

Antoni SARZYŃSKI
Danuta CHMIELEWSKA
Jan MARCZAK
Andrzej OLSZYNA
Marek STRZELEC
Roman GEBEL

UTRWALANIE WARSTW BARWNYCH NA PODŁOŻACH SZKLANYCH ZA POMOCĄ PROMIENIOWANIA LASEROWEGO

STRESZCZENIE *W Instytucie Ceramiki i Materiałów Budowlanych, we współpracy z Instytutem Optoelektroniki WAT, realizowane są prace nad dekoracją wyrobów szklanych metodą platerowania laserowego. W tej metodzie na powierzchnię szkła nanoszony jest sproszkowany materiał barwny, który po przetopieniu przez promieniowanie laserowe, trwale wiąże się z podłożem. Komputerowe sterowanie przebiegiem procesu obróbki laserowej umożliwia wytwarzanie dowolnych wzorów zdobniczych na powierzchni wyrobu. W artykule opisano niektóre zjawiska fizyczne występujące w procesie obróbki i ich wpływ na spajanie materiału barwnego z podłożem. Opisano obecny stan realizacji pracy oraz przedsięwzięcia zmierzające do zmniejszenia chropowatości nanoszonych warstw. Zamieszczono przykłady wytworzonych wzorów.*

Słowa kluczowe: *obróbka laserowa, laserowe barwienie szkła, farba ceramiczna, pigment mineralny*

dr inż. Antoni SARZYŃSKI, prof. dr hab. inż. Jan MARCZAK
dr inż. Marek STRZELEC

e-mail: [asarzynski; jmarczak; mstrzelec]@wat.edu.pl

Wojskowa Akademia Techniczna, Instytut Optoelektroniki
ul. gen. Sylwestra Kaliskiego 2, 00-908 Warszawa

dr inż. Danuta CHMIELEWSKA

prof. dr hab. inż. Andrzej OLSZYNA, mgr inż. Roman GEBEL
e-mail: [d.chmielewska; r.gebel]@icimb.pl, aolszyna@meil.pw.edu.pl

Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych
ul. Postępu 9, 02-676 Warszawa

1. WSTĘP

Promieniowanie laserowe jest szeroko wykorzystywane w badaniach naukowych, przemyśle [1-3], technice wojskowej (dalmierze, laserowe wskaźniki celu), urządzeniach użytku domowego (dyski optyczne, odtwarzacze CD), czyszczeniu dzieł sztuki [4] i wielu innych dziedzinach. Od kilku lat technika laserowa jest coraz szerzej stosowana do zdobienia wyrobów ceramicznych i szklanych [5-11].

W Instytucie Ceramiki i Materiałów Budowlanych, we współpracy z Instytutem Optoelektroniki WAT, wykonano szereg prac dotyczących zdobienia wyrobów ceramicznych metodą laserowego spajania barwnych proszków ceramicznych oraz metodą aktywacji laserowej szkliv [12-15]. Od 2013 r. realizowane są również wspólne badania w zakresie laserowego utrwalania ceramicznych środków barwnych na wyrobach szklanych. Szkło ma zupełnie inne właściwości chemiczne i fizyczne niż typowe podłoże ceramiczne. Przede wszystkim, istotne dla procesu laserowego są niższe temperatury mięknienia oraz różnice w krótkookresowym przewodnictwie cieplnym i reakcji objętościowej na chwilowe gradienty temperatur, tworzone przez oddziaływanie termiczne wiązki laserowej.

W pierwszej części artykułu przedstawiono opis zjawisk fizycznych występujących w procesie laserowej obróbki szkła i zaprezentowano wyniki obliczeń numerycznych. W kolejnym rozdziale zamieszczono opis czynników wpływających na jakość wytwarzanych wzorów, a następnie udokumentowano to wybranymi wynikami badań rentgenowskich. Na zakończenie, wyniki prac zostały udokumentowane wybranymi fotografiami otrzymanych dekoracji.

Do laserowej obróbki szkła zastosowano układ eksperymentalny oraz metody opisane w pracach prezentowanych już przez autorów na konferencji POOMT 2012 [16], dlatego tutaj informacje te nie będą powtarzane.

2. CIEPLNY MODEL PRZETAPIANIA WARSTWY FARBY

Promieniowanie laserowe, padając na powierzchnię dowolnego ciała stałego, ulega częściowej lub całkowitej absorpcji. Proces absorpcji promieniowania laserowego jest bardzo skomplikowany, a jego realistyczne modelowanie ciągle pozostaje w sferze marzeń. W praktyce inżynierskiej musimy się posługiwać różnymi modelami uproszczonymi. Takie modele pozwalają oszacować energię niezbędną do przeprowadzenia planowanej obróbki, której przykładem w niniejszym artykule jest laserowe przetapianie warstwy farby nałożonej na szkło.

W celu wyjaśnienia niektórych obserwacji eksperymentalnych opracowano prosty model oddziaływania promieniowania laserowego z materiałem. W modelu założono stopniową absorpcję promieniowania i przyjęto, że zaabsorbowana energia powoduje jedynie podgrzanie lub stopienie naświetlanego materiału. Przyjęto, że transport ciepła w materiale następuje wyłącznie poprzez przewodnictwo cieplne. Jednak procesy towarzyszące obróbce laserowej albo pochłaniają energię, albo transportują ją poza warstwę.

Promieniowanie nagrzanej warstwy powoduje straty energii i przyczynia się do zwiększenia energii progowej. Przewodnictwo ciepłe transportuje energię z ogrzewanej warstwy do podłoża. Procesy jonizacji wymagają dodatkowej energii. Procesy hydrodynamiczne również odprowadzają energię poza obszar oddziaływania. W proponowanym modelu zademonstrujemy jednak tylko wpływ przewodnictwa cieplnego na wartość energii progowej. Przy zastosowanych uproszczeniach, proponowany model mógłby modelować czystą chemicznie substancję, której parametry termodynamiczne są dobrze określone. W przypadku szkła temperatura topnienia nie przyjmuje ściśle określonej wartości, gdyż zmienia ono swoje właściwości stopniowo w szerokim zakresie temperatur.

Dla skupienia uwagi rozważmy warstwę farby o grubości 20 lub 50 μm , umieszczoną na przezroczystym podłożu. Dla podłoża i warstwy przyjmijmy dość arbitralnie pewne dane, takie jak gęstość, współczynnik przewodnictwa cieplnego, współczynnik absorpcji promieniowania laserowego, ciepło właściwe itp. Model oddziaływania promieniowania laserowego z warstwą ograniczymy do absorpcji promieniowania w farbie. Zadaniem zaproponowanego modelu jest jedynie pokazanie, że różne procesy zachodzące podczas obróbki laserowej silnie zwiększają wartość energii progowej, przy której następuje związanie farby z podłożem.

Będziemy zadawać dwie wartości współczynnika absorpcji: 400 cm^{-1} oraz 1000 cm^{-1} . Dla pierwszej z nich promieniowanie będzie absorbowane w całej warstwie o grubości 50 μm , a dla drugiej będzie absorbowane tylko do głębokości w przybliżeniu 10-20 μm . Materiał położony głębiej będzie nagrzewany tylko w wyniku przewodnictwa cieplnego. Wyniki uzyskane przy tak silnych założeniach będą stanowiły oszacowanie od dołu gęstości energii niezbędnej do stopienia warstwy farby.

Przyjmijmy, że proces przewodnictwa cieplnego opisany jest przez równanie liniowe przewodnictwa cieplnego, którego tutaj nie będziemy zamieszczać, gdyż model cieplny jest opisywany w wielu pracach.

Przyjmijmy, że głównym składnikiem farby i podłoża jest szkło, dla którego przyjmijmy następujące dane:

- gęstość $\rho = 2,7\text{ g/cm}^3$ (1)

- ciepło właściwe $C_p = 0,71\text{ J/g/K}$ (2)

- temp. topnienia $T_{topn} = 1100\text{ K}$ (3)

- temp. wrzenia $T_{wrz} = 3500\text{ K}$ (4)

- współczynnik przewodnictwa $\eta = 0,08\text{ W/cm/K}$ (5)

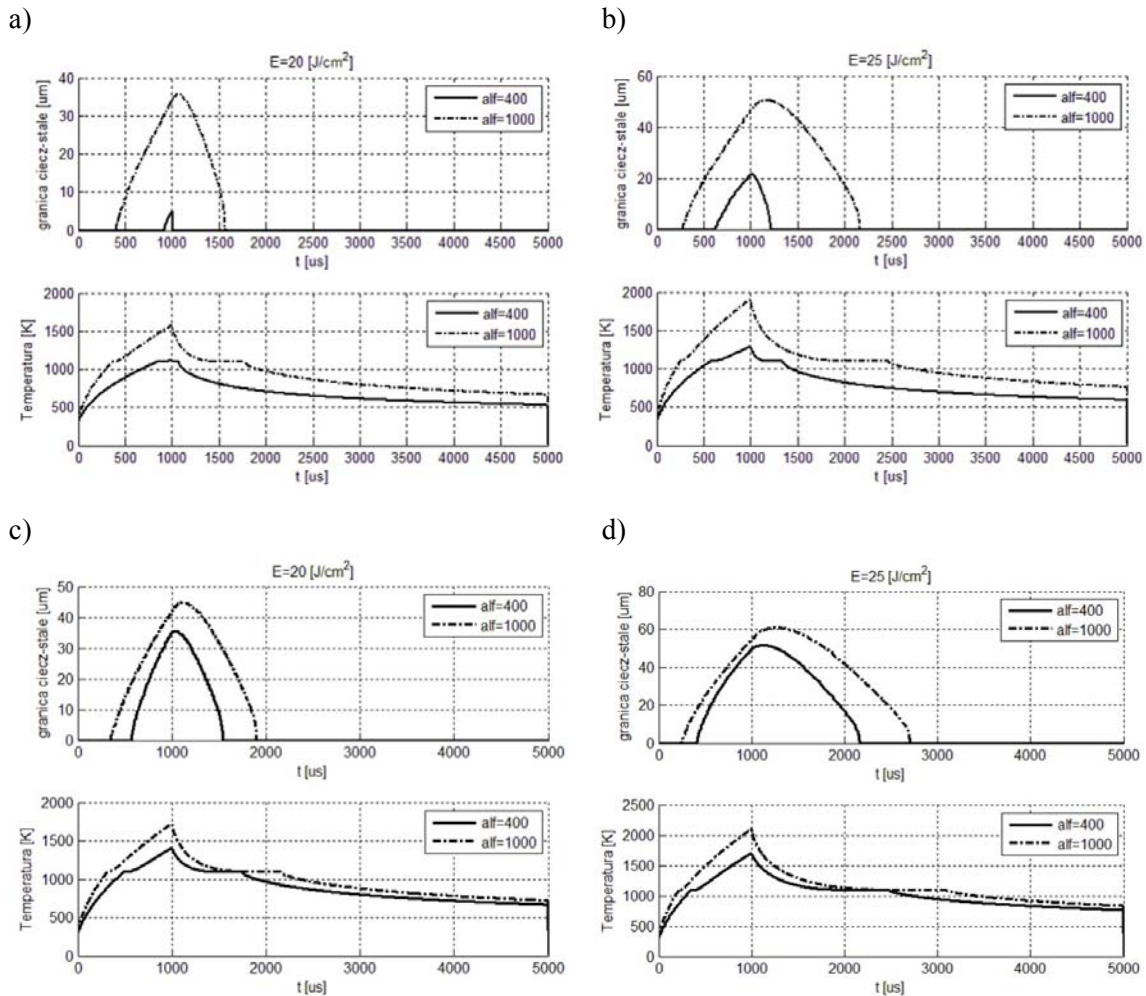
- utajone ciepło topnienia $H_{topn} = 184\ \rho\text{ [J/cm}^3\text{]}$ (6)

- utajone ciepło parowania $H_{topn} = 4300\ \rho\text{ [J/cm}^3\text{]}$ (7)

Przy tych danych, do podgrzania warstwy o grubości 50 μm od początkowej temperatury 300 K do temperatury topnienia 1100 K, potrzeba $10,5\text{ J/cm}^2$ energii, a na jej przetopienie jeszcze dodatkowo $2,5\text{ J/cm}^2$. Łącznie do podgrzania i przetopienia warstwy naszego „szkła” o grubości 50 μm trzeba dostarczyć co najmniej 13 J/cm^2 energii.

Na rysunku 1 zamieszczono wyniki numerycznego rozwiązania równania przewodnictwa cieplnego dla dwóch wartości dawki energii zaznaczonej w tytule każdego wykresu i dwóch różnych grubości warstwy farby. Zamieszczono rozwiązanie dla

współczynnika absorpcji 400 i 1000 cm^{-1} . Wykreślono położenia granicy ciec-z ciała stałe oraz wartość temperatury maksymalnej. Z wykresów wynika, że w omawianym przypadku proces przewodnictwa cieplnego efektywnie odprowadza ciepło z warstwy ogrzewanej przez promieniowanie laserowe.



Rys. 1. Wykresy granicy ciała stałe-ciecz oraz temperatury maksymalnej przy różnych grubościach warstwy farby i różnych dawkach energii: a) grubość 20 μm , dawka energii 20 J/cm^2 ; b) 20 μm , 25 J/cm^2 ; c) 50 μm , 20 J/cm^2 ; d) 50 μm , 25 J/cm^2

Do pełnego przetopienia warstwy wystarczyłaby dawka energii 5,2 J/cm^2 przy grubości 20 μm i 13 J/cm^2 przy grubości 50 μm . Jednak nawet przy gęstości energii 20 J/cm^2 , dla obydwu grubości następuje tylko częściowe przetopienie warstwy farby, gdy współczynnik absorpcji ma wartość 400 cm^{-1} (rys. 1a, 1c). Oznacza to, że chociaż warstwa uległa częściowemu stopieniu, to jednak nie zwiąże się z podłożem. Dopiero przy dawce energii 25 J/cm^2 warstwa farby ulega przetopieniu na całej grubości i może związać się z podłożem (rys. 1b, 1d). Temperatura maksymalna przy współczynniku absorpcji 400 cm^{-1} osiąga wartość 1250 K w cieńszej warstwie 20 μm i 1600 K w grubszej warstwie 50 μm .

Wyższa temperatura powoduje generację naprężeń termosprężystych o wyższej amplitudzie. To tłumaczy jedną z prawidłowości obserwowanych w eksperymentach – w grubszych warstwach pojawia się zwiększona liczba mikropełnięć.

Wpływ temperatury na lepkość stopionego materiału, amplitudę sił napięcia powierzchniowego, zdolność adhezji do podłoża, szybkość przepływu Marangoniego (czyli ruch cieczy po działaniem sił napięcia powierzchniowego), a w końcowym efekcie na chropowatość, jest zagadnieniem złożonym. W prowadzonych eksperymentach obserwowaliśmy różne przypadki; nie występuje żadna prosta prawidłowość. Występuje tu silne sprzężenie grubości warstwy i temperatury z chropowatością.

Warstwa o mniejszej grubości wymaga niższej dawki energii do przetopienia i związania z podłożem. Skutkiem jest niższa temperatura i mniejsza chropowatość. Dla warstwy o ustalonej grubości, wzrost dawki energii może prowadzić do zmniejszenia chropowatości, jak będzie pokazane niżej. Jednak nie zawsze tak się dzieje.

Już ten prosty model tłumaczy niektóre z obserwowanych prawidłowości, a także pokazuje, że procesy przewodnictwa wyprowadzające energię zaabsorbowanego promieniowania poza obrabianą warstwę powodują znaczne (tu dwukrotne) zwiększenie energii progowej, niezbędnej do przetopienia i związania warstwy farby z podłożem.

W rzeczywistości straty energii będą jeszcze większe. Procesy hydrodynamiczne, które tu zostały pominięte, będą jeszcze silniej odprowadzać energię z obrabianej próbki i przeciwdziałać jej związaniu z podłożem.

3. OPTYMALNE PARAMETRY OBRÓBKİ LASEROWEJ

Wszelkie wzory utrwalane laserem muszą się składać z punktów (kropek) lub linii. Stapianie punktowe środków barwnych stosuje się przy odtwarzaniu na podłożu obrazów (np. fotografii). Napisy, etykiety, różne rysunki można także wykonywać metodą wektorową. Podstawowym elementem obiektu wektorowego jest linia, dlatego zbadano dokładniej wpływ parametrów obróbki laserowej (moc wiązki laserowej, szybkość skanowania oraz odległość obrabianej powierzchni od płaszczyzny ogniskowej soczewki skanera) na szerokość, barwę i jednorodność utrwalonej linii.

Wiązka laserowa najczęściej ma gaussowski rozkład gęstości mocy opisany funkcją [17]:

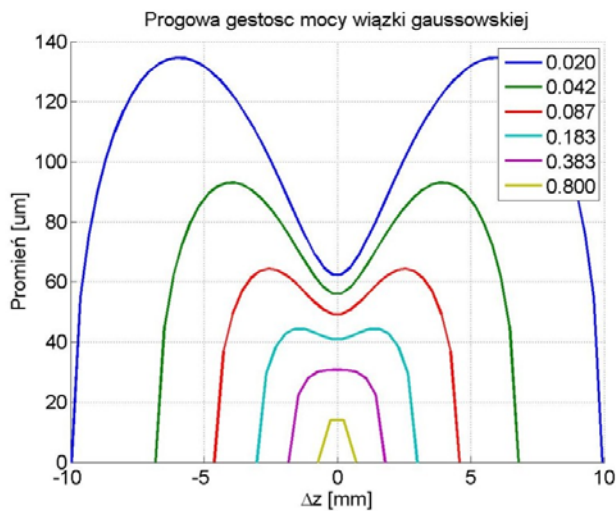
$$J = J_0 \left(\frac{w_0}{w} \right) \exp \left(-2 \left(\frac{r}{w} \right)^2 \right); \quad w = w_0 \sqrt{1 + \left(\frac{2z}{D} \right)^2}; \quad D = kw_0^2 \quad (8)$$

gdzie:

- r – współrzędna radialna;
- z – współrzędna wzdłuż osi wiązki;
- $z = 0$ – w płaszczyźnie ogniskowej;
- $f = 200 \text{ mm}$ – długość ogniskowa soczewki;
- J_0 – gęstość mocy na osi wiązki;
- $k = 2\pi / \lambda$ – liczba falowa;

- λ – długość fali promieniowania laserowego;
 w – bieżący promień wiązki;
 w_0 – promień wiązki w płaszczyźnie ogniskowej;
 D – zasięg Rayleigha.

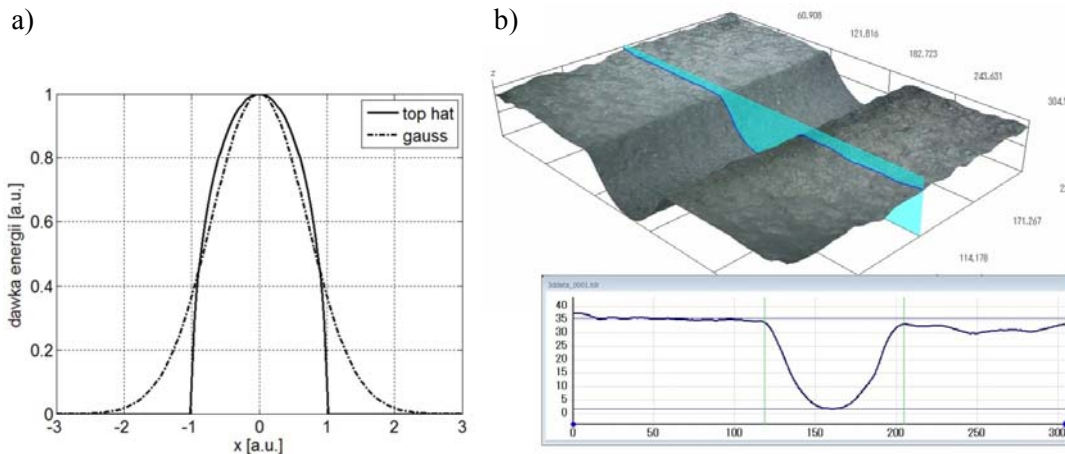
Oddziaływanie promieniowania laserowego z materiałem ma najczęściej charakter progowy, to znaczy gęstość mocy promieniowania musi przekroczyć pewną minimalną wartość, jeśli ma ono wywrzeć widoczny skutek w postaci przetopienia czy przebarwienia itp.



Rys. 2. Linie w przestrzeni (r, z) wyznaczające stałą wartość ilorazu J_{prog}/J_0 (podaną w legendzie) dla wiązki gaussowskiej

Progowa gęstość mocy silnie zależy od właściwości materiału i warunków eksperymentu. Wynik obróbki zależy od położenia obrabianej powierzchni względem płaszczyzny ogniskowej. Zadając we wzorach (8) pewną progową wartość gęstości mocy $J = J_{prog}$, otrzymujemy we współrzędnych (r, z) równanie linii stałej gęstości mocy, gdy progowa moc oddziaływania promieniowania wynosi J_{prog} [17, 18]. Na rysunku 2 pokazano wykresy linii wyznaczających we współrzędnych (r, z) stałą wartość ilorazu gęstości mocy wiązki gaussowskiej (8) do mocy progowej.

Podczas obróbki wiązka laserowa przemieszcza się, co powoduje, że dawka energii w przekroju poprzecznym wypalanej linii jest niejednorodna. Na rysunku 3 pokazano porównanie obliczonej dawki energii w przekroju poprzecznym wypalanej linii z wynikiem wypalania.



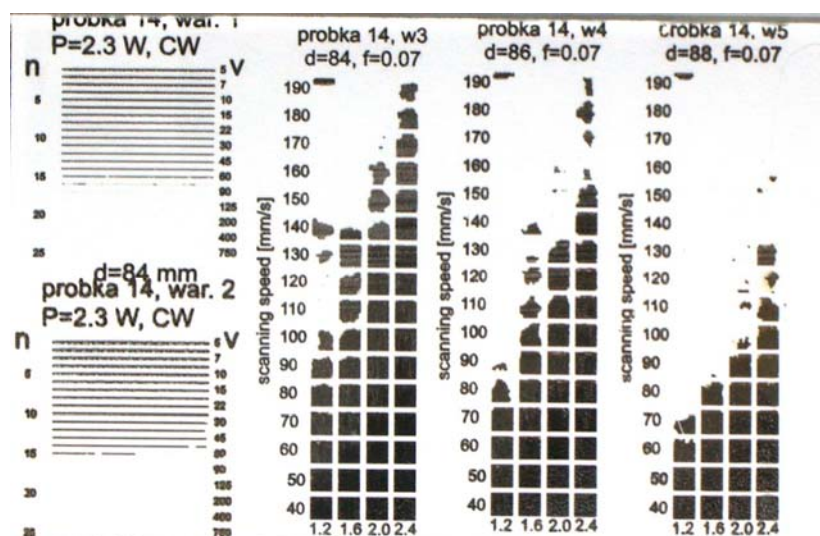
Rys. 3. Dawka energii w przekroju poprzecznym wypalanej linii:

a) obliczenia dla wiązki osiowo-symetrycznej o prostokątnym (top-hat) i gaussowskim rozkładzie gęstości mocy (23); b) mikroskopowa fotografia linii wypalanej wiązka gaussowską oraz profil jej przekroju poprzecznego

Z rysunku 3a wynika, że niezależnie od rozkładu gęstości mocy w wiązce, profil dawki energii z praktycznego punktu widzenia jest taki sam. Największa wartość dawki energii występuje na osi wiązki. Ze wzrostem odległości od osi następuje monotoniczny spadek dawki. Na rysunku 3b pokazano mikroskopową fotografię linii wypalanej w ceramice oraz profil jej przekroju poprzecznego, co potwierdza wyniki obliczeń. Dla uniknięcia tego efektu stosuje się specjalne układy formowania, przekształcające wiązkę o przekroju kołowym w wiązkę kwadratową lub prostokątną. Wadą tego rozwiązania jest znaczny wzrost aberracji.

Wypełnianie figur geometrycznych polega na naświetlaniu wielu blisko położonych linii. Przy wypełnianiu figur, oprócz mocy lasera, prędkości skanowania i położenia płaszczyzny roboczej, dochodzi jeszcze jeden parametr: odstęp między liniami wypełniającymi (odstęp skanowania).

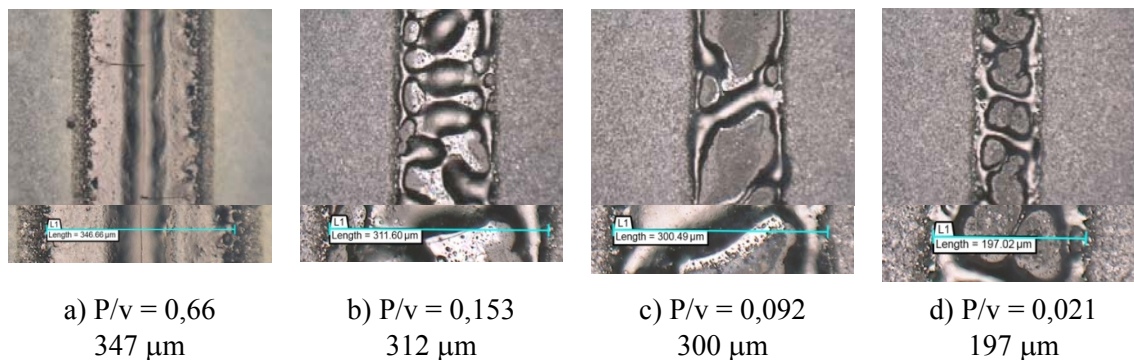
Optymalne parametry obróbki wyznaczano, naświetlając na szkle szereg linii testowych i kwadratów (rys. 4). Po naświetleniu linii wykonywano ich mikroskopowe fotografie za pomocą mikroskopu cyfrowego HIROX KH8700. Mierzono szerokość i chropowatość linii (rys. 5). Pomiary te pozwalały wyznaczyć pierwsze przybliżenie optymalnych parametrów naświetlania: mocy wiązki, prędkości i odstęp skanowania. Tak wyznaczone parametry były stosowane do naświetlania kwadratów testowych (rys. 4). Mikroskopowe fotografie tych kwadratów pozwalały na dokładniejsze ustalenie parametrów optymalnych, które zapewniały nie tylko wiązanie farby z podłożem, ale i umożliwiały uzyskanie jednorodnego pokrycia całej naświetlanej powierzchni.



Rys. 4. Wyznaczanie dawki energii optymalnej do utrwalania farb na powierzchni szkła: linie i kwadraty naświetlane z różną mocą wiązki laserowej i różną prędkością skanowania

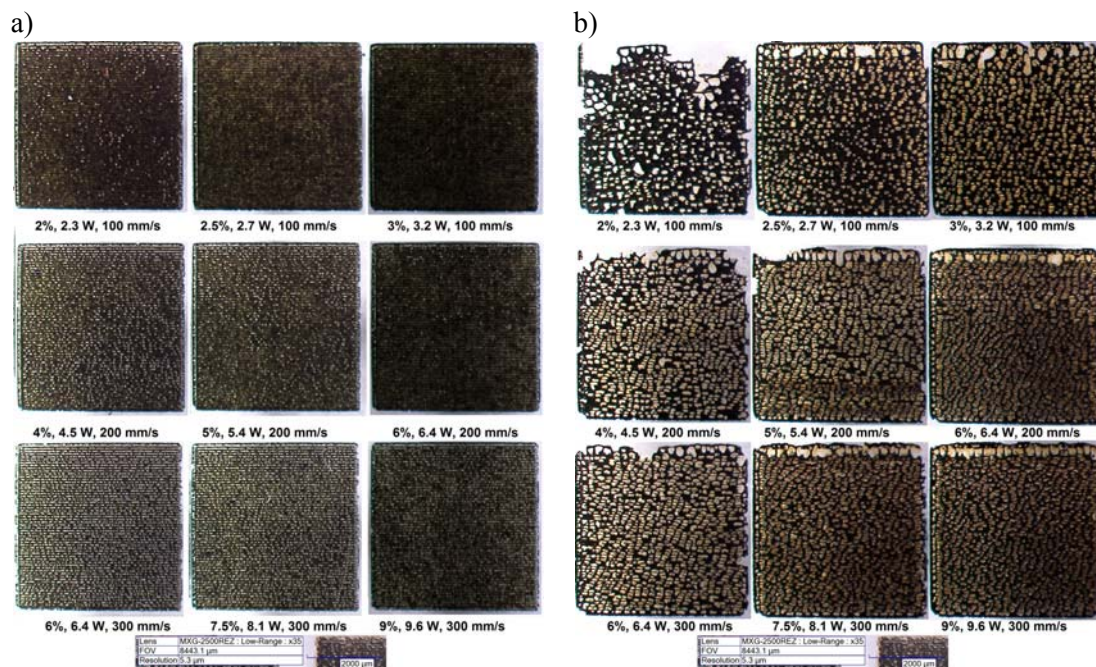
We wszystkich wykonanych próbach stwierdzono dominujący wpływ sił napięcia powierzchniowego na wyniki naświetlania. Grubość warstwy proszku wynosiła zwykle od 30 do 60 μm . Okazało się, że jest to warstwa na tyle gruba, że stopiona farba pod działaniem sił napięcia powierzchniowego grupowała się w krople i przemieszczała się za wiązką laserową w wyniku przepływu Marangoniego. Gdy objętość kropli materiału stawała się dość duża, następowało oderwanie kropli od wiązki laserowej i roz-

począł się proces formowania następnej kropli. Zjawisko to powoduje nierównomierne osadzanie farby na podłożu i zwiększa chropowatość.



Rys. 5. Przykłady analizy mikrofotograficznej utrwalonych linii testowych przed umyciem próbek. Farba czarna o nazwie roboczej 62HCZ1. Dolne mikrofotografie pokazują na wycinku zmierzoną szerokość linii. P/v – iloraz mocy wiązki laserowej do prędkości skanowania [J/mm], parametr proporcjonalny do dawki energii

Na rysunku 6 zamieszczono zestaw fotografii kilku kwadratów z próbki, którą w całości przeznaczono do badania jednorodności wiązania farby do podłoża. Jeżeli pominiemy procesy przewodnictwa cieplnego, przepływy hydrodynamiczne oraz siły napięcia powierzchniowego, to w każdej kolumnie, dzięki ustalonej wartości ilorazu P/v , wynik naświetlania powinien być identyczny. Jednak z fotografii zamieszczonej na rysunku 6 wynika, że wyniki naświetlania zależą nie tylko od ilorazu P/v , ale także od bezwzględnych wartości mocy wiązki laserowej oraz prędkości skanowania.



Rys. 6. Mikroskopowe fotografie kwadratów naświetlanych na próbce czarnej farby 62HCZ1 z domieszką srebra: a) odległość naświetlania 84 mm (płaszczyzna ogniskowa); b) odległość naświetlania 90 mm (6 mm poniżej płaszczyzny ogniskowej) powiększenie $\times 50$

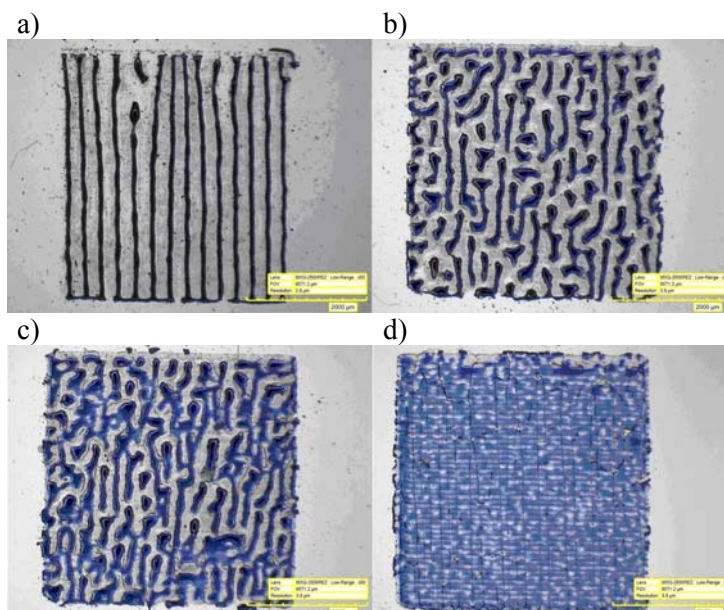
Zwiększanie prędkości skanowania przy zachowanej wartości ilorazu P/v oznacza, że dawka energii jest taka sama, jednak skracanie czasu utrzymania wysokiej temperatury musi zmieniać udział procesów przewodnictwa cieplnego, sił napięcia powierzchniowego oraz przepływów stopionych mas w przebiegu zachodzących zjawisk. Zatem różnice występujące w wynikach naświetlania każdej kolumny są spowodowane przez następujące czynniki:

- moc szczytowa wiązki laserowej (proporcjonalna do prędkości skanowania) wpływa na przebieg zjawisk;
- inna temperatura maksymalna (jest tym wyższa, im wyższa jest moc szczytowa);
- różny wkład procesów przewodnictwa cieplnego zależnych od temperatury oraz czasu jej utrzymania;
- zmienna amplituda sił napięcia powierzchniowego oraz czas ich działania w różny sposób wpływają na przebieg zjawisk;
- procesy hydrodynamiczne wnoszą zmienny wkład do strat masy farby, przepływu stopionych substancji oraz rozkładu mikropęknięć.

Na rysunku 6a zamieszczono fotografie kwadratów naświetlonych w płaszczyźnie ogniskowej. Najbardziej jednorodne pokrycie uzyskano przy prędkości 100 i 200 mm/s oraz wartościach ilorazu $P/v = 0,02$; 0,025 i 0,3. Z całej próbki przedstawionej na rysunku 6, kwadraty naświetlone w płaszczyźnie ogniskowej (zestaw w2) z prędkością 100 mm/s są najbardziej jednorodne.

Zwiększenie odległości naświetlania zmienia sposób oddziaływania promieniowania na obrabiany materiał. Farba osadza się na podłożu bardzo niejednorodnie (rys. 6b). Niejednorodność osadzania jest skutkiem omawianych wyżej sił napięcia powierzchniowego, a przede wszystkim dużej grubości warstwy proszku, która tutaj wynosiła 50 μm .

Siły napięcia powierzchniowego mogą prowadzić do ciekawych efektów wizualnych. Na rysunku 7 zamieszczono fotografie wyników naświetlania niebieskiej farby 62HN13 z odległości 6 mm poniżej ogniskowej, przy mocy 10,5 W.



Rys. 7. Mikroskopowe fotografie kwadratów naświetlanych na próbce niebieskiej farby o roboczej nazwie 62HN13:

powiększenie $\times 50$

a) prędkość skanowania 500;

b) 300; c) 200; d) 100 mm/s

Pierwszy kwadrat naświetlono, zadając $P/v = 0,02$; drugi $0,03$; trzeci $0,05$ i czwarty $0,1$ J/mm. Przy najniższej dawce energii $0,02$ farba zachowuje ciemnobłękitny kolor, ale wskutek działania sił napięcia powierzchniowego tworzy regularnie rozmieszczone PIONOWE linie, podczas gdy kierunek skanowania był POZIOMY. Ze wzrostem dawki energii farba przybiera coraz jaśniejszy kolor, nieco równomierniej pokrywa podłoże, ale jednocześnie powstaje coraz więcej mikropęknięć.

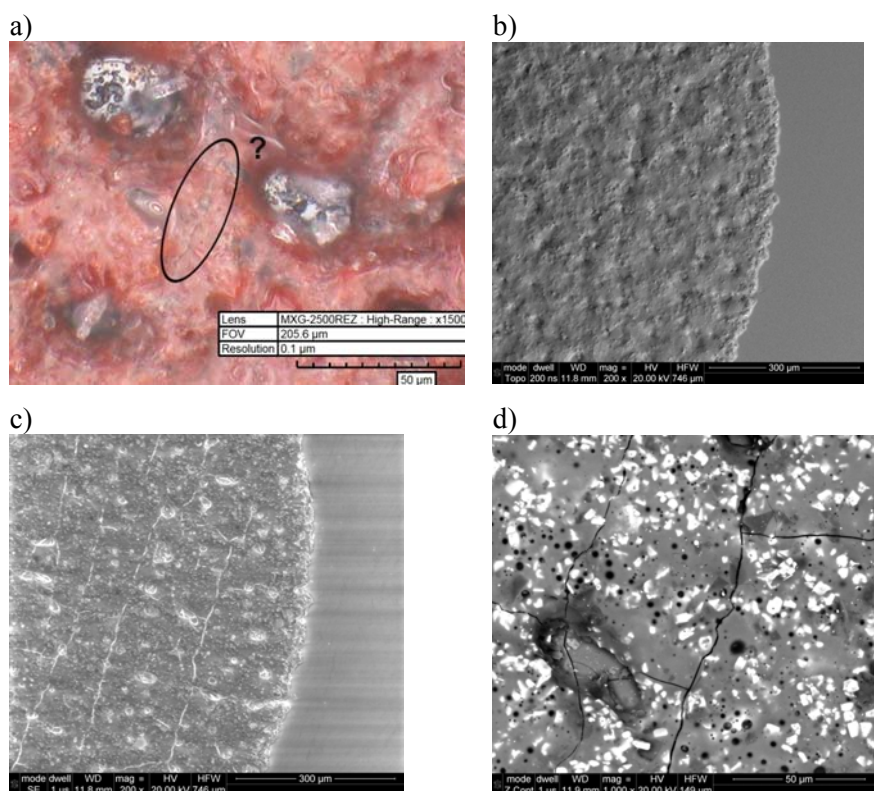
Zarówno na rysunku 6, jak i 7, występuje ta sama prawidłowość – chropowatość rośnie ze spadkiem dawki energii. Źródło tej prawidłowości może tkwić w konkurencji sił adhezji stopionej farby do podłoża oraz sił napięcia powierzchniowego. Siły adhezji powinny zmniejszać chropowatość, zaś siły napięcia powierzchniowego zwiększać. Ze wzrostem dawki energii rośnie temperatura nie tylko samej warstwy farby, ale i podłoża. Zatem temperatura podłoża musi być dostatecznie wysoka, aby siły adhezji farby do podłoża mogły skutecznie przeciwdziałać siłom napięcia powierzchniowego. Z drugiej strony, temperatura powinna być na tyle niska, aby nie powstawały naprężenia termosprężyste prowadzące do mikropęknięć. Prawidłowe rozpoznanie tych zjawisk i konkurencji między nimi ma kluczowe znaczenie dla uzyskania jednorodnego pokrycia szkła warstwą farby o małej chropowatości i bez mikropęknięć. Pomocne powinno być zautomatyzowanie aerograficznego nakładania farby ceramicznej, pozwalające uzyskać cienkie warstwy na poziomie $10-20 \mu\text{m}$ oraz zastosowanie domieszek zwiększających współczynnik absorpcji promieniowania i obniżających amplitudę sił napięcia powierzchniowego.

4. PRZYKŁADY DOKUMENTACJI WYNIKÓW BADAŃ

Doborowi optymalnych warunków dekoracji laserowej, opisanej w poprzednim rozdziale, towarzyszą zawsze badania jakościowe i ilościowe otrzymywanych testowych wzorów, w większości prowadzone metodami optycznymi i metodami inżynierii materiałowej. Badania wykonywane mikroskopem elektronowym (SEM EDS) są, w odróżnieniu od optycznych badań mikroskopowych 3D (np. rys. 3b), analizami w płaszczyźnie. Pozwalają jednak wiarygodnie rozróżnić w obrazie poszczególne składniki farb, różniące się masami atomowymi i określać ich koncentracje w określonych obszarach próbek. Odpowiednia analiza liniowa wiązką elektronów daje informację o jednorodności dekoracji poprzez dyskretną, kierunkową analizę zmian koncentracji składników farb w powiązaniu z mapami topograficznymi powierzchni. Możliwe jest też tworzenie obrazowych, barwnych map rozkładu pierwiastków na powierzchni utrwalonej dekoracji. W rezultacie, niejednokrotnie pozwala to na wykrycie niewidocznych gołym okiem lub w powiększeniu w świetle widzialnym defektów powierzchni, takich jak mikropęknięcia farby i podłoża albo ubytki utrwalonej farby spowodowane nierównomiernym jej rozplywem przy stapianiu.

Mikropęknięcia powierzchni, które nie są widoczne gołym okiem bezpośrednio po wykonaniu procesu spajania farby ceramicznej, świadczą o nieoptymalnym doborze parametrów procesu lub materiałów. W odniesieniu do użytkowych wyrobów ceramicznych, powodują gromadzenie się brudu, bakterii oraz obniżoną odporność w typowych testach zapisanych w odpowiednich normach [19]. Defekty te, słabo widoczne w świetle widzialnym mikroskopu optycznego i nieco lepiej na fotografiach w modzie

rejestracji SE (scattered electrons) mikroskopu elektronowego, stają się bardzo wyraźne przy rejestracji widma z dyspersją elektronów w modzie Z contrast. Ilustrują to przykładowe mikrofotografie powierzchni utrwalonej czerwonej farby o roboczym symbolu 6FS1712R, przedstawione na rysunku 8, wykonywane optycznym mikroskopem cyfrowym 3D KH8700 oraz elektronowym mikroskopem skaningowym Philips XL-30/LaB6 z sondą EDS.

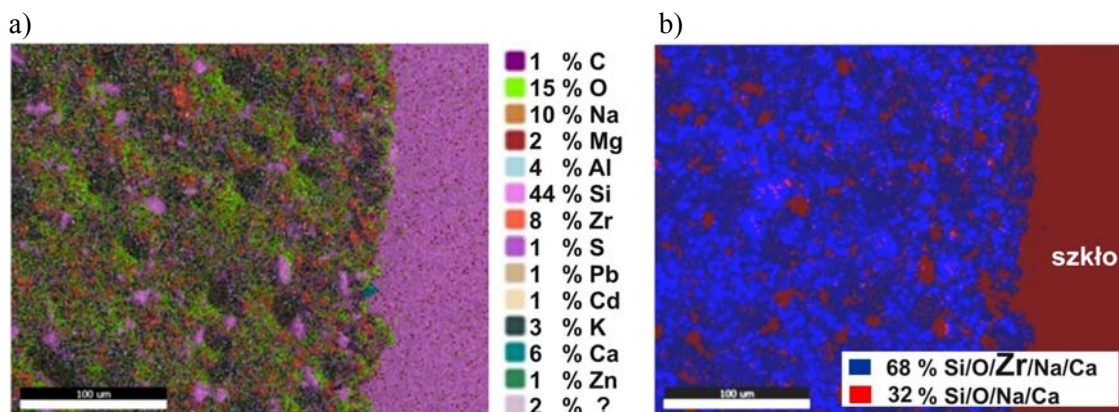


Rys. 8. Mikrofotografie powierzchni czerwonej farby 6FS1712R:

- a) mikroskop optyczny, znak zapytania (?) pokazuje przypuszczalny obszar pęknięcia przykryty stopioną masą barwnika; b) mikroskop elektronowy, zdjęcie topograficzne nie wykazujące pęknięć; c) mikroskop elektronowy, zdjęcie w modzie SE pokazujące siatkę pęknięć; d) mikroskop elektronowy, zdjęcie w modzie Zcont (x1000)

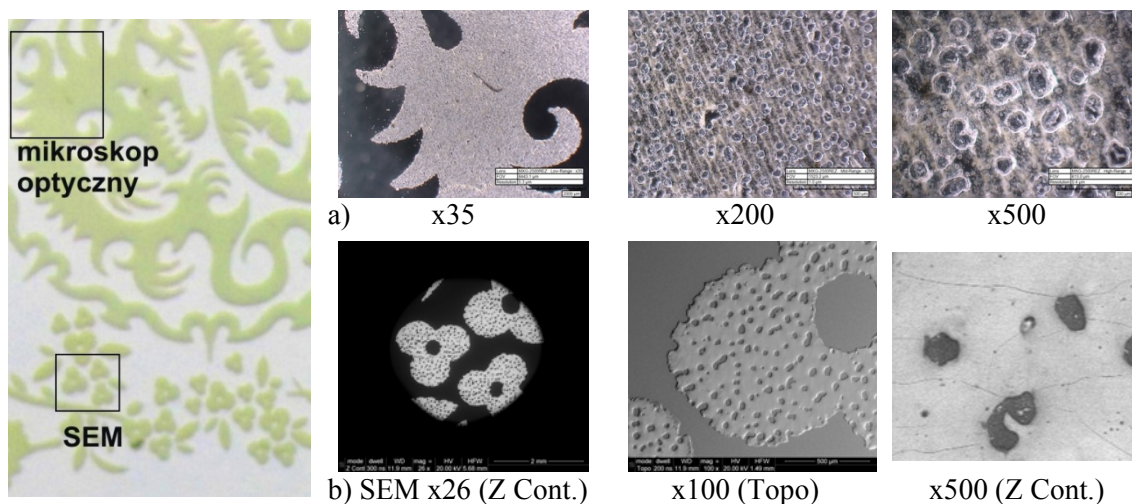
Mapy powierzchniowego rozkładu wszystkich pierwiastków obecnych w widmie EDS sondy mikroskopu elektronowego mogą być trudne do analizy (rys. 9a), ale, zastąpione przez odpowiednie obrazy grup pierwiastków, dają natychmiastową informację np. o obecności ubytków w analizowanym obszarze utrwalonego laserowo wzoru i nierównomiernym rozkładzie ziaren pigmentu. Pokazuje to rysunek 9b, na którym zgrupowano w jednej barwie pierwiastki charakterystyczne dla podłoża szklanego, a w drugiej dodano do nich cyrkon, wchodzący w skład pigmentu czerwonej farby ceramicznej 6FS1712R.

Przykład łączenia analizy wyników obu wyżej wymienionych metod pokazuje rysunek 10, dokumentujący badania efektów utrwalania na podłożu szklanym żółtej farby o roboczej nazwie 62HJ20.



Rys. 9. Mapy EDS rozkładu powierzchniowego pierwiastków w utrwalonym laserowo obszarze czerwonej farby 6FS1712R, zarejestrowane mikroskopem elektronowym:

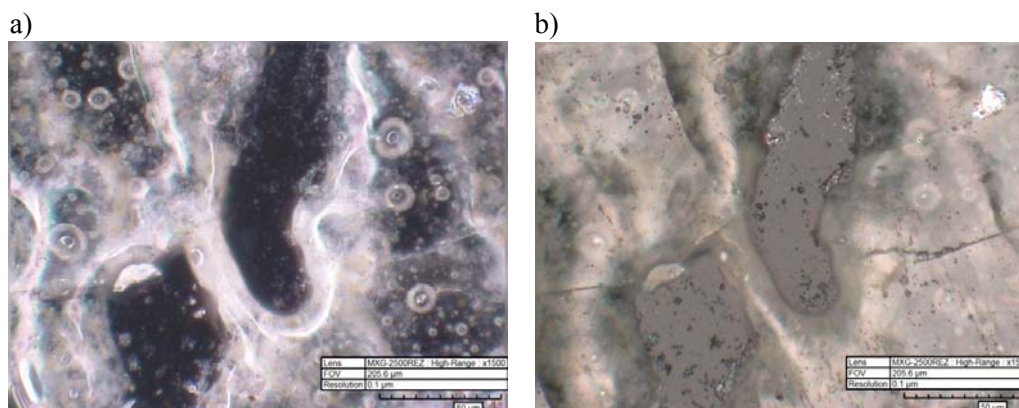
a) wszystkie obecne w widmie EDS pierwiastki, znak zapytania (?) wskazuje niepewną identyfikację (nakładanie widm); b) zobrazowanie mapy z a) w ujęciu grup pierwiastków: kolor czerwony charakteryzuje podłoże, a kolor ciemnoniebieski – dodanie cyrkonu obecnego w składzie pigmentu farby



Rys. 10. Mikrofotografie powierzchni farby 62HJ20:

a) obrazy z mikroskopu optycznego; b) obrazy z mikroskopu elektronowego

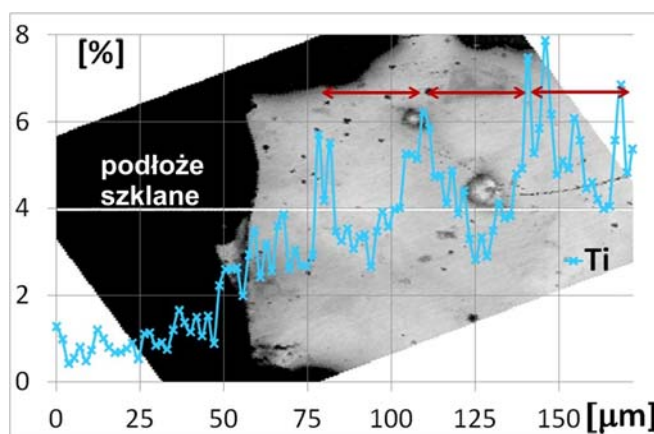
Na podstawie kompletu zdjęć SEM i z mikroskopu optycznego można stwierdzić występowanie pęknięć oraz dużej ilości ubytków o wymiarach do 100 µm w utrwalonej powierzchni obrazu (rys. 10). Przedstawione na rysunku 10a mikrofotografie optyczne pokazują również dużą ilość owalnych zmian powierzchniowych, których nie można zidentyfikować na zdjęciach SEM. Dopiero wykorzystanie dużych powiększeń oraz oświetlenia punkowego z bardzo precyzyjnym skanowaniem głębi ostrości (skok 0,5 µm) w kolejnych mikrofotografiach pozwala na wykrycie, obok ewidentnych ubytków, również obszarów głębokich przetopień do podłoża szklanego, następnie przykrytych napływającą masą zeszlonej farby. Pokazuje to rysunek 11.



Rys. 11. Mikrofotografie x1500 powierzchni farby 62HJ20, uzyskane przy skoku głębokości obrazu 0,5 μm cyfrowego mikroskopu KH8700 Hirox:
a) oświetlenie mieszane; b) oświetlenie punktowe (topograficzne)

Na rysunku 10a zaobserwować można liniową strukturę wypełnienia dekoracji. Ze względu na duży współczynnik odbicia promieniowania oświetlającego pole widzenia mikroskopu, przy rejestracji w tym przypadku wykorzystywano mieszane oświetlenie kołowo-punktowe, które nie oddaje naturalnej, żółtej barwy dekoracji. Widoczne jednak jaśniejsze brzegi linii świadczą o wyższej koncentracji pigmentu. Odstęp między tymi brzegami oszacowano na około 40 μm . Przy używanej w eksperymencie wartości odstepu skanowania liniowego 80 μm świadczy to o blisko dwukrotnie większej średnicy wiązki laserowej ($\sim 160 \mu\text{m}$). Potwierdza to liniowy wykres widma EDS koncentracji tytanu (rys. 12), który jest jednym z pierwiastków występujących w pigmentcie farby 62HJ20. Obraz na rysunku 12 powstał przez precyzyjne nałożenie zarejestrowanego widma EDS Ti na mikrofotografię SEM z zaznaczoną białą linią wskazującą miejsce pomiaru liniowego widma.

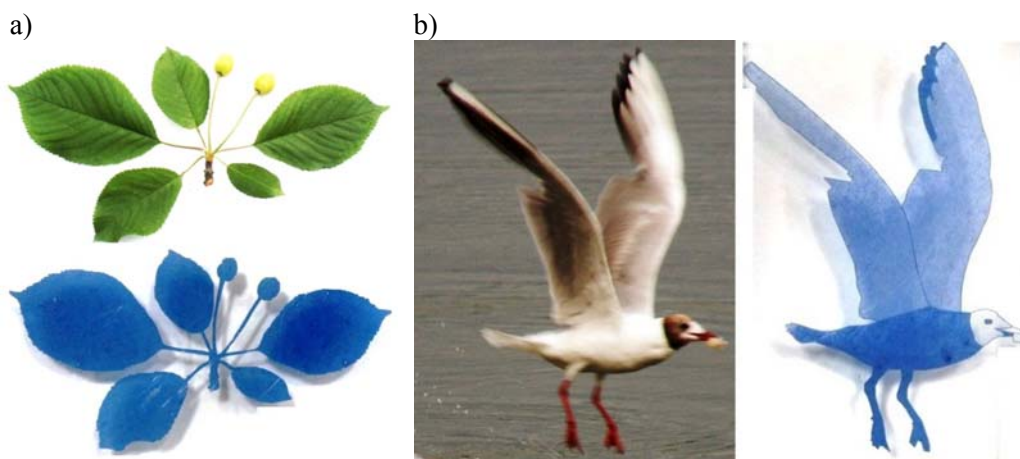
Na rysunku 12 wyraźnie wyróżniają się trzy grupy pików koncentracji, oddalone od siebie o przybliżony, podobny skok, wskazany przez czerwone strzałki, odpowiadający skokowi struktury liniowej opisaną przy analizie mikrofotografii na rysunku 10a, oczywiście z uwzględnieniem poprawki na nieznaną kąt nachylenia linii skanowania do linii pomiaru na zdjęciu SEM. Dodać należy, że piki Ti nie są związane z żadną strukturą, która wyróżniałaby się na tworzącym tło zdjęciu SEM (Z Cont.), które, w odróżnieniu od zdjęć w świetle widzialnym, w tym przypadku pokazuje wyjątkowo gładki rozkład powierzchniowy utrwalonej farby.



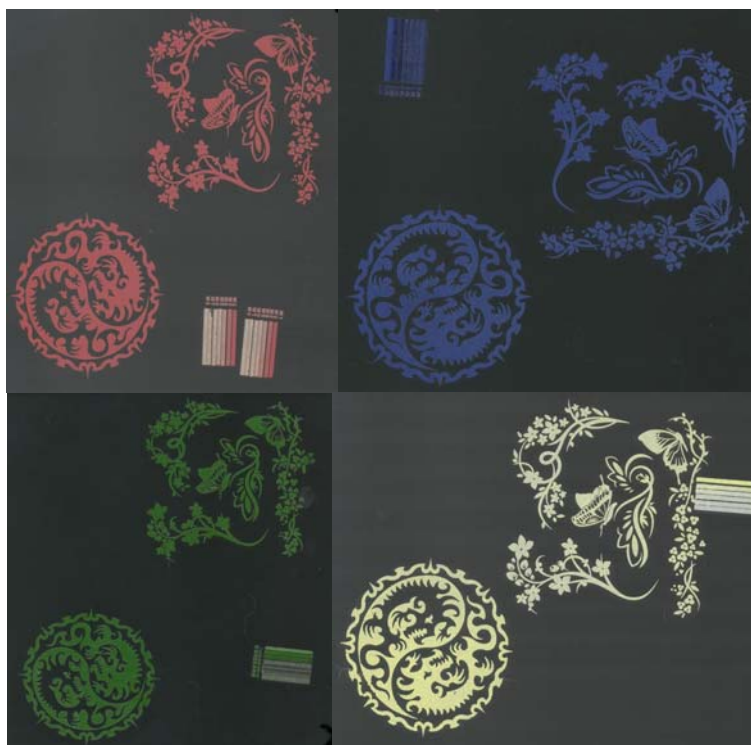
Rys. 12. Rozkład liniowy tytanu, który reprezentuje składniki pigmentu farby 62HJ20

5. PRZYKŁADY UZYSKANYCH WYNIKÓW

W rozdziale 3 zaprezentowano skrótowy opis zjawisk wpływających na jakość warstw farby utrwalanych na podłożu szklanym. Choć podkreślone zostały pewne cechy negatywne, to jednak już uzyskane doświadczenie umożliwiło opracowanie wstępnej technologii ozdabiania szkła metodą stapiania laserowego. Na rysunku 13 zaprezentowano przykład przetwarzania fotografii na wzory naświetlane na szkło przy wykorzystaniu niebieskiej farby ceramicznej.



Rys. 13. Fotografie po przetworzeniu na obiekty wektorowe i wypaleniu:
a) liść czereśni; b) lecąca mewa



Rys. 14. Przykłady laserowego zdobienia szkła wykonane w ICiMB: przezroczyste tło podłoża szklanego zastąpiono tłem czarnym (szarym) ze względu na odbicia i cienie

Na rysunku 14 pokazano przykłady zdobienia wykonane metodą stapiania różnych środków barwnych za pomocą lasera impulsowego IPG GLPM10 o mocy 10 W, pracującego na długości fali 532 nm, generującego impulsy o czasie trwania 1 ns z częstotliwością 625 kHz. Zastosowanie tego lasera umożliwiło m.in. utrwalanie żółtej farby, która nie poddawała się obróbce promieniowaniem podczerwonego lasera ciągłego działania, pracującego na długości fali 1090 nm.

5. PODSUMOWANIE

Analizowano metodykę i efekty laserowego utrwalania warstw środków barwnych na typowych podłożach szklanych. Stosowano pompowany diodowo-iterbowy laser działania ciągłego na długości fali 1064 nm oraz impulsowy laser pracujący na długości fali 532 nm, generujący impulsy o czasie trwania 1 ns z częstotliwością 625 kHz. Opracowana została wstępna technologia, pozwalająca przy wykorzystaniu skanera galwanometrycznego wytwarzać na ozdabianych przedmiotach dowolne obiekty wektorowe i rastrowe.

Prezentowane w artykule wyniki prac obejmują dość wąski, reprezentatywny wycinek całości prac, prowadzonych w 2013 r. nad laserową metodą trwałej i odpornej na ścieranie oraz temperaturę dekoracji wyrobów szklanych. Pozwalają one na sformułowanie następujących, najważniejszych wniosków i planów dotyczących dalszych prac:

- stwierdzono duży wpływ sposobu nakładania sproszkowanej farby na wynik obróbki laserowej. Napyłona aerograficznie warstwa musi być cienka i bardzo równomierna, aby farba utrwalona laserem była gładka i jednorodna. Podjęto w tym celu działania zmierzające do automatyzacji procesu nakładania aerograficznego roztworu proszku farby w celu poprawy jakości wypalanych warstw. Z drugiej strony, planowane jest również opracowanie specjalnych dodatków do farb, zwiększających absorpcję promieniowania laserowego, zapobiegających agregacji proszków oraz zwiększających siłę adhezji do podłoża;
- dla zwiększenia jednorodności i gładkości wypalanych warstw korzystne jest naświetlanie w niewielkiej odległości poza płaszczyznę ogniskową, gdy wiązka laserowa nieco zwiększa swoją średnicę;
- intensywność barwy powierzchni odpowiadającej barwie pigmentu zależy od rodzaju wypełnienia, które może być przykładowo liniowe, kropkowe lub krzyżowe i wykonane z różnym odstępem skanowania;
- zmodyfikowanie składu farby przez powierzchniowe i wgłębne wprowadzenie roztworu wodnego nanosrebra. Poprawiło to jakość utrwalonej powierzchni. Wprowadzenie do składu tlenku bizmutu (wynik nieujęty w niniejszym artykule) nie poprawiło jakości otrzymywanej dekoracji, a wręcz pogorszyło ich wiązanie się z podłożem;
- przy maksymalnie unormowanych warunkach geometrycznych procesu, dla wszystkich porównywanych rodzajów środków barwnych, lepsze wyniki utrwalania laserowego uzyskano przy użyciu lasera pracującego w zielonym zakresie widma na długości fali 532 nm, niż lasera pracującego w bliskiej podczerwieni (1090 nm). Dotyczy to przede wszystkim:

- gładkości powierzchni, średnio dwukrotnie mniej chropowatej;
- mniejszej, optymalnej wartości dawki energii, co wynika z lepszej absorpcji promieniowania.

Podziękowania

Praca została wykonana w ramach projektu finansowanego przez NCBR w ramach Programu Badań Stosowanych, umowa nr PBS1/A5/11/2012.

Artykuł został przedstawiony na konferencji POOMT 2014 w Baranowie Sandomierskim w dniach 28-30 maja 2014 r., dofinansowanej przez Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego.

LITERATURA

1. Sintec Optronics Pte Ltd, Laser marking technologies: www.sintecoptronics.com/ref/LaserMarking.PDF. Dostęp sprawdzono 25.03.2014 r.
2. Ready J.F.: *LIA_handbook_of_laser_materials_processing*, Laser Institute of America, Magnolia Publishing Inc., 2001.
3. Dubey A.K., Yadava V.: Laser beam machining – a review, *International Journal of Machine Tools & Manufacture*, 48, 609-628, 2008.
4. Garbacz H. et al.: Optimized laser cleaning of metal artworks-evaluation of determinants, *Physics Procedia*, 5 (1), 457-466, 2010.
5. Akhter R., Li L., Edwards R.E., Gale A.W.: Rapid laser surface enameling by powder feeding technique. *Applied Surface Science*, 208-209, 453-457, 2003.
6. Klocke F., Derichs C., Ader C., Demmer A.: Investigations on laser sintering of ceramic slurries, *Prod. Eng. Res. Devel.* 1, 279-284, 2007.
7. Restrepo J.W. et al.: Influence of preheating and hematite content of clay brick pavers on the characteristics of lines marked with a Nd:YAG laser, *Applied Surface Science*, 253, 2272-2277, 2006.
8. Fernández-Pradas J.M. et al.: Laser printing of enamels on tiles, *Applied Surface Science* 253, 7733-7737, 2007.
9. Pascual A. et al.: Ceramic tile decoration by laser technology, QUALICER 2004, <http://www.qualicer.org/recopilatorio/ponencias/pdf/0413011e.pdf>. Dostęp sprawdzono 24.03.2014 r.
10. Moreno A. et al.: Innovations and New Trends in Ceramic Tile Decoration, *Advances in Science and Technology*, 68, 165, 2010.
11. Hory A., Gaillard J.M.: Method and device for marking objects with sintered mineral powders, Patent Application US 2003/0012891 A1.
12. Chmielewska D., Marczak J., Sarzyński A., Strzelec M.: Laserowe nanoszenie znaków barwnych na podłoża ceramiczne, *Inżynieria Materiałowa*, 32, 368-371, 2011.
13. Chmielewska D., Gebel R., Marczak J., Olszyna A., Sarzyński A., Strzelec M., Synowiec B.: Metodyka badań w inżynierii procesowej laserowej dekoracji porcelany: Część I – Badania profilometryczne, *Inżynieria Materiałowa*, 32, 826-834, 2011.
14. Chmielewska D., Synowiec B., Olszyna A., Marczak J., Sarzyński A., Strzelec M.: Migration of elements in colour layers deposited on a ceramic substrate under the influence of laser treatment, *Physics Procedia*, 5/1, 407-415, 2010.

15. Chmielewska D., Gebel R., Szamałek K., Strzelec M., Marczak J.: Application of laser radiation in decoration and marking of ceramic products, Proceedings of SPIE, 8703, 87030I, 2013.
16. Sarzyński A. et al.: Laserowe nanoszenie mineralnych warstw barwnych na podłoża ceramiczne, Prace Instytutu Elektrotechniki, 256, 319-338, 2012.
17. Józwicki R.: Technika laserowa i jej zastosowania, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa, 2009.
18. Sarzyński A.: Pomiary charakterystyk wiązek laserowych stosowanych do obróbki materiałów, Prace Instytutu Elektrotechniki, 256, 251-267, 2012.
19. Norma PN-EN ISO 10545-11:1998P, Płytki i płyty ceramiczne – Oznaczanie odporności na pęknięcia włoskowate płytek szklawionych.

Rękopis dostarczono dnia 15.04.2014 r.

FUSING OF COLOUR LAYERS ON GLASS SUBSTRATES USING LASER RADIATION

Antoni SARZYŃSKI, Danuta CHMIELEWSKA, Jan MARCZAK
Andrzej OLSZYNA, Marek STRZELEC, Roman GEBEL

ABSTRACT *A work on application of a laser cladding method to decoration of ceramic products was undertaken in the Institute of Ceramics and Building Materials in cooperation with the Institute of Optoelectronic MUT. The method utilizes application of the powdered colour material on the product surface, and its following fusing and solidification using the laser beam. A modern technique allows the computer control of a laser treatment process as well as creation of free-form decoration templates on the product surface. The paper presents the description and influence of main process physical phenomena on the fusing of colourants with substrates. Examples of decorations are also shown.*

Keywords: *laser processing, laser cladding, ceramic paint, mineral pigment, ceramics*

Dr inż. Antoni SARZYŃSKI ukończył studia na kierunku fizyki technicznej Wojskowej Akademii Technicznej w roku 1973. W roku 1992 obronił doktorat na Wydziale Fizyki Politechniki Warszawskiej. Pracuje w Instytucie Optoelektroniki WAT. Jest autorem lub współautorem kilkadziesiąt publikacji naukowych z dziedziny fizyki plazmy i laserowej syntezy termojądrowej, układów laserowych dużej mocy, fizyki wybuchu, interferometrii laserowej, spektrometrii oraz oddziaływania promieniowania laserowego z materią. Obecnie zajmuje się laserową obróbką materiałów.



Dr inż. Danuta CHMIELEWSKA jest z wykształcenia chemikiem i specjalizuje się w technologii produkcji materiałów barwnych dla przemysłu ceramicznego i szklarskiego. Jest kierownikiem Zakładu Środków Zdobniczych ICiMB. Dysponuje dużym doświadczeniem i wiedzą w zakresie właściwości fizykochemicznych i technologii wytwarzania ceramicznych środków barwnych. Jest współautorką wielu opatentowanych technologii i wdrożeń w tym zakresie. Jej zespół otrzymał wiele wyróżnień, nagród i medali na wystawach międzynarodowych i krajowych.



Dr hab. inż. Jan MARCZAK, prof. WAT – ukończył studia na kierunku fizyki technicznej Wojskowej Akademii Technicznej w roku 1973. Stopień doktora habilitowanego otrzymał w dziedzinie inżynierii powierzchni. Specjalizuje się w technice laserowej i jej zastosowaniach w mikrotechnologii oraz ochronie i konserwacji dziedzictwa kultury. Kieruje Laboratorium Zastosowań Laserów w Instytucie Optoelektroniki WAT. Zajmuje się oddziaływaniem silnego promieniowania laserowego z materiałami w zastosowaniach inżynierii materiałowej oraz technologią utwardzania powierzchni materiałów (metale, ceramiki) metodą fali uderzeniowej wytwarzanej przez impuls laserowy.

Prof. dr hab. inż. Andrzej OLSZYNA jest profesorem zwyczajnym od 2010 r. w dziedzinie inżynierii materiałowej. Specjalizuje się w technologii materiałów ceramicznych. Dysponuje szerokim doświadczeniem w koordynacji i realizacji dużych projektów badawczo-wdrożeniowych. Jest autorem lub współautorem wielu patentów, wzorów użytkowych i publikacji naukowych o zasięgu międzynarodowym. Jest laureatem trzech nagród MNiSW za prace naukowe.



Dr inż. Marek STRZELEC jest z wykształcenia elektronikiem ze specjalizacją elektronika kwantowa. Największe doświadczenie posiada w zakresie diagnostyki i analizy efektów oddziaływania promieniowania laserowego z materiałami. Reprezentuje Polskę w Europejskiej Sieci Zastosowań Laserów EULASNET. Wśród osiągnięć aplikacyjnych wymienić należy udział w opracowaniach, wdrożeniach i projektach dotyczących zastosowania techniki laserowej w konserwacji dzieł sztuki i w inżynierii materiałowej, włącznie z koordynacją prac na szczeblu międzynarodowym.

Mgr inż. Roman GEBEL ukończył studia na Wydziale Chemicznym Politechniki Warszawskiej na kierunku Technologia Chemiczna w roku 1995. Pracuje w Zakładzie Środków Zdobniczych Instytutu Ceramiki i Materiałów Budowlanych. Zajmuje się m.in. opracowywaniem technologii pigmentów ceramicznych do barwienia szkliv, emalii i mas gresowych. Pełni także funkcję Technologa i Specjalisty ds. Badań i Kontroli Jakości.

