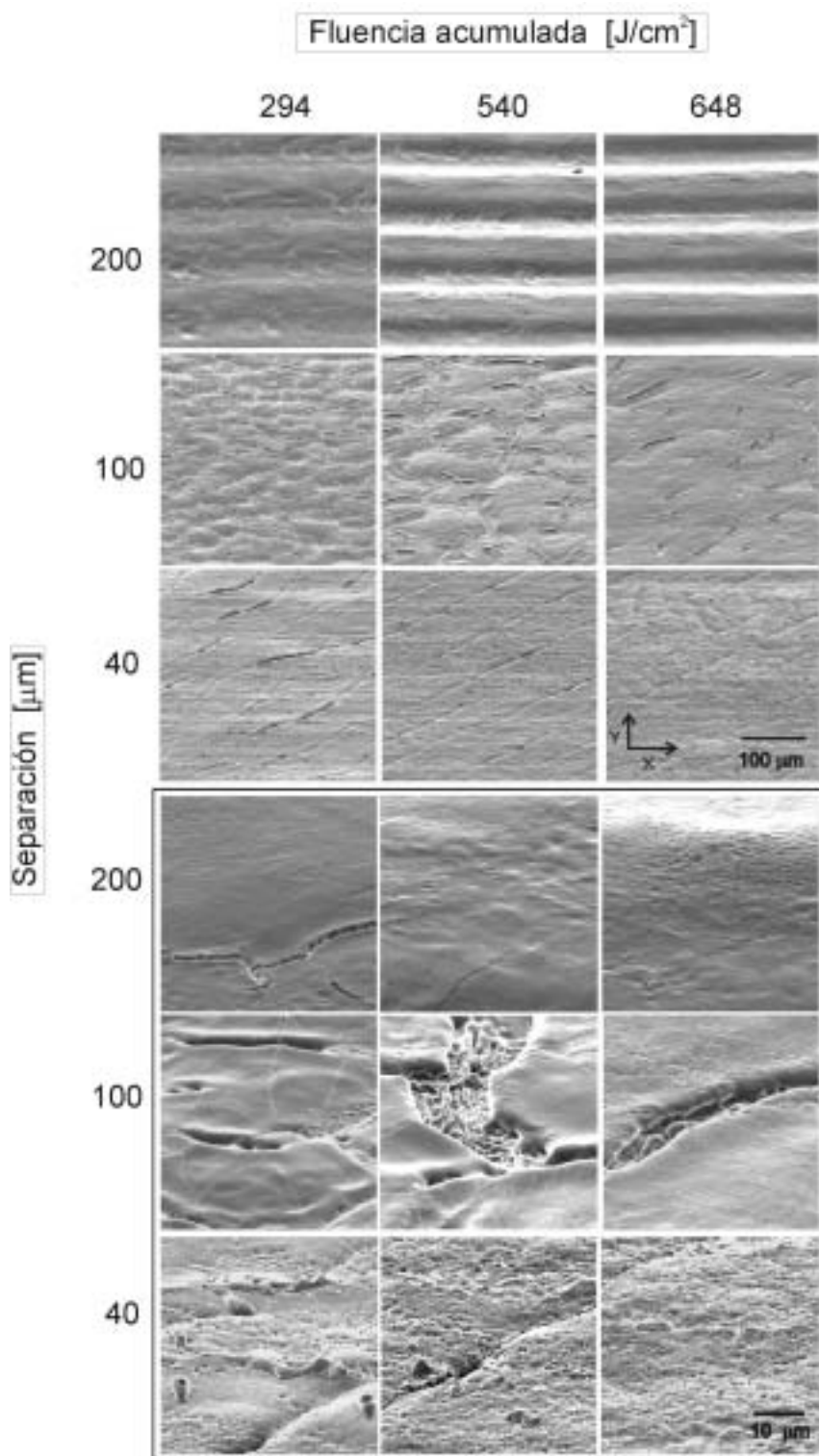


Fig. IV.18. Imágenes SEM de las muestras obtenidas en función de su fluencia acumulada por traza y de la distancia de separación entre trazas consecutivas.



Continúa Fig. IV.18: Todas las imágenes presentan la misma escala. En los recuadros se presentan detalles de las muestras, a escala diferente de las anteriores. Todas las imágenes se han tomado con 65° de inclinación.

Capítulo IV. Tratamiento Superficial del Titanio con Láser: Procesado de Áreas

superficie se produce en todos los tratamientos. Con fluencias acumuladas de hasta 184 J/cm^2 y con $200 \text{ }\mu\text{m}$ de separación entre trazas se obtienen superficies lisas que presentan ondas resolidificadas y grietas muy pequeñas, del orden de pocas micras de longitud y anchura inferior a una micra, en las áreas solapadas. En estas condiciones, sólo los bordes de las trazas se encuentran parcialmente solapados y en el centro de las trazas (no solapados) no se detecta la formación de grietas. En este rango de fluencias acumuladas pero con 100 y $40 \text{ }\mu\text{m}$ de separación, en cada punto de la superficie se lleva a cabo el solapamiento de cuatro y ocho trazas respectivamente, y se puede observar la presencia de grietas en toda la superficie tratada. Estas grietas estarían formadas por la tensión residual generada en la muestra debida a los gradientes térmicos que se desarrollan durante el proceso de enfriamiento [Allcock, Cline, VonAllmen]. También se advierte que el incremento de la fluencia acumulada y la disminución de la distancia entre trazas reduce el número de grietas y aumenta su longitud, su anchura y su profundidad. Conjuntamente, las grietas más pequeñas aparecen refundidas y las más grandes presentan contornos redondeados. Esto se puede explicar asumiendo que cuando la fluencia acumulada o el solapamiento entre trazas aumenta, la profundidad de la capa afectada térmicamente y el número de ciclos térmicos también aumentan; ambos efectos originan el aumento de la tensión mecánica que resulta en la formación de grietas de mayor longitud y profundidad [Kokini, Kulkarni]. Por tanto, el origen de las mayores grietas bajo estas condiciones puede ser atribuido a: (1) la tensión desarrollada por una zona afectada térmicamente de mayor profundidad y (2) el crecimiento de grietas inicialmente pequeñas por el sometimiento del material a un gran número de ciclos térmicos sucesivos. Además del efecto de crecimiento de las grietas, los barridos sucesivos del haz láser producirían la fusión superficial del material, lo que daría cuenta del aspecto refundido de éstas. Se ha de notar que en todos estos casos la rugosidad de las muestras se mantiene prácticamente constante, alrededor de $2 \text{ }\mu\text{m}$ (Fig. IV.19, Tabla IV.5), valor aproximado de la rugosidad del sustrato.

Con fluencias acumuladas a partir de 294 J/cm^2 y con $200 \text{ }\mu\text{m}$ de separación entre trazas se desarrollan surcos paralelos en la dirección de barrido del haz (Figs. IV.18 y IV.19). La altura entre las zonas de mayor y de menor elevación en los surcos evoluciona desde $3.2 \text{ }\mu\text{m}$ a 294 J/cm^2 hasta $11 \text{ }\mu\text{m}$ a 648 J/cm^2 (Tabla IV.5). Al aumentar la fluencia

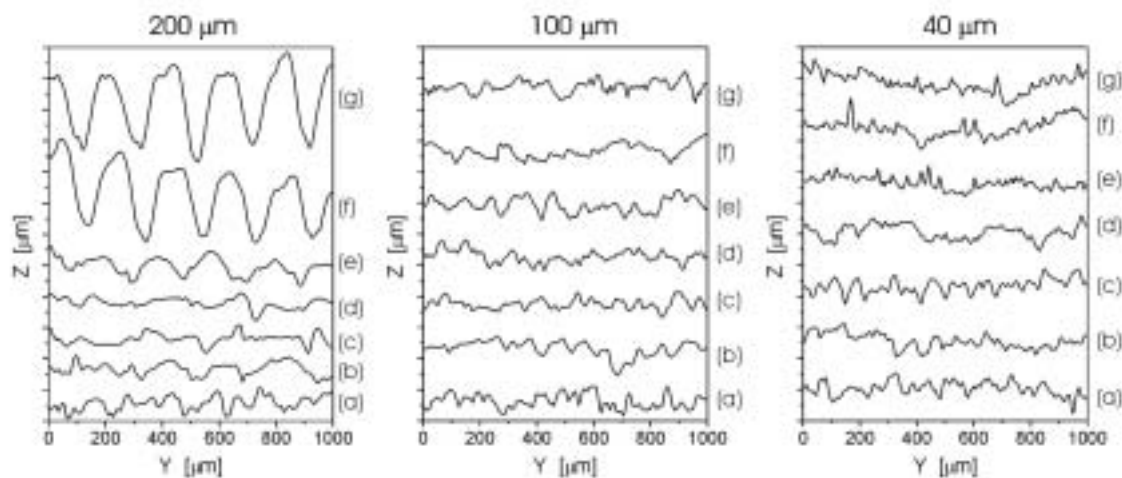


Fig. IV.19. Perfiles topográficos de las muestras obtenidas con una fluencia acumulada de (a) 54, (b) 90, (c) 135, (d) 184, (e) 294, (f) 540 y (g) 648 J/cm², y una distancia entre trazas consecutivas de 200, 100 y 40 µm. Los intervalos en el eje Z corresponden a una altura de 2 µm.

v [mm/s]	350	180	120	88	55	30	25
F_a [J/cm²]	54	90	135	184	294	540	648
H₂₀₀ [µm]	1.9	2.1	1.5	1.7	3.2	10	11
H₁₀₀ [µm]	2.3	2.1	1.8	2.0	2.4	1.8	1.8
H₄₀ [µm]	2.2	1.8	2.3	2.0	1.8	2.1	2.1

Tabla IV.5. Velocidad de barrido (v), su correspondiente valor de la fluencia acumulada por traza láser (F_a) y la rugosidad de las muestras obtenidas con una distancia entre trazas consecutivas de 200 µm (H₂₀₀), 100 µm (H₁₀₀) y 40 µm (H₄₀). Los valores de H₂₀₀ de las muestras obtenidas con 294, 540 y 648 J/cm² corresponden a la distancia de separación entre las zonas más y menos elevadas de los surcos y no a la rugosidad superficial.

acumulada las zonas solapadas revelan un aspecto poroso y una menor cantidad de grietas. Asimismo, se ha de apuntar que se observa la formación de un plasma muy intenso durante la realización de estos tratamientos. Para comprobar la existencia de vaporización significativa se repitieron los tratamientos colocando un vidrio paralelo a la superficie de las muestras separado de éstas 200 µm. No fue posible detectar rastro alguno de material

depositado sobre el vidrio, lo que descarta la posibilidad de vaporización extensiva de material. Por tanto, dado que los tratamientos se realizan en aire, se puede atribuir la formación del plasma a la ruptura dieléctrica del aire [Bäuerle, VonAllmen]. Entonces, y según el estudio de las trazas separadas realizado en la Sección III.3, se puede considerar que los surcos se deben al desplazamiento y acumulación de grandes cantidades de material fundido desde el centro de las trazas hacia su periferia (zonas solapadas) por la acción de la presión de retroceso del plasma. Sin embargo, a 100 y 40 μm de separación los surcos no aparecen (Figs. IV.18 y IV.19) y la superficie de las muestras es en todos los casos relativamente plana, con una rugosidad de alrededor de 2 μm (Tabla IV.5). Por otro lado, sí se ha observado vaporización durante los tratamientos realizados en este rango de fluencias acumuladas con 40 μm de distancia. En estos casos, una única traza láser sigue produciendo un surco por la acción del plasma (de ruptura dieléctrica del aire y de material vaporizado) pero, con estas distancias entre trazas tan pequeñas, el haz láser funde una gran porción de los surcos anteriores, dando lugar a una redistribución del material. Al mismo tiempo, el material desplazado desde el centro de la nueva traza cubrirá parte del surco formado por la anterior. La contribución de ambos efectos resulta en el alisamiento de la superficie. Este comportamiento ha sido verificado registrando el perfil de las últimas trazas realizadas en la muestra obtenida con 648 J/cm^2 y 40 μm de distancia (Fig. IV.20), donde se observa que, efectivamente, la última traza acumula material fundido en sus bordes y que la superficie irradiada con las trazas anteriores presenta un aspecto plano.

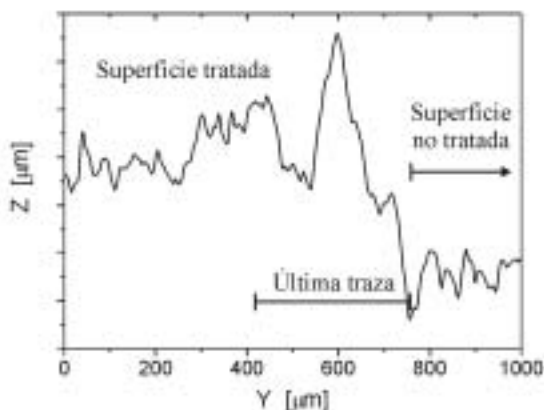


Fig. IV.20. Perfil de la frontera entre la superficie tratada y la no tratada de la muestra realizada con 648 J/cm^2 y 40 μm de separación entre trazas. Los intervalos en el eje Z corresponden a una altura de 1 μm .

Aparte de la ausencia de surcos, a 100 μm de distancia las superficies contienen grietas de gran anchura y longitud, con bordes redondeados y de interior rugoso, que delimitan zonas lisas refundidas y sin grietas. Estas grietas podrían estar originadas por el mismo mecanismo que origina las grietas a menores fluencias acumuladas. Sin embargo, con 40 μm de distancia, donde el material alcanza las mayores temperaturas, las superficies son porosas y presentan grietas en canal delgadas, de contornos rectos, paralelas entre sí y orientadas unos 50° con la dirección de barrido. Para explicar la formación de estas grietas en canal se ha de considerar la composición de los recubrimientos, que será estudiada en la próxima sección. Por tanto, esta cuestión será retomada más adelante. Por otro lado, la porosidad observada en las superficies puede ser atribuida a la formación de burbujas durante el tratamiento e, incluso, a la vaporización superficial o la expulsión de gases ocluidos.

Este estudio puede presentar un interés industrial pues la morfología superficial de las capas de óxido de titanio influye considerablemente sobre sus propiedades funcionales. Así, la rugosidad y la presencia de poros son factores importantes en la respuesta del cuerpo humano a los implantes de titanio [Kilpadi, Mändl]. El nivel de porosidad y la presencia de grietas determinan la resistencia a la corrosión del titanio procesado para ser aplicado en la industria química y naval [Giardini, Krumdieck]. Además, la porosidad aumenta la superficie efectiva y, por tanto, mejora la sensibilidad de los sensores de gas y la eficiencia de los fotocatalizadores [Furusawa, Gao].

La sección transversal de las muestras ha sido estudiada mediante SEM. La Fig. IV.21 contiene las imágenes de algunas de las secciones transversales. En todos los casos se ha podido identificar una capa de material modificado cuyo espesor aumenta con la fluencia acumulada y con el solapamiento entre trazas adyacentes. Se ha de indicar que hay casos en los que, al cortar la muestra, la capa queda doblada y fracturada, siendo muy difícil medir su espesor lo que, además, produce una gran incertidumbre en las medidas (Fig. IV.21a). A pesar de la dispersión de los valores, se observa que el espesor total de la capa aumenta con la fluencia acumulada (Tabla IV.6) desde aproximadamente 0.1 a 6 μm con una separación de 200 μm entre trazas, desde 0.3 a 11 μm con 100 μm , y desde 0.4 a más de 20 μm con

Capítulo IV. Tratamiento Superficial del Titanio con Láser: Procesado de Áreas

40 μm de distancia. Estos resultados confirman de forma cuantitativa el incremento del espesor de la capa de óxido con el aumento de la fluencia acumulada y la disminución de la distancia entre trazas que se sugería en párrafos anteriores. Aunque la totalidad de la capa es compacta a fluencias acumuladas bajas, se puede apreciar la formación de una capa superficial de aspecto granulada sobre la capa compacta a partir de 294 J/cm^2 con 200 y 100 μm de distancia entre trazas y a partir de 184 J/cm^2 con 40 μm . El espesor de la capa granulada también aumenta con la fluencia acumulada y disminuye con la distancia entre trazas adyacentes, pudiendo presentar un valor de hasta 10 μm (a 648 J/cm^2 y 40 μm de distancia). El aspecto granulado de esta capa superficial podría ser atribuido a la morfología característica de los óxidos que la constituyen, a los elevados ritmos de solidificación y los gradientes de temperatura que ocurren en la superficie durante el tratamiento [Berjeza] e, incluso, a la formación de burbujas y expulsión de gases ocluidos. Esta granulación también podría dar cuenta de la rugosidad de las superficies y de su aspecto poroso a elevadas fluencias acumuladas.

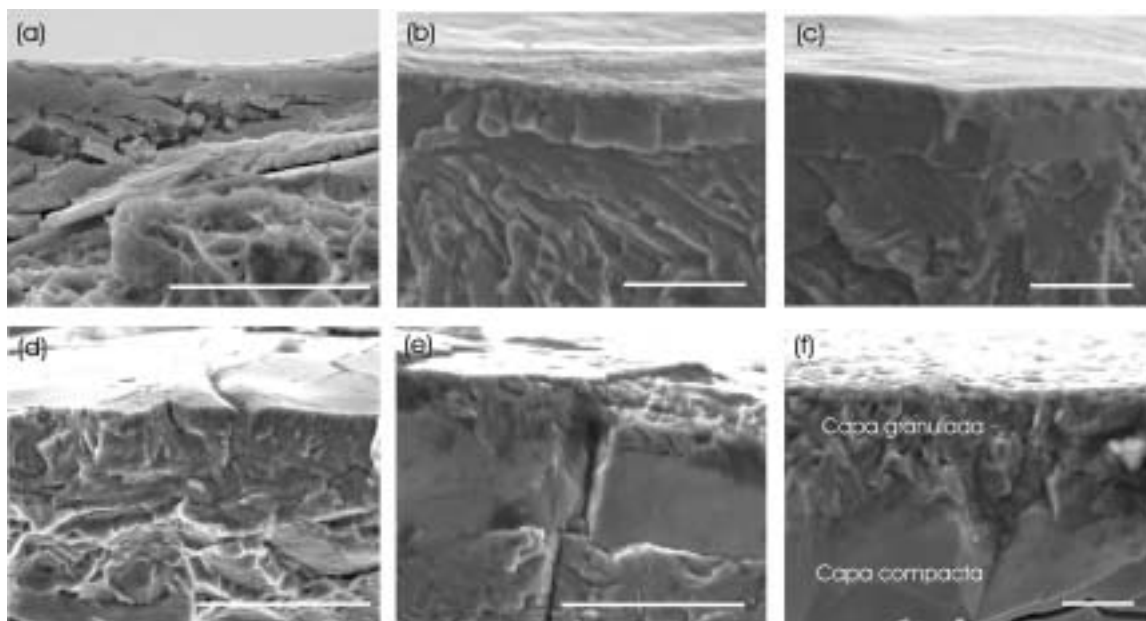


Fig. IV.21. Imágenes SEM de las secciones transversales de las muestras realizadas con (a) 90, (b) 294 y (c) 540 J/cm^2 con una distancia de 200 μm entre trazas, y (d) 90, (e) 294 y (f) 540 J/cm^2 con una distancia de 40 μm entre trazas. La barra corresponde a 10 μm en todos los casos.

F_a [J/cm ²]	54	90	135	184	294	540	648
D_{200} [μm]	0.1 - 0.2	0.2 - 0.9	0.4 - 1.2	0.4 - 1.3	2.4 - 2.7	2 - 5	4 - 6
T_{200} [μm]	-	-	-	-	0.4 - 0.5	0.7 - 1.0	3 - 4
D_{100} [μm]	0.3 - 0.5	0.5 - 1.1	0.8 - 1.1	1.1 - 1.4	2.4 - 3.2	6 - 7	10 - 11
T_{100} [μm]	-	-	-	-	0.8 - 1.1	1.6 - 1.9	3 - 4
D_{40} [μm]	0.4 - 0.5	0.4 - 0.9	1.0 - 1.4	4.7 - 5.3	8 - 13	16 - 18	> 20
T_{40} [μm]	-	-	-	1.9 - 2.2	2.0 - 2.9	7 - 8	9 - 10

Tabla IV.6. Fluencia acumulada por traza (F_a), espesor total de la capa (D) y espesor de la capa superficial granulada (T) de las muestras obtenidas con 200, 100 y 40 μm de separación entre trazas.

IV.2.2.b Estudio de la composición.

Los difractogramas de rayos X de todas las muestras realizadas se presentan en la Fig. IV.22. En ellos se puede identificar, además de $\alpha\text{-Ti}$, picos de difracción de Ti_2O , $\gamma\text{-TiO}$, $\beta\text{-Ti}_2\text{O}_3$, y TiO_2 rutilo y anatasa. Prácticamente todos los picos están ligeramente desplazados de su posición estándar, lo que indica que el material está sometido a esfuerzos mecánicos debidos, principalmente, a las deformaciones plásticas del material provocadas por los gradientes de composición, las elevadas temperaturas alcanzadas en el proceso, los gradientes de temperatura y el rápido enfriamiento [Wautelet]. El Ti_2O y el $\gamma\text{-TiO}$ son las fases cristalinas mayoritarias, seguidas del TiO_2 (esencialmente rutilo) y una pequeña cantidad de $\beta\text{-Ti}_2\text{O}_3$. Además, tanto el grado de oxidación como la intensidad de todos los óxidos aumenta con la fluencia acumulada. Se ha de destacar que, aunque la anatasa aparezca antes que el rutilo, al aumentar la fluencia acumulada, éste último acaba siendo la fase de TiO_2 predominante. Hay que indicar también que en este estudio la profundidad de análisis de esta técnica comprende el rango de 7 a 17 μm .

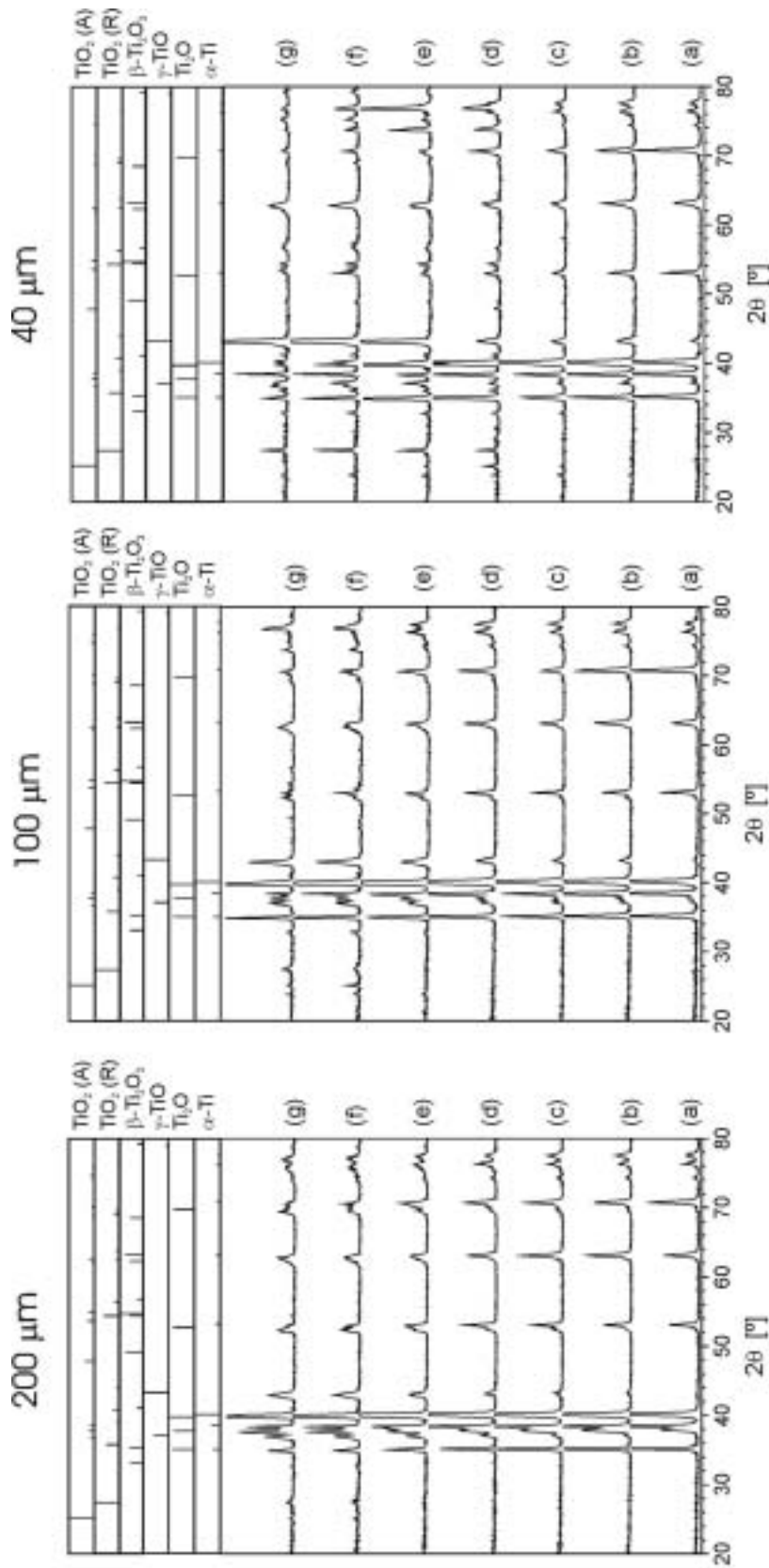


Fig. IV.22. Difractogramas de rayos X correspondientes a las muestras obtenidas con una fluencia acumulada por traza de (a) 54, (b) 90, (c) 135, (d) 184, (e) 294, (f) 540 y (g) 648 J/cm^2 , y una distancia de separación entre trazas consecutivas de 200, 100 y 40 μm . Además, se presentan los patrones de difracción en polvo de $\alpha\text{-Ti}$, Ti_2O , $\gamma\text{-TiO}$, $\beta\text{-Ti}_2\text{O}_3$, y TiO_2 rutilo y anatasa.

El cálculo del área normalizada de γ -TiO, β -Ti₂O₃ y TiO₂ (rutilo más anatasa) se muestra en la Fig. IV.23. Con una separación entre trazas de 200 μm (Fig. IV.23a) se puede observar que la fase mayoritaria es el γ -TiO. Esta fase aparece a partir de 90 J/cm^2 y aumenta su cantidad relativa casi proporcionalmente con la fluencia acumulada. Tanto el TiO₂ como el β -Ti₂O₃ aparecen a partir de 294 J/cm^2 . La cantidad de ambos óxidos aumenta con la fluencia acumulada siendo la del β -Ti₂O₃, fase minoritaria, entre uno y dos órdenes de magnitud menor que la de los otros óxidos. Con distancias de separación inferiores, 100 y 40 μm , el comportamiento es muy semejante (Figs. IV.23b y c). La fase mayoritaria sigue siendo el γ -TiO, seguido del TiO₂ y el β -Ti₂O₃ y, además, la cantidad de estos óxidos aumenta con el solapamiento. El β -Ti₂O₃ aparece a valores menores de

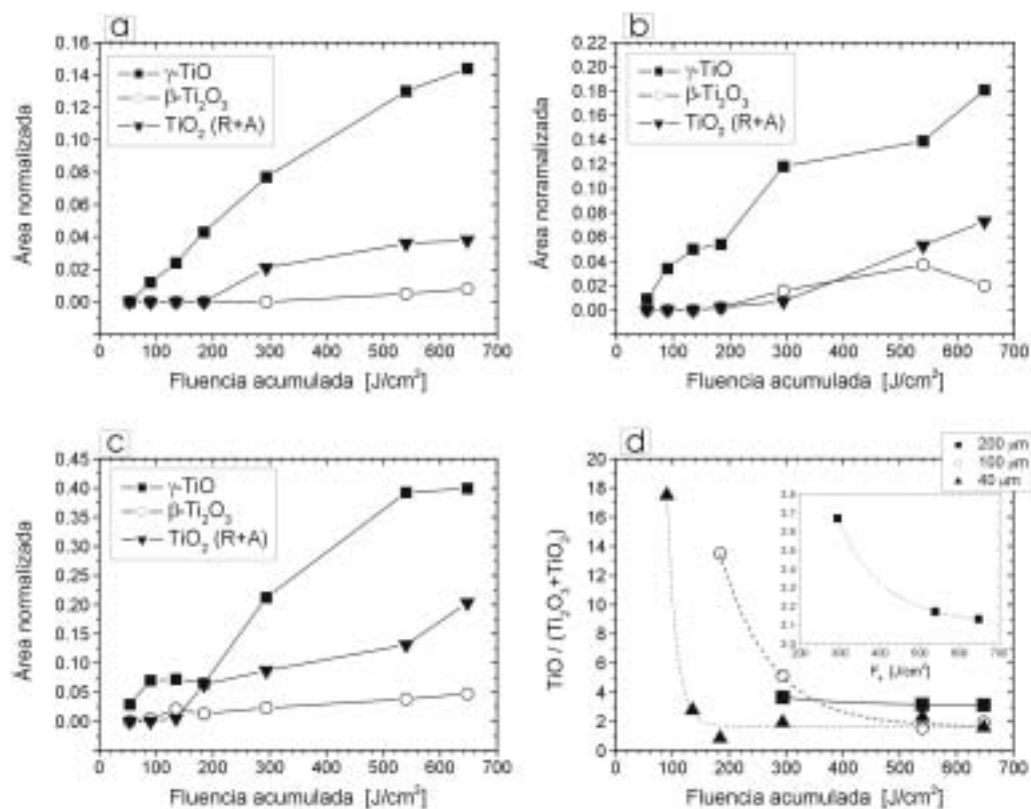


Fig. IV.23. Intensidades integradas de γ -TiO, β -Ti₂O₃ y TiO₂ (rutilo más anatasa) normalizadas al total de los difractogramas de rayos X para una separación entre trazas consecutivas de (a) 200, (b) 100 y (c) 40 μm . Además, (d) relación de las intensidades integradas de γ -TiO sobre β -Ti₂O₃ y TiO₂ correspondientes a las figuras a, b y c.

fluencia acumulada que el TiO_2 , aunque con el incremento de ésta la cantidad de TiO_2 acaba superando a la del $\beta\text{-Ti}_2\text{O}_3$. Ambas fases aparecen a fluencias acumuladas menores cuanto menor es la distancia de separación entre trazas. Estos resultados confirman que, ciertamente, el aumento de la superposición de las trazas láser da lugar a una mayor oxidación ya que el material es irradiado un mayor número de veces.

La evolución con la fluencia acumulada del cociente de las áreas normalizadas del $\gamma\text{-TiO}$ entre las del $\beta\text{-Ti}_2\text{O}_3$ más el TiO_2 se presenta en la Fig. IV.23d. Como se puede apreciar, en todos los casos el valor del cociente disminuye aproximadamente de forma exponencial con la fluencia acumulada. El incremento del solapamiento de las trazas produce una menor cantidad de $\gamma\text{-TiO}$ relativa a las otras dos fases, además de un decaimiento mucho más abrupto del cociente con la fluencia acumulada, llegando antes a la estabilización de su valor. Además, se puede apreciar que con 100 y 40 μm de separación, la cantidad relativa de $\gamma\text{-TiO}$ frente a $\beta\text{-Ti}_2\text{O}_3$ más TiO_2 se estabiliza entorno a 2. Hay que destacar que esta evolución del cociente $\text{TiO}/(\text{Ti}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2)$ es opuesta a la observada en los tratamientos realizados con láser en modo continuo, donde este cociente aumenta con la fluencia acumulada (*Sección IV.1.2.b*).

Todos estos resultados ponen de manifiesto que, efectivamente, las altas temperaturas producidas en los tratamientos realizados en modo pulsado, así como los significativos fenómenos de transporte que éstas conllevan dan lugar a la formación de básicamente Ti_2O y $\gamma\text{-TiO}$, además de una menor cantidad de TiO_2 (esencialmente rutilo) y algo de $\beta\text{-Ti}_2\text{O}_3$. Esto confirma una vez más la hipótesis efectuada en los estudios de las trazas separadas (*Sección III.3*) y de los tratamientos de áreas mediante láser en modo continuo (*Sección IV.1*), en los que se asocia una mayor formación de $\gamma\text{-TiO}$ respecto al resto de los óxidos al aumento de la temperatura del material, ya que ésta es una fase de alta temperatura. En régimen pulsado se generan mayores temperaturas respecto al régimen continuo, además de gradientes de temperatura más elevados, y se produce la fusión del material a todas las fluencias acumuladas. Estos fenómenos incrementan considerablemente los mecanismos de difusión del oxígeno [Wautelet] y la activación térmica de las reacciones químicas, originando la formación de una mayor cantidad de $\gamma\text{-TiO}$ respecto a

los demás óxidos. Dado que la profundidad de oxidación está limitada a varias micras en cada traza láser, con cada nuevo barrido las zonas solapadas son re-oxidadas, incrementándose la cantidad de especies de mayor grado de oxidación. Por tanto, al aumentar la superposición se consigue una mayor oxidación superficial. Además, se observan similitudes entre la evolución de la composición y del espesor del material fundido con la fluencia acumulada y el solapamiento entre trazas.

Recapitulando, el Ti_2O y el γ -TiO, que aparecen en prácticamente todas las muestras, son las fases más abundantes y la cantidad relativa de TiO_2 frente a estos óxidos aumenta con la fluencia acumulada y con el solapamiento entre trazas. Por otro lado, la capa compacta que se observa en las secciones transversales representa la mayor parte de la capa total observada y se encuentra situada debajo de la capa superficial granulada. El espesor de ambas capas aumenta con la fluencia acumulada y con el solapamiento entre trazas. Además, la cantidad de oxígeno disminuye con la profundidad y, en consecuencia, el grado de oxidación también. Por tanto, a partir de estas consideraciones se puede sugerir que el TiO_2 se encontraría principalmente en la capa superficial granulada y, debajo de ésta, se hallarían el γ -TiO y el Ti_2O , situados probablemente en la capa compacta. Cabe destacar que esta hipótesis es análoga a la efectuada en las muestras tratadas con láser en modo continuo (*Sección IV.1.2.b*) y que resultó consistente con los análisis de los espectros de reflectancia que condujeron a la determinación del espesor de la capa de óxido transparente.

A partir de estos resultados y recogiendo la distribución en profundidad de óxidos sugerida, se puede retomar la explicación sobre la formación de las grietas en canal observadas en las muestras obtenidas con las mayores fluencias acumuladas y menores separaciones entre trazas (*Sección IV.2.2.a*). Hay que tener en cuenta que el Ti_2O y el γ -TiO tienen naturaleza metálica y que el TiO_2 (de carácter cerámico) es más frágil que el titanio y el resto de los óxidos. Por tanto, dado que las grietas en canal son comunes en capas frágiles crecidas sobre substratos gruesos y elásticos (como el TiO_2 sobre titanio) [Beuth], se podría entender que estas grietas están producidas por la tensión acumulada durante el proceso de resolidificación en la capa de TiO_2 sobre el substrato metálico dúctil y elástico. Se ha de

señalar que, en estas condiciones, las muestras se doblan hacia arriba (forma de U), dando cuenta del gran esfuerzo tensil desarrollado tras el enfriamiento [Ohring].

IV.2.2.c Estudio de las causas del color.

En esta sección se lleva a cabo la investigación del origen del color en las muestras procesadas con láser en modo pulsado. Para ello se realizan los espectros de reflexión y una serie de estudios de composición a escala micrométrica en las muestras efectuadas con 200 μm de separación entre trazas adyacentes. En esta serie los bordes de las trazas láser se encuentran solapados, mientras los centros no. Teniendo en cuenta la evolución de la morfología y la composición descritas anteriormente, la extrapolación de las causas del color a las series realizadas con 100 y 40 μm es inmediata.

Los espectros de reflexión de las muestras (Fig. IV.24) presentan hasta 294 J/cm^2 una serie de máximos y mínimos cuya evolución con la fluencia acumulada sigue una secuencia análoga a la encontrada en modo continuo (Fig. IV.8). Además, un color determinado en modo pulsado, o bien se encuentra también en modo continuo con un espectro similar (como el dorado o el púrpura), o bien su espectro parece corresponder, en la evolución con la fluencia acumulada, a una situación intermedia entre los correspondientes a dos colores que le son parecidos en modo continuo (como el marrón y el azul en modo pulsado, cuyos espectros podrían situarse entre los del púrpura y el azul, y entre los del azul y el amarillo-verde, respectivamente, en modo continuo). Por otra parte, hay que destacar que los máximos y mínimos en modo pulsado no son tan acusados como en modo continuo y que, en su evolución con la fluencia acumulada, más allá del azul (por encima de 294 J/cm^2) sólo se encuentra el gris, mientras que en modo continuo todavía había más tonalidades con espectros que presentaban una mayor riqueza de máximos y mínimos (Fig. IV.8e y V.8f). En consecuencia, y teniendo en cuenta el estudio llevado a cabo en modo continuo (*Sección IV.1.3.c*), se puede afirmar que en modo pulsado los fenómenos de interferencias en una capa superficial de óxido transparente juegan un papel determinante

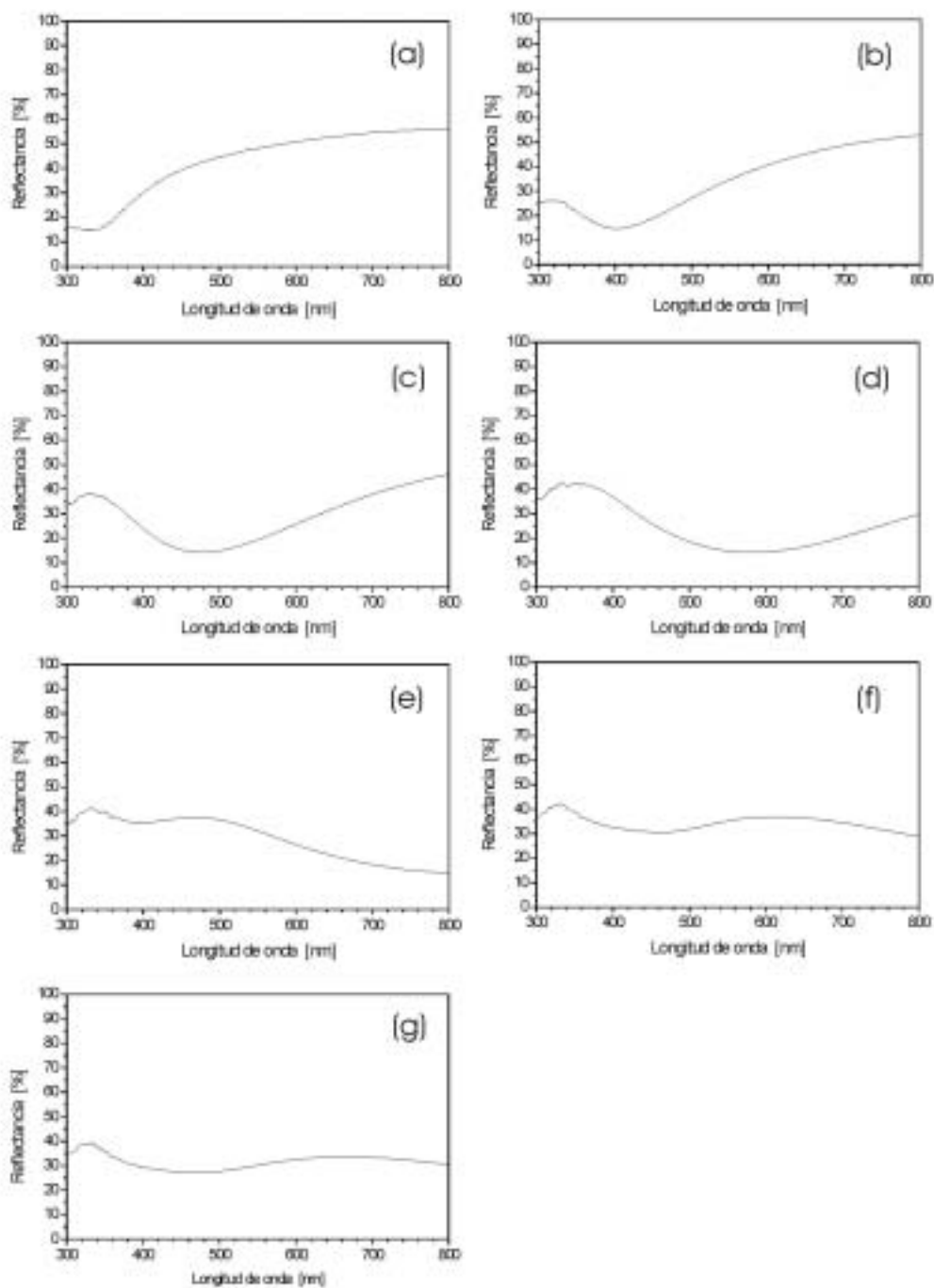


Fig. IV.24. Espectros de reflexión de las muestras obtenidas con (a) 54, (b) 90, (c) 135, (d) 184, (e) 294, (f) 540 y (g) 648 J/cm².

en la formación del color. A pesar de todo, las diferencias encontradas con las muestras obtenidas en modo continuo conducen a pensar que, en primer lugar, la situación en modo pulsado no será tan parecida al modelo ideal de capa homogénea transparente sobre un substrato reflector como lo era en aquel caso y que, en segundo lugar, otros mecanismos pueden contribuir también de forma significativa a la formación del color.

El estudio de micro-Raman efectuado en las trazas láser separadas entre sí ha revelado diferencias de composición a escala micrométrica (*Sección III.3*). Aunque los espectros Raman realizados en el centro y en las zonas intermedias de las trazas efectuadas en modo continuo muestran un aspecto similar, en las trazas realizadas en modo pulsado estas diferencias son considerables. Por este motivo, a continuación se lleva a cabo un estudio micro-Raman de distintas micro-zonas coloreadas contenidas en las muestras tratadas en modo pulsado con 200 μm de separación entre trazas. En primer lugar hay que destacar que los espectros Raman de las zonas micrométricas correspondientes a un determinado color presentan las mismas características independientemente de la zona y de la muestra analizada. Este hecho se ha verificado mediante la adquisición de una gran cantidad de espectros en los que no se ha observado ninguna excepción. Los espectros Raman típicos de las distintas micro-zonas coloreadas se presentan en la Fig. IV.25. En los espectros obtenidos en la zonas amarillas (centro de las trazas) no se observan bandas. Posiblemente, al igual que en el caso continuo, su color sea debido a interferencias en una capa muy delgada de TiO_2 , cuya señal Raman es tan débil que no se observa. Sin embargo, en modo pulsado hay una diferencia importante respecto al continuo: la presencia de $\gamma\text{-TiO}$. Como ya se ha explicado anteriormente (*Sección III.3*), el Ti_2O y el $\gamma\text{-TiO}$, que han sido identificados en estas muestras mediante XRD no son activos en Raman, por lo que no pueden ser detectados con esta técnica. Puesto que el $\gamma\text{-TiO}$, metálico, presenta un color dorado en su forma volúmica, también es posible que las micro-zonas de color amarillo estén formadas básicamente por $\gamma\text{-TiO}$. Las zonas rojas y las azules presentan espectros Raman prácticamente idénticos, formados por bandas de rutilo y de $\beta\text{-Ti}_2\text{O}_3$ amorfo. El espectro de las zonas de color azul claro presenta bandas de $\beta\text{-Ti}_2\text{O}_3$ cristalino y de rutilo, siendo mucho más débiles las de éste último. Las zonas de color amarillo pálido muestran casi únicamente bandas de $\beta\text{-Ti}_2\text{O}_3$ cristalino, aunque menos intensas que en el caso

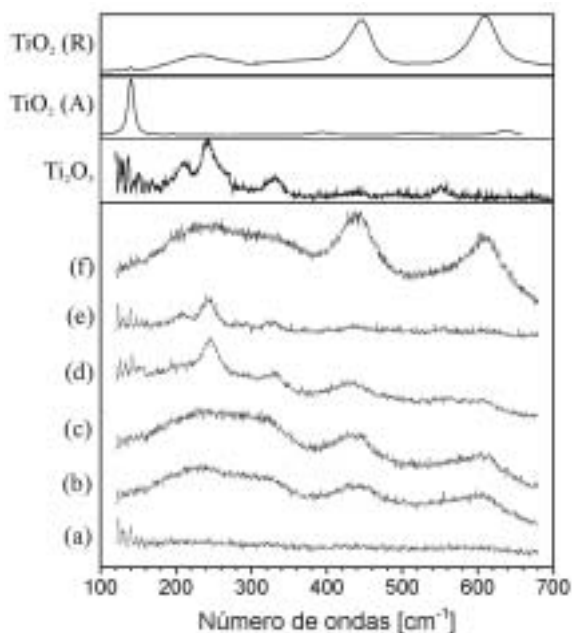


Fig. IV.25. Espectros micro-Raman obtenidos en zonas micrométricas de distinto color: (a) amarillo, (b) rojo, (c) azul, (d) azul claro, (e) amarillo pálido y (f) gris. Además, se muestran los espectros adquiridos en patrones de β - Ti_2O_3 , y TiO_2 rutilo (R) y anatasa (A).

anterior. La disminución de la señal de rutilo con el desvanecimiento de la tonalidad azul podría indicar que la presencia de este color está relacionada con este óxido, que presenta un color azul cuando tiene una pequeña deficiencia de oxígeno. Estos resultados, distintos a los obtenidos en modo continuo, están en cierta concordancia con los reportados por Langlade et al. [Langlade2-3], que proponen un origen del color debido a la tonalidad característica que presentan los distintos óxidos por absorción en su forma volúmica y descartan completamente los fenómenos de interferencias. Sin embargo, existen ciertas diferencias; por ejemplo, en el presente trabajo se pone de manifiesto la existencia de rutilo en las micro-zonas de color rojo y azul, mientras que en los trabajos de aquellos no. En nuestro caso, la correspondencia entre el color de las zonas coloreadas y sus espectros Raman indica efectivamente que puede existir cierta correlación entre el color y la composición, correlación que se explicaría fácilmente si se atribuyese a cada óxido el color que, por absorción, le corresponde en su forma volúmica. Por ejemplo, el rutilo estequiométrico es gris en forma volúmica. Dado que los espectros adquiridos en las superficies de color gris presentan bandas intensas de rutilo con una menor contribución de β - Ti_2O_3 amorfo, se puede atribuir este color al característico del rutilo en forma volúmica. La hipotética atribución color - óxido, de todas formas, no sería evidente, pues coexisten por lo menos dos especies diferentes en cada micro-zona de un color determinado (a

excepción del amarillo). Además, hay que tener en cuenta que dos colores, rojo y azul, presentan prácticamente el mismo espectro Raman, lo que no permite hacer una identidad color – composición completa. También hay que advertir que ni el β -Ti₂O₃ ni el TiO₂, fases observadas en las zonas de color amarillo pálido, muestran un color amarillo en forma volúmica. Finalmente, el análisis realizado sobre los espectros de reflexión en esta misma sección no permite descartar la contribución de los fenómenos de interferencias en una capa superficial transparente a la formación del color.

Para complementar los análisis de espectroscopia Raman realizados a las zonas coloreadas, se obtienen mapas EDS de oxígeno en áreas formadas por distintas micro-zonas de colores. Las imágenes obtenidas por microscopia óptica de dos áreas analizadas y sus correspondientes mapas de oxígeno se muestran en la Fig. IV.26. Mediante esta técnica, cuya profundidad de análisis se encuentra entorno a 1 μ m, se puede apreciar que las zonas de color amarillo muestran menos intensidad de oxígeno que las de color rojo y azul, que muestran niveles de intensidad similares. Éstas, a su vez, presentan menos intensidad que las zonas de color azul claro. Finalmente, también se observa cómo las zonas de color amarillo pálido muestran mayor intensidad que las de color azul claro. En definitiva, a partir de estos resultados se puede concluir que, efectivamente, en la evolución del color desde el amarillo (en el centro de las trazas) al rojo - azul, azul claro y, finalmente amarillo pálido (áreas solapadas) hay involucrada una mayor cantidad de oxígeno. Además, se puede observar claramente cómo las áreas solapadas (de color rojo y azul en la Fig. IV.26a y amarillo pálido en la Fig. IV.26b), en las que se superponen los bordes de las trazas, presentan mayor contenido de oxígeno que las no solapadas. El aumento de la concentración de oxígeno con la irradiación múltiple ya ha sido puesto de manifiesto en varias ocasiones (*Sección IV.1.3*). Hay que destacar que con esta técnica tampoco se han podido obtener diferencias de composición significativas entre las zonas de color rojo y azul.

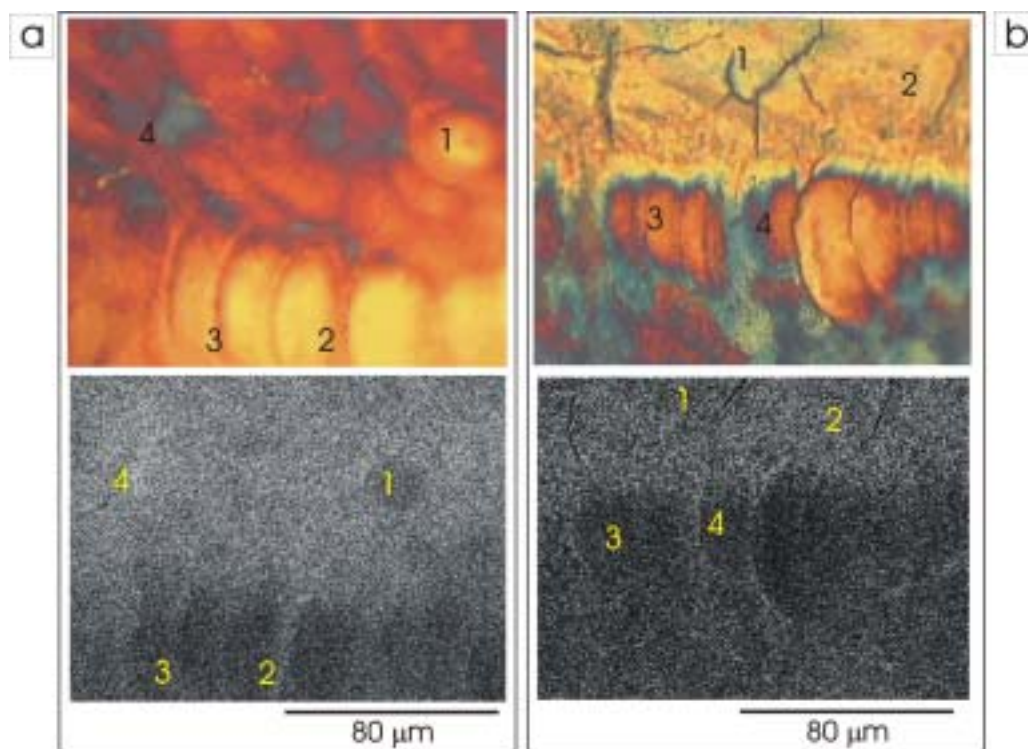


Fig. IV.26. Imágenes de microscopía óptica y sus correspondientes mapas EDS de oxígeno obtenidos en las muestras realizadas con (a) 135 y (b) 294 J/cm². Los números permiten identificar las distintas zonas.

Mediante los mapas EDS se ha estudiado la cantidad de oxígeno hasta una profundidad de aproximadamente 1 µm. Sin embargo, cambios en la composición superficial a profundidades nanométricas, no detectables con EDS, podrían influir en el color que ésta presenta. Por ejemplo, el color azul puede ser causado por TiO₂ estequiométrico (por interferencias) o por la presencia de β-Ti₂O₃ o TiO_{2-x} superficial (tonalidad azul por absorción). Para analizar los posibles cambios de composición superficial se han realizado mapas AES de concentración de oxígeno en áreas con distintas zonas coloreadas. Uno de estos mapas, realizado en la muestra tratada con 294 J/cm² se muestra en la Fig. IV.27. El área analizada se ha sometido a un ataque de iones Ar⁺ durante 6 s para eliminar la capa de carbono que se deposita en su superficie. Este bombardeo produce la eliminación preferencial de oxígeno contenido en la superficie y, por tanto, la disminución de la concentración de oxígeno en titanio [Mathieu]. Para compensar este efecto, se ha aplicado

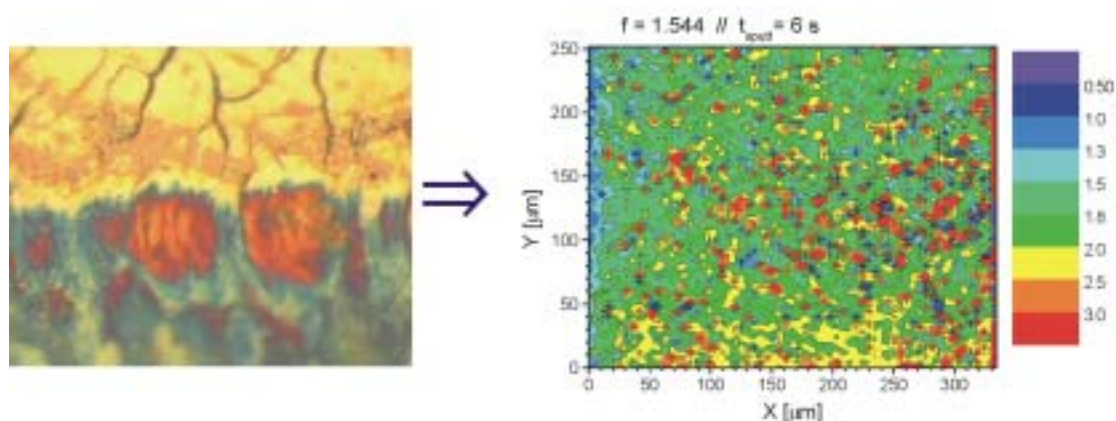


Fig. IV.27. Imagen de una zona de la muestra realizada con 294 J/cm^2 y su correspondiente mapa Auger de la relación $[\text{O}] / [\text{Ti}]$. Previamente se ha realizado un ataque con un haz de iones Ar^+ durante 6 s para eliminar el carbono superficial y se ha aplicado el factor de corrección f para compensar el cambio de estequiometría con el ataque.

un factor de corrección calculado a partir del estudio de este efecto en un patrón volumico de $\beta\text{-Ti}_2\text{O}_3$ (Apéndice C). Como se puede apreciar en la figura, el área analizada contiene una banda de color amarillo pálido y otra con micro-zonas de color azul, azul claro y, en menor cantidad, de color rojo. El mapa AES de esta zona revela una intensidad de oxígeno uniforme en toda su extensión e independiente del color. La concentración de oxígeno entitanio es de 1.8 – 2.0 en todo el área. Las pequeñas zonas que aparecen con una concentración superior a 2 se deben a valores incorrectos producidos por la presencia de carbono superficial, el cual falsea las medidas. Estos resultados revelan que en toda la superficie de las muestras se forma TiO_2 al menos a profundidades de pocas decenas de Å, que es la profundidad de análisis de esta técnica. Como ya se ha comprobado, este óxido, transparente si es estequiométrico, puede contribuir significativamente al color superficial mediante fenómenos interferenciales o mostrar un color azul si presenta una pequeña deficiencia de oxígeno.

Ya que en las muestras tratadas con láser en modo continuo se ha observado la evolución de superficies con zonas rojas a superficies con zonas azules por efecto del aumento del espesor de esta capa transparente, se puede proponer que, también en régimen pulsado, la

diferencia de color en estas micro-zonas formadas por rutilo y β - Ti_2O_3 amorfo es básicamente debida a fenómenos de interferencias. Como mera comprobación, se ha realizado el cálculo de las coordenadas de cromaticidad (x, y) que presentaría mediante fenómenos interferenciales una capa transparente de rutilo (con índice de refracción 2.4) sobre un material con un índice de refracción $n = 2$ y un coeficiente de extinción $\kappa = 3$, que bien podría representar al formado por β - Ti_2O_3 amorfo y rutilo observado por Raman [Banakh]. Este cálculo, que se realiza con el programa 'Interfcrom' (Apéndice D.2), ofrece el par (0.44, 0.39) para un espesor de capa transparente de 30 nm y (0.23, 0.19) para un espesor de 40 nm. Al representar estos valores en el diagrama de cromaticidad (Apéndice A), se puede verificar que, en efecto, corresponden a un color rojo y a un azul, respectivamente. Este cambio de espesor no podría ser detectado por las técnicas instrumentales utilizadas. Por otro lado, se ha detectado la presencia de TiO_2 superficial en todas las zonas coloreadas (mapas AES), por lo que se puede pensar que éstas presentarían el color resultante de los mecanismos de interferencias en una capa superficial transparente considerablemente influenciadas por la composición debajo de ésta, distinta para cada color (Fig. IV.25) y cuyas propiedades ópticas pueden variar de forma muy significativa en función de su estructura cristalina. Los espectros de reflexión de las muestras, parecidos a los obtenidos en modo continuo, estarían en concordancia con esta hipótesis. Por tanto, la variación del color observada a escalas micrométricas se debería en casi todos los casos, o bien a cambios del espesor de las zonas superficiales de TiO_2 transparente, o del índice de refracción del material situado por debajo de éste. A pesar de todo, también es posible que exista una significativa contribución al color por el mecanismo de absorción (Fig. IV.28) en óxidos como el Ti_2O (plateado), el γ - TiO (dorado), el β - Ti_2O_3 (púrpura) o el TiO_2 con deficiencia de oxígeno (azul).

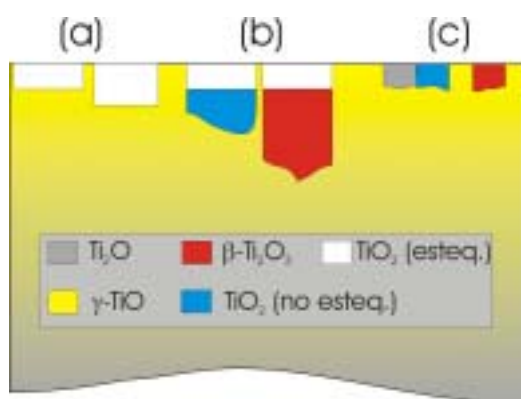


Fig. IV.28. Esquema de diferentes distribuciones de óxidos a escala micrométrica que contribuyen de manera diferente a la formación del color.

IV.2.3 Estudio estructural mediante microscopia electrónica de transmisión.

Con el fin de completar el análisis estructural de las muestras efectuadas con láser en modo pulsado se realiza la exploración mediante microscopia electrónica de transmisión (TEM) de varias secciones transversales de la muestra obtenida con 184 J/cm^2 y $200 \mu\text{m}$ de distancia de separación entre trazas. El objetivo de este estudio es aportar información estructural del material a escala nanométrica y determinar, en la medida de lo posible, la distribución de los diferentes óxidos en el material. Se ha de tener en cuenta que estos análisis están limitados a zonas de dimensiones inferiores a $1 \mu\text{m}$ y que no es posible determinar con total exactitud la profundidad a la que se realiza el análisis ya que, debido al ataque iónico realizado previamente, la superficie límite observada probablemente no corresponda a la superficie real de la muestra.

IV.2.3.a Estudio en profundidad.

La imagen de la sección transversal de una zona interior de la muestra se presenta en la Fig. IV.29. Esta área seleccionada, de unas $8 \times 8 \mu\text{m}^2$ y que se encuentra a pocas micras de profundidad, contiene zonas con formas geométricas diferenciadas de una extensión de $1 - 3 \mu\text{m}$ cada una. En la mayoría de estas zonas se observa una gran cantidad de dislocaciones de dimensiones nanométricas, variando la densidad de estos defectos cristalinos de una zona a otra. También se han realizado difracciones de electrones en áreas seleccionadas (SAED) de alrededor de 200 nm de diámetro. Así, se ha podido comprobar que los patrones de difracción que presentan estas zonas micrométricas, los cuales apenas varían en toda la extensión de estas zonas, muestran esencialmente máximos de intensidad característicos del $\alpha\text{-Ti}$ y del Ti_2O . Se ha de mencionar que eventualmente se han hallado

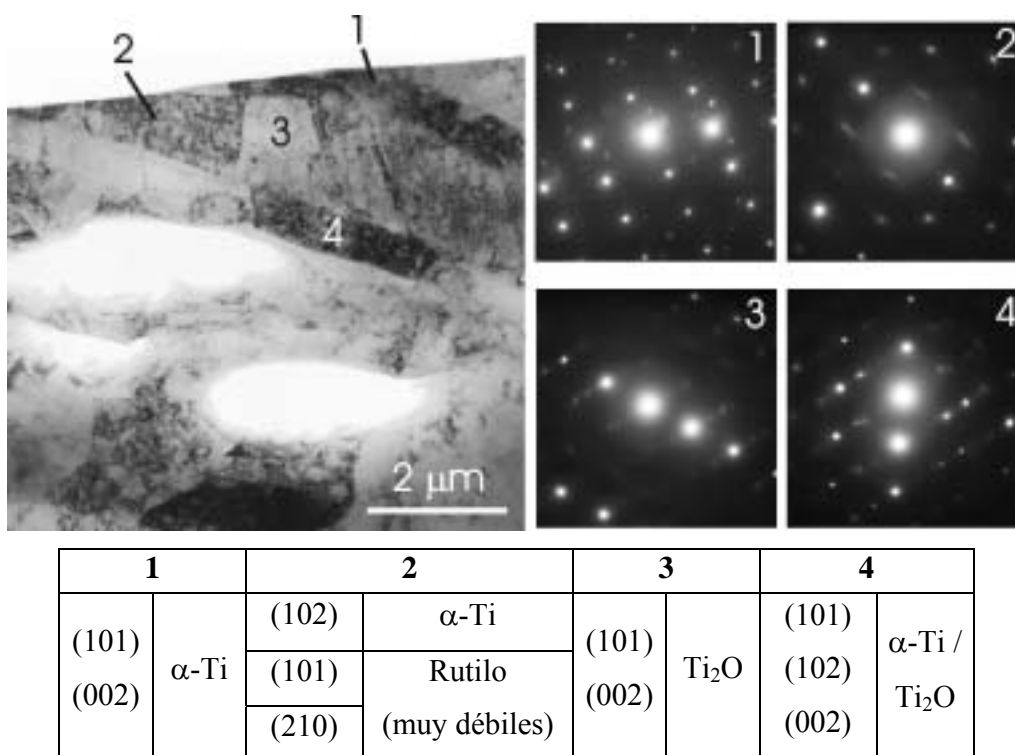
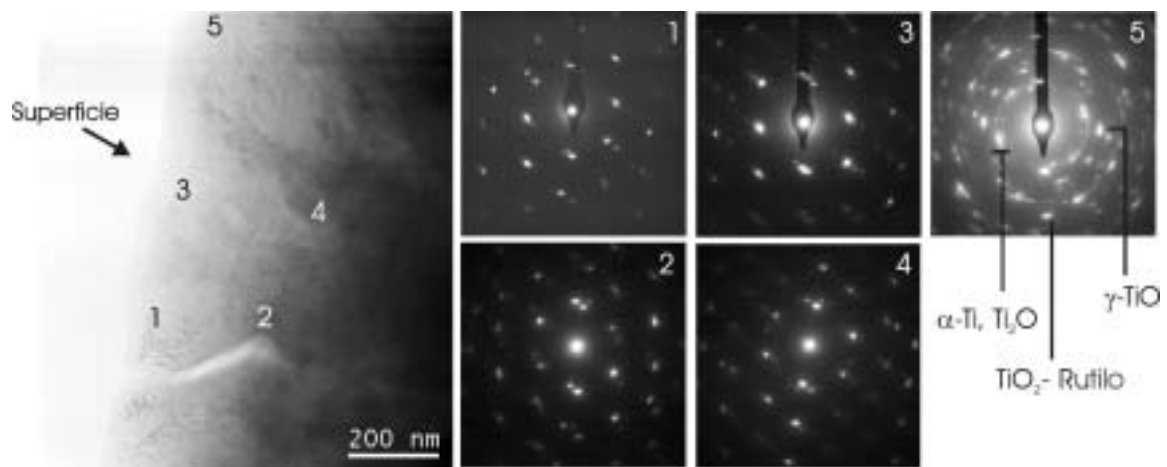


Fig. IV.29. Imagen TEM de una zona correspondiente a pocas micras de profundidad. Las difracciones de electrones en área seleccionada corresponden a las zonas numeradas de la imagen. Además, se presenta la identificación de los máximos de difracción.

rastros de β -Ti₂O₃ además de rutilo. A pesar de presentar más de una fase en algún caso, se puede afirmar que estas zonas geométricas, con una gran cristalinidad en el rango de los centenares de nanómetros, corresponden a cristales de α -Ti y de Ti₂O con orientaciones cristalográficas determinadas.

La imagen de la sección transversal de una zona superficial de la muestra se presenta en la Fig. IV.30. Hay que remarcar que la superficie de la región analizada no corresponde necesariamente a la superficie real de la muestra y que las profundidades de análisis están tomadas respecto a la superficie observada. Al igual que en la sección anterior, se efectúan difracciones en áreas seleccionadas de 100 nm de diámetro. Como se puede observar, la zona 1, que representa una profundidad de análisis de 100 nm, contiene varias fases: Ti₂O (más intensa), γ -TiO y, en menor medida, β -Ti₂O₃. Aunque esta zona sea policristalina, se puede afirmar que los cristales muestran orientaciones preferenciales, puesto que no se

observan anillos de difracción. A una profundidad de 300 – 500 nm (zona 2) se pueden identificar distintas orientaciones cristalinas de Ti_2O_3 , γ -TiO y también algo de rutilo. La zona 3, situada en la superficie a unos 300 nm de la zona 1 revela de nuevo la presencia de cristales de Ti_2O_3 y de γ -TiO pero con orientaciones distintas a las de la zona 1, además de la presencia de algo de rutilo. Al analizar a unos 500 nm de profundidad (zona 4) se obtiene un patrón de difracción similar al obtenido en la zona 2 aunque con algunos máximos distintos. Por tanto, todas estas zonas analizadas, que revelan orientaciones cristalinas muy



1		2		3		4		5	
(012)	Ti_2O_3	(100)	Ti_2O_3	(101)	Ti_2O_3	(101)	Ti_2O_3	(100)	α -Ti
(101)		(101)		(2-10)		(102)		(103)	
(1-1-1)		(102)		(102)		(200)		(102)	
(311)	γ -TiO	(220)	γ -TiO	(200)	γ -TiO	(220)	γ -TiO	(311)	γ -TiO
(113)	β - Ti_2O_3	(101)	Rutilo	(200)	Rutilo	(200)	Rutilo	(400)	Rutilo

Fig. IV.30. Imagen TEM de una región superficial. Las difracciones de electrones en área seleccionada corresponden a las zonas numeradas de la imagen. Además, se presenta la identificación de los máximos de difracción.

definidas, contienen las mismas fases principales pero con distintas orientaciones. Sin embargo, también se observan zonas superficiales menos orientadas, muy policristalinas y de composición más heterogénea (zona 5), las cuales, presentan rutilo, γ -TiO, Ti₂O e, incluso, una pequeña cantidad de α -Ti. Resumiendo, todos estos resultados indican una gran variación de la composición de las muestras en el rango sub-micrométrico. Las fases más abundantes son el Ti₂O y el γ -TiO, seguidos del β -Ti₂O₃ y del rutilo. A pesar de ser policristalinas, las fases presentan orientaciones preferenciales.

Para profundizar más en la distribución espacial de las fases cristalinas, se realiza un estudio en campo oscuro de una zona superficial de la capa. La Fig. IV.31a muestra la imagen de esta zona. Tras efectuar una difracción en área seleccionada (Fig. IV.31b) se elige una serie de máximos de difracción a partir de los cuales se obtendrán las imágenes en campo oscuro. Como se puede observar en la Fig. IV.31c, los máximos de difracción más intensos pertenecen principalmente a distintos planos cristalinos de Ti₂O además de, en menor medida, anatasa. Otros máximos de difracción menos intensos de distintas fases han sido identificados pero, al ser tan débiles, no generan imagen en campo oscuro. La Fig. IV.31d contiene las distintas imágenes que se obtienen en campo oscuro al seleccionar cada uno de los máximos identificados. Como se puede observar, la distribución del material con una orientación cristalina determinada comprende zonas del orden de pocos centenares de nanómetros. Estas zonas, a su vez, no son uniformes pues muestran una densidad de intensidad heterogénea que indica que, además, están formadas por entidades aún más pequeñas de orden nanométrico. Conviene destacar que no se observa una capa de material perfectamente homogéneo paralela a la superficie, sino más bien una distribución heterogénea de rango sub-micrométrico, tanto en la dirección lateral como en profundidad. Por otra parte, se puede observar cómo la anatasa, aún coexistiendo hasta profundidades de 100 – 200 nm, es más superficial que el Ti₂O el cual, a pesar de todo, puede ser observado también en la superficie. El hecho que la anatasa sea más superficial que el Ti₂O es consistente con la hipótesis de la disminución de la estequiometría de los óxidos con la profundidad planteada en secciones anteriores.

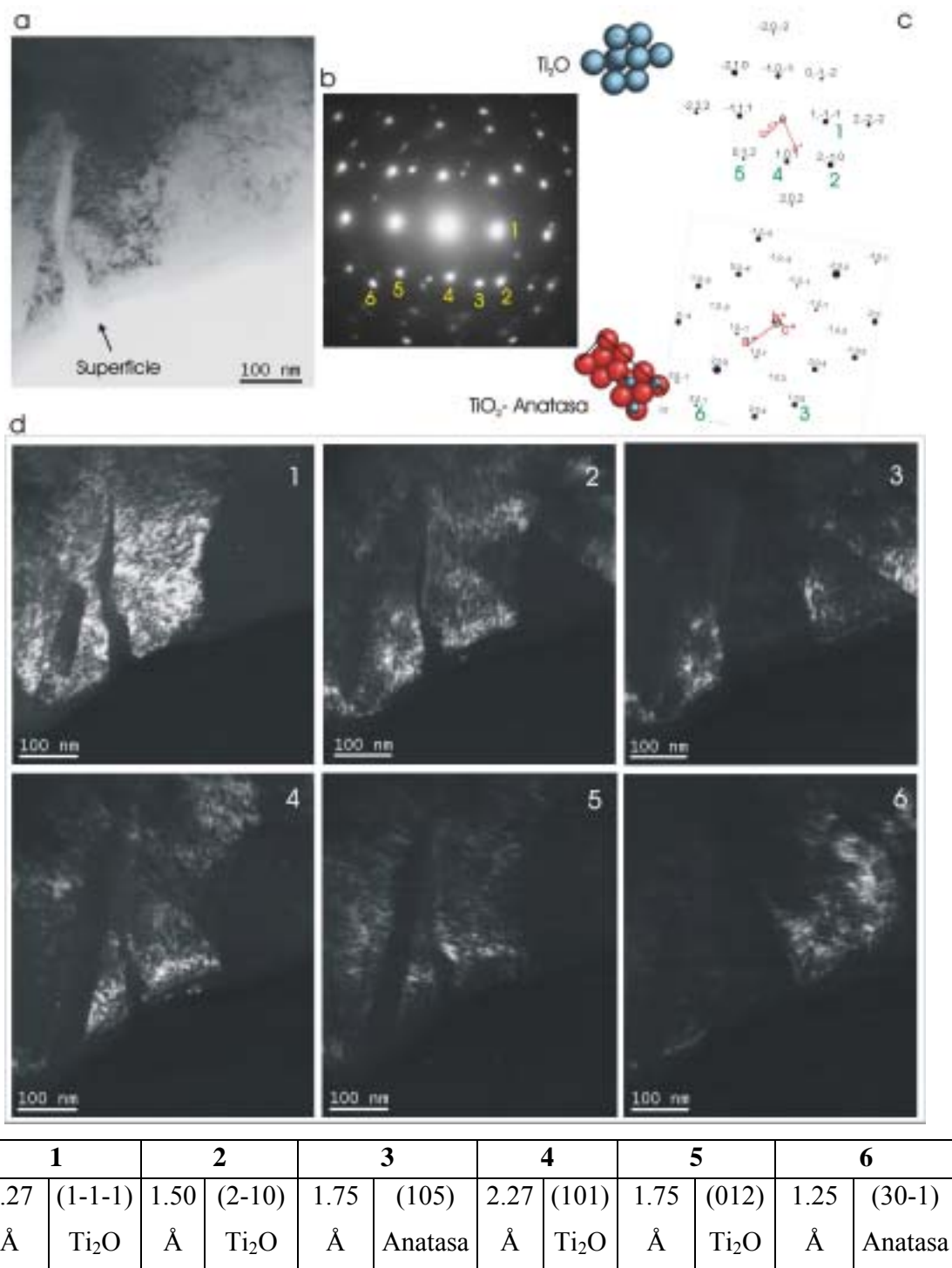


Fig. IV.31. (a) Imagen TEM de la zona analizada, (b) difracción tomada en esta zona, (c) simulación del patrón de difracción de Ti₂O observado, (d) imágenes tomadas en campo oscuro correspondientes a los distintos máximos de difracción analizados. Además, se presenta la identificación de los máximos de difracción.

IV.2.3.b Estudio superficial mediante HRTEM.

Hasta el momento, el análisis estructural de la muestra efectuado mediante microscopía electrónica de transmisión se ha concentrado en profundidades del orden de los centenares de nanómetros respecto a la superficie examinada. Para finalizar, se realiza un análisis más superficial del material (decenas de nm) a través de un estudio con alta resolución. La Fig. IV.32 muestra la imagen de la zona seleccionada para el análisis, así como la difracción en un área seleccionada de 300 nm de diámetro que contiene la superficie. Como se puede apreciar, esta zona es policristalina y presenta máximos de difracción básicamente de β -Ti₂O₃, rutilo, anatasa y, en menor medida, de Ti₂O.

Una imagen con alta resolución de esta zona se presenta en la Fig. IV.33. En ésta se puede apreciar una capa superficial de unos 10 – 20 nm de profundidad más delgada que el resto. A partir de la imagen de esta región se extraen otras imágenes ampliadas de zonas de 10×10 nm² en la mayoría de las cuales se pueden apreciar planos atómicos. Sin embargo, para poder extraer una mayor información, estas imágenes se procesan digitalmente. En

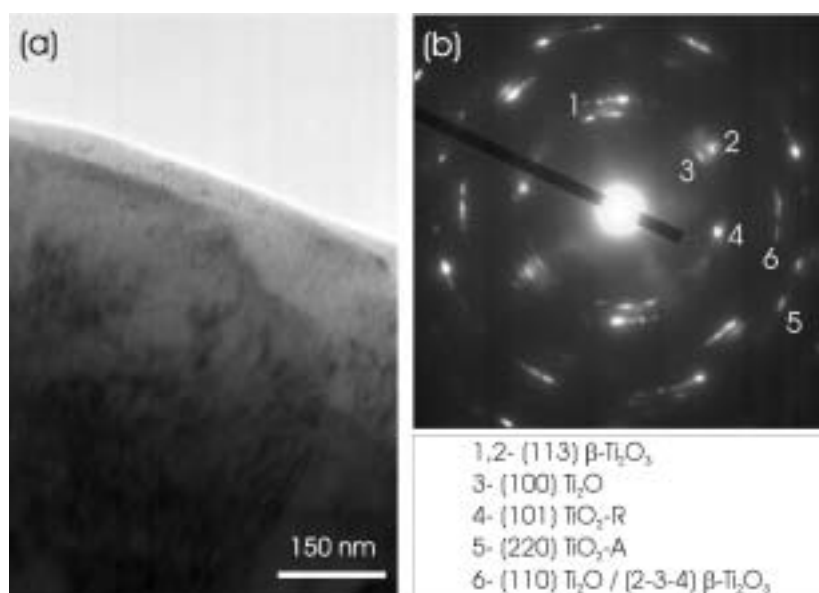


Fig. IV.32. (a) Imagen TEM de la zona analizada y (b) imagen SAED obtenida en superficie. Además, se presenta la identificación de los máximos de difracción.

primer lugar se calcula la transformada de Fourier (FFT), que ofrece un patrón de máximos en el espacio de frecuencias análogo a los obtenidos mediante SAED y, por tanto, permite identificar los planos atómicos presentes en dicha zona. A continuación, seleccionando los máximos de intensidad con una máscara digital y realizando la transformada de Fourier inversa (FFT^{-1}) de ésta se consigue filtrar la imagen original eliminando así, el ruido y mostrando de forma más clara la estructura del material.

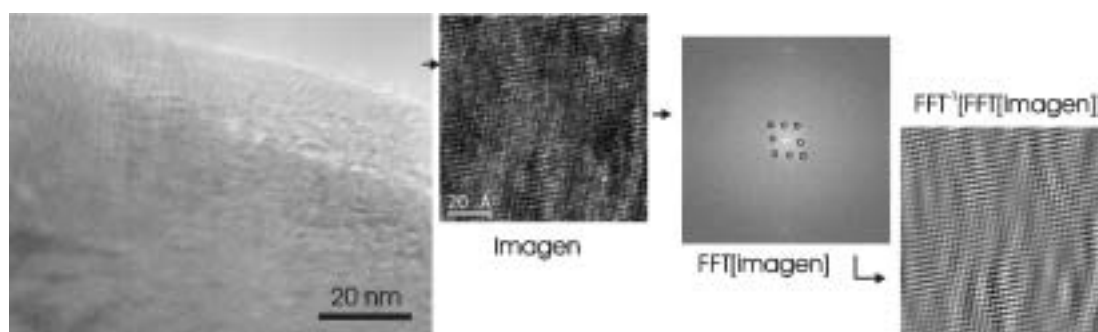
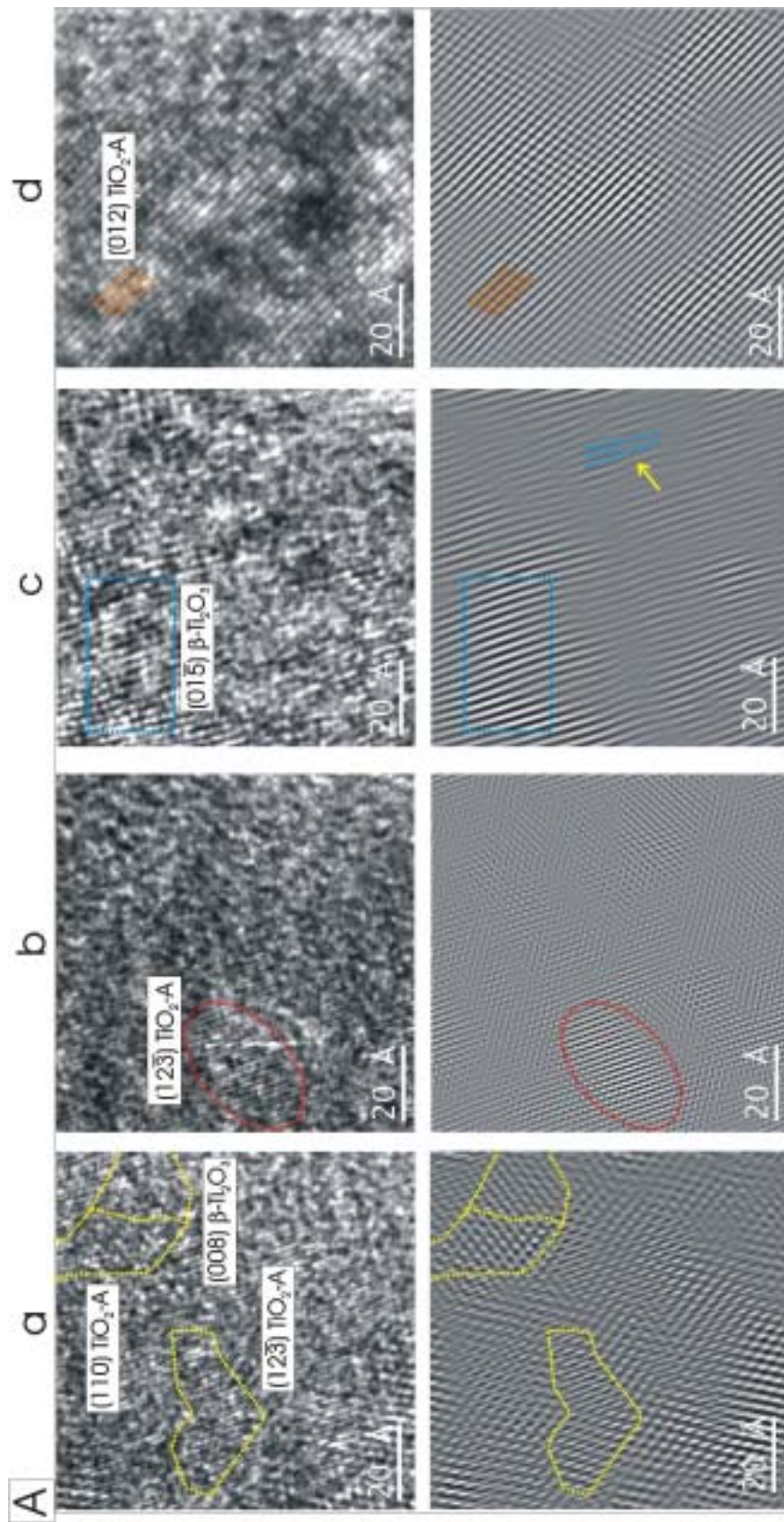


Fig. IV.33. Imagen de la región analizada en la capa, zona ampliada en alta resolución, resultado de la FFT y, finalmente, imagen filtrada.

Se ha estudiado la estructura cristalina en la sección transversal, desde varias zonas superficiales separadas decenas de nanómetros entre sí hasta profundidades de 50 - 70 nm debajo de éstas. En las Figs. IV.34 y IV.35 se muestran algunas de las imágenes tomadas. En general se observan zonas cristalinas formadas básicamente por anatasa y β - Ti_2O_3 junto a, en algunos casos, una menor cantidad de rutilo y de γ - TiO (Tabla IV.7). La extensión de estas zonas comprende un rango de 1 - 3 nm, aunque hay casos en los que superan los 6 - 8 nm. En las imágenes filtradas los cristales están rodeados por zonas que aparecen borrosas y que corresponden a partes de la imagen que no presentan estructuras periódicas, por lo que no producen máximos en el espacio de frecuencias. Por tanto, al ser eliminada su contribución en el filtrado digital, aparecen borrosas. Estas zonas no producen máximos de difracción, ya sea porque en ellas el material es amorfo o porque es cristalino pero con una orientación tal que los planos atómicos no cumplen la ley de Bragg o, simplemente, porque en esas zonas se pierden las condiciones de enfoque del microscopio. En los primeros 10 nm superficiales se ha encontrado en todos los casos una gran cantidad de anatasa y, en menor medida, de β - Ti_2O_3 en forma de pequeños cristales de 2 - 5 nm aproximadamente.

Hay zonas policristalinas en las que los cristales se encuentran separados por zonas con gran cantidad de defectos puntuales y dislocaciones (Fig. IV.34Aa), además de regiones donde abundan las zonas que, sin ser amorfas, presentan cristales muy pequeños (Fig. IV.34Ab). La gran densidad de granos y la presencia de distintas fases cristalinas que se observa indica que, efectivamente, las muestras son muy policristalinas en la superficie y que, además, presentan una gran heterogeneidad en composición. Esta diversidad de fases y orientaciones puede ser debida a la elevada no-uniformidad en la distribución de temperatura y en la heterogeneidad de la concentración de oxígeno que aparecen en el material fundido cuando resolidifica. Además, el pequeño tamaño que presentan los granos da cuenta de los elevados ritmos de enfriamiento que tienen lugar en el proceso. Sin embargo, también hay zonas superficiales de al menos $10 \times 10 \text{ nm}^2$ que muestran una única orientación. Precisamente, la Fig. IV.34Ac muestra una zona formada exclusivamente por planos (01-5) de $\beta\text{-Ti}_2\text{O}_3$ que revelan pequeñas variaciones de su ángulo entorno al eje de zona (es decir, en el plano de la imagen) y, además, las áreas más borrosas indican una pequeña variación del espesor del cristal, perdiéndose las condiciones de enfoque. Estas zonas presentan una gran cantidad de dislocaciones en arista, como indica la flecha dentro de la imagen. En el área de mayor cristalinidad (recuadro) se ha medido el espaciado atómico obteniéndose un valor medio de alrededor de 2.4 \AA y dispersiones incluso del 10%. Esto indica que el material se encuentra sometido a grandes esfuerzos que, además, darían cuenta de la formación de tantas dislocaciones y, a escala microscópica, de grietas superficiales (*Sección IV.2.2.a*). Igualmente, en la Fig. IV.34Ad se muestra otra área muy cristalina formada por la familia de planos (012) de anatasa que apenas presenta defectos cristalinos. Las partes que aparecen borrosas son pequeñas zonas de mayor espesor en las que se pierde el enfoque. La Fig. IV.34Ba muestra un área de material a 70 nm de profundidad donde se puede observar un grano de unos 4 nm de (1-14) $\beta\text{-Ti}_2\text{O}_3$ rodeado de otros granos semejantes ligeramente inclinados en los que, además, se observan otros planos cruzados a distintos niveles. A pocas decenas de nanómetros de distancia se puede apreciar una gran densidad de granos formados básicamente por (1-14) $\beta\text{-Ti}_2\text{O}_3$ y (110) anatasa de unos 2 a 5 nm de tamaño (Fig. IV.34Bb). En las fronteras de grano es apreciable una gran cantidad de defectos puntuales tales como átomos intersticiales y vacantes (ver flechas), así como dislocaciones. A unos 50 nm del último caso



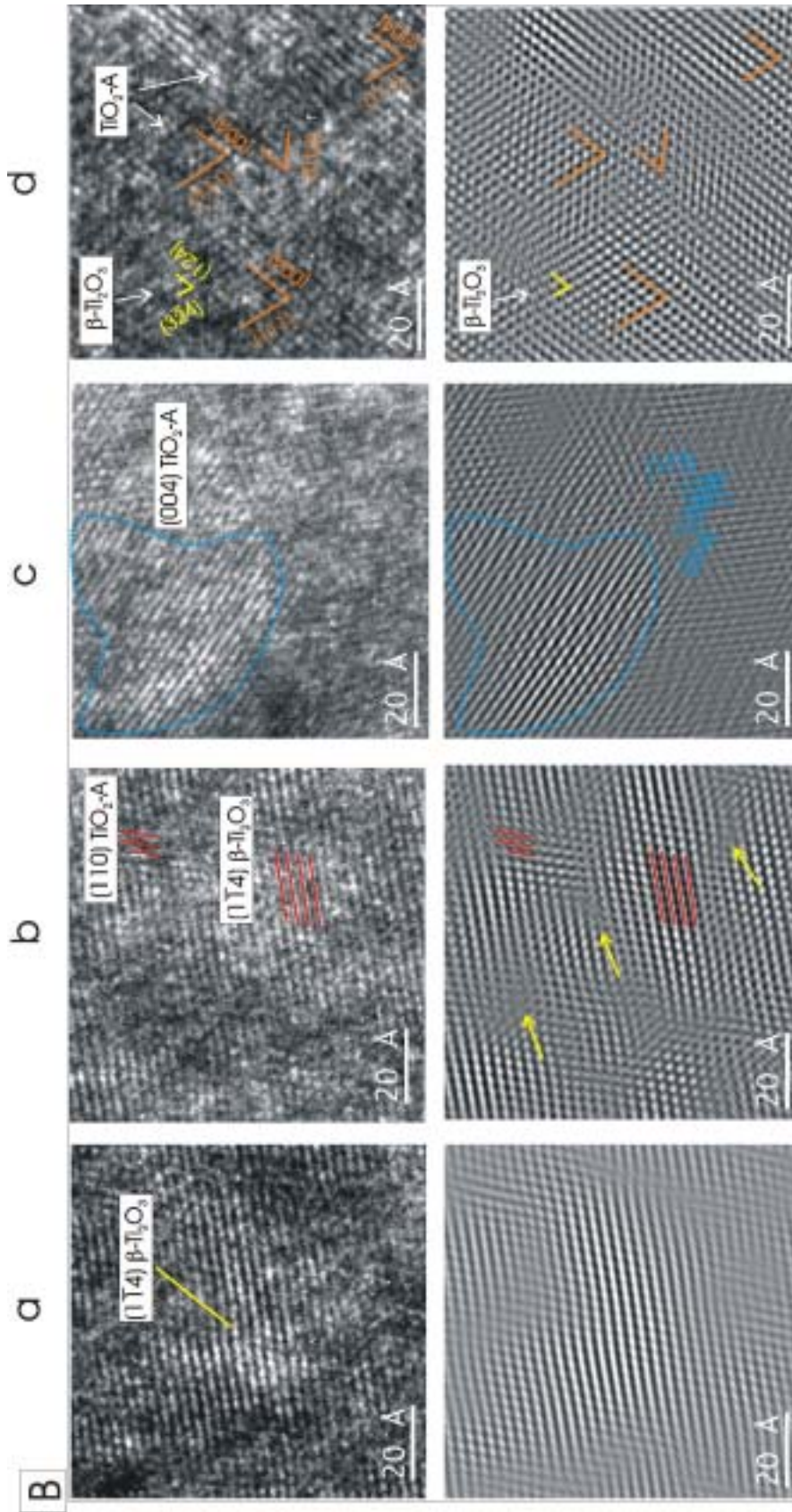


Fig. IV.34. (A) Imágenes HRTEM en superficie de (a) una zona de $10 \times 10 \text{ nm}^2$, y otras a (b) 50, (c) 100 y (d) 200 nm de (Aa). (B) Imágenes HRTEM a 70 nm de profundidad de las mostradas en (a) Aa, (b) Ab y (c) Ac, y (d) a 50 nm de Ad.

(Fig. IV.34Bc) se encuentra un área similar a la de la Fig. IV.34Ba, pero en este caso, el cristal está formado por (004) anatasa. Los planos cruzados del exterior corresponden a (1-1-3) anatasa. A 100 nm de distancia de esta última área (Fig. IV.34Bd) se observa una zona muy cristalina, formada básicamente por anatasa y, en las zonas que presentan más defectos cristalinos, β -Ti₂O₃. Este último hecho podría dar cuenta del Ti₂O₃ amorfo medido por espectroscopia Raman.

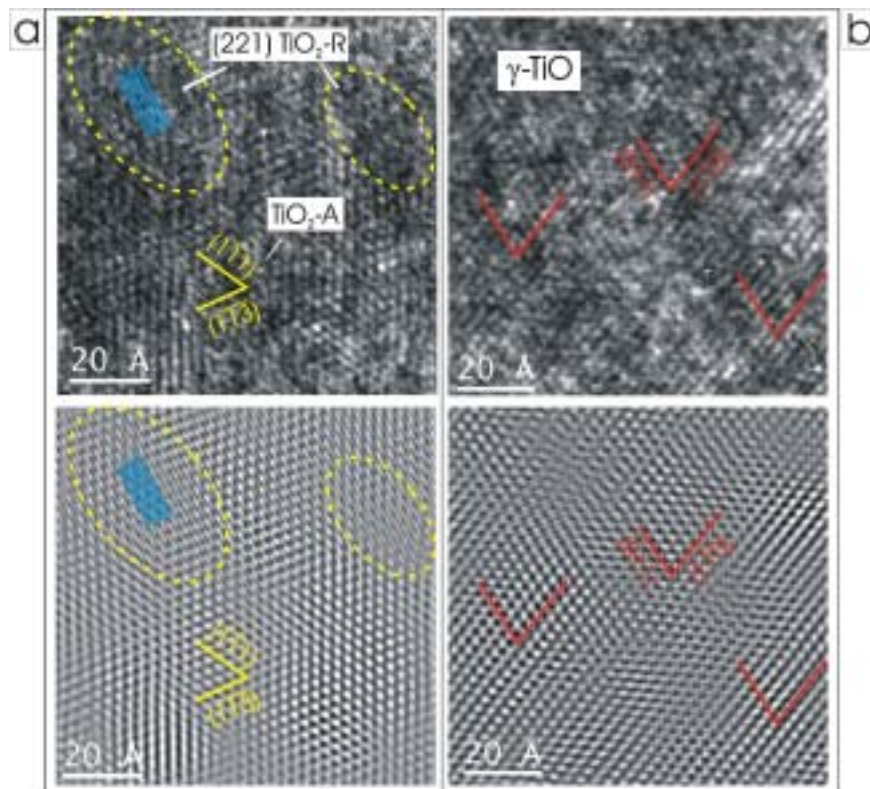


Fig. IV.35. Imágenes HRTEM de dos zonas a 50 nm de profundidad separadas aproximadamente 100 nm entre sí.

Al realizar el mismo estudio en zonas separadas unos cientos de nanómetros entre sí se obtienen diferencias de composición más notorias. Como ejemplo, en la Fig. IV.35 se pueden observar dos zonas separadas unos cien nanómetros, ambas a una profundidad de aproximadamente 50 nm. Como se puede apreciar, la Fig. IV.35a corresponde a una zona formada casi exclusivamente por granos de anatasa y, en menor cantidad, de rutilo. En la

Fig. IV.35b sólo se observan planos de γ -TiO. Se ha de mencionar que tanto el rutilo como el γ -TiO presentan su celda unidad algo distorsionada, lo que daría cuenta de la tensión acumulada en el material.

Anatasa		Rutilo	β -Ti ₂ O ₃		γ -TiO
(004)	(111)				
(012)	(1-11)	(221)	(008)	(124)	(011)
(020)	(1-1-3)	Muy	(01-5)	(2-15)	(1-10)
(01-1)	(12-3)	estresado	(111)	(3-24)	Muy
(021)	(2-11)		(1-14)		estresado
(110)	(2-2-2)				

Tabla IV.7. Planos cristalinos observados mediante HRTEM de γ -TiO, β -Ti₂O₃, TiO₂ rutilo y anatasa.

En general y teniendo en cuenta el gran carácter local que muestran estos resultados, se puede decir que en la superficie de esta zona, muy policristalina, predomina la anatasa. Al aumentar la profundidad de análisis aumenta la cantidad relativa de β -Ti₂O₃ frente a la anatasa. Además, en algunos casos aparece rutilo y algo de γ -TiO muy estresados. El haber encontrado que las zonas analizadas poseen orientaciones cristalográficas semejantes indica que existe una direccionalidad en el crecimiento de las distintas fases, probablemente debido a la dirección de propagación de la energía térmica en el material durante la solidificación. La presencia de todos los óxidos (Ti₂O, γ -TiO, β -Ti₂O₃, TiO₂-rutilo y TiO₂-anatasa) en otras regiones de la capa está confirmada con los análisis XRD, Raman y, además, de SAED en áreas de 100 – 300 nm. En conclusión, se puede indicar que las fases cristalinas presentan orientaciones preferenciales en el rango sub-micrométrico y, dependiendo de la zona observada, predominan unas fases u otras. La elevada heterogeneidad de la muestra, así como el pequeño tamaño de los cristales serían debidos, respectivamente, a la gran heterogeneidad de la concentración de oxígeno en el material fundido, así como a los elevados ritmos de enfriamiento propios de los tratamientos realizados con láser pulsado.

IV.2.4 Conclusión.

El estudio de las muestras realizadas en modo pulsado ha revelado importantes diferencias respecto a aquellas obtenidas en modo continuo:

- Los tratamientos realizados en modo pulsado producen la fusión de la superficie del titanio en todos los casos. La morfología superficial de las muestras, que depende de la fluencia acumulada y del solapamiento entre trazas, presenta grietas, poros y surcos como consecuencia de los gradientes térmicos y de composición, la vaporización y la formación de un plasma intenso durante el procesado.
- El análisis de las secciones transversales revela la formación de una capa de material fundido y resolidificado que, a fluencias acumuladas medias y elevadas, está constituido por una capa superficial de aspecto granulado sobre una capa compacta más gruesa. El espesor de ambas capas aumenta con la fluencia acumulada y con el solapamiento entre trazas.
- Los análisis realizados por XRD revelan que las muestras están formadas principalmente por Ti_2O y γ -TiO y, en menor cantidad, por TiO_2 (básicamente rutilo) y algo de β - Ti_2O_3 . El aumento del solapamiento y de la fluencia acumulada produce una mayor cantidad de óxidos y el incremento del grado de oxidación, es decir, el crecimiento de más TiO_2 frente a γ -TiO.
- Las muestras presentan micro-zonas de color amarillo, rojo, azul, azul claro y amarillo pálido que, dependiendo de su densidad superficial, producen un color macroscópico bien definido y diferente para cada fluencia acumulada. El análisis de los espectros de reflectancia de estas muestras indica que en la formación del color son determinantes los fenómenos de interferencias ópticas en una capa superficial de óxido transparente.
- Los estudios realizados mediante espectroscopia Raman, EDS y AES revelan diferencias en la composición entre las micro-zonas de diferentes colores, así como la formación de TiO_2 superficial, al menos a profundidades nanométricas. Estos estudios permiten atribuir a la absorción óptica una contribución significativa al proceso de formación del color.

Capítulo IV. Tratamiento Superficial del Titanio con Láser: Procesado de Áreas

- El estudio realizado por TEM revela que el material tratado próximo a la superficie está formado por una mezcla muy heterogénea de cristales de distintas fases con dimensiones nanométricas que se concentran en zonas de unos centenares de nanómetros de tamaño, de composición muy determinada y en las que las fases muestran orientaciones preferenciales.

