

Antoni SARZYŃSKI  
Danuta CHMIELEWSKA  
Jan MARCZAK  
Andrzej OLSZYNA  
Marek STRZELEC  
Krzysztof SZAMAŁEK

## AKTYWACJA PIGMENTÓW CERAMICZNYCH ZA POMOCĄ PROMIENIOWANIA LASEROWEGO

**STRESZCZENIE** Część pigmentów ceramicznych po naświetleniu promieniowaniem laserowym trwale zmienia barwę (aktywacja pigmentu). W pracy przedstawiono wyniki laserowej aktywacji pigmentów ceramicznych stosowanych w Instytucie Ceramiki i Materiałów Budowlanych do barwienia wyrobów. Zamieszczono przykłady obróbki pigmentów za pomocą promieniowania laserowego o różnych charakterystykach. Stosowano lasery ciągłego działania oraz lasery impulsowe. Opisano przykłady niepożądanego grawerowania, kiedy promieniowanie laserowe usuwa cienką warstwę obrabianego materiału oraz przykłady aktywacji, kiedy materiał po naświetleniu przez promieniowanie trwale zmienia barwę, ale jednocześnie jego powierzchnia nie ulega uszkodzeniu, pozostaje gładka i błyszcząca.

**Słowa kluczowe:** obróbka laserowa, pigmenty ceramiczne, zdobienie laserowe, laserowa aktywacja pigmentów ceramicznych

---

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

e-mail: asarzyński@wat.edu.pl, jmarczak@wat.edu.pl, mstrzelec@wat.edu.pl

Instytut Optoelektroniki, Wojskowa Akademia Techniczna

**dr inż. Danuta CHMIELEWSKA, prof. dr hab. inż. Andrzej OLSZYNA**  
**prof. dr hab. Krzysztof SZAMAŁEK**

e-mail: d.chmielewska@icimb.pl, a.olszyna@meil.pw.edu.pl, k.szamalek@icimb.pl

Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych

## 1. WSTĘP

---

Promieniowanie laserowe od drugiej połowy XX wieku jest stosowane do obróbki materiałów. Istnieje opinia, że promieniowanie laserowe, gdy już zostało wynalezione, MUSIAŁO być zastosowane w inżynierii materiałowej. Promieniowanie nie powoduje żadnych zanieczyszczeń obrabianego materiału. Energia promieniowania może być dostarczona w dokładnie określonej dozie do wybranego obszaru, bez konieczności podgrzewania całej próbki ani maskowania otoczenia. Jedną z najczęściej stosowanych metod jest powierzchniowa obróbka cieplna, kiedy promieniowanie laserowe tylko podgrzewa lub przetapia ciekłą warstwę na powierzchni obrabianego detalu, inicjując w ten sposób przemiany fazowe i/lub chemiczne. Za pomocą promieniowania laserowego można grawerować materiały, wiercić w nich otwory, platerować lub dokonywać zmiany barwy powierzchni.

W Instytucie Ceramiki i Materiałów Budowlanych, we współpracy z Instytutem Optoelektroniki Wojskowej Akademii Technicznej, od kilku lat prowadzone są prace nad możliwościami zastosowania laserowej obróbki materiałów ceramicznych. Wykonywane prace obejmują znakowanie oraz zdobienie metodą laserowego nanoszenia ceramicznych warstw barwnych na podłoża ceramiczne. Ostatnio podjęto prace nad laserową aktywacją pigmentów ceramicznych.

Pewne materiały po naświetleniu przez promieniowanie laserowe trwale zmieniają barwę wskutek różnych procesów chemicznych lub fizycznych, a jednocześnie ich powierzchnia nie ulega uszkodzeniu, pozostaje gładka i błyszcząca. Zjawisko zmiany barwy po naświetleniu przez promieniowanie laserowe, bez względu na jego mechanizm, w niniejszym artykule będzie nosiło nazwę aktywacji. Zastrzeżenie to jest konieczne, gdyż nazwę „aktywacja” nadaje się różnym rodzajom obróbki laserowej, np. przygotowaniu powierzchni plastiku do metalizacji. Przez określenie „aktywacja” w niniejszym artykule omawiany jest taki rodzaj obróbki laserowej, w wyniku którego materiał na powierzchni obrabianej próbki trwale zmienia barwę, a jednocześnie jego powierzchnia nie ulega ablacji, pozostaje gładka i błyszcząca.

W materiałach optycznych po naświetleniu przez promieniowanie laserowe o mocy poniżej progu ablacji mogą zachodzić różne przemiany fotochemiczne, jak zrywanie wiązań chemicznych, kreacja lub anihilacja defektów sieci krystalicznej lub centrów barwnych. Znanych jest kilka teorii próbujących wyjaśnić zjawisko zmiany barwy. Wśród nich wymienia się zjawiska

fotchemiczne, kiedy w wyniku naświetlania zachodzą reakcje chemiczne, np. utlenianie lub rozkład związków, kreacja lub anihilacja centrów barwnych. Kolejną przyczyną zmiany barwy mogą być trwałe naprężenia termosprężyste powstające w wyniku naświetlania. Promieniowanie laserowe, nagrzewając lokalnie próbkę, może inicjować przemiany fazowe, powodujące wzrost gęstości materiału i związaną z nim zmianę współczynnika załamania i zmianę barwy.

Zjawisko zmiany barwy materiałów w wyniku obróbki laserowej jest znane od dawna. Obserwowano je np. przy obróbce stopów lub tlenków tytanu [1]. W przypadku tlenków tytanu, zmiany barwy były skutkiem przemian fazowych anatazu do rutylu oraz częściowej redukcji tytanu [1]. Naświetlanie metalicznego tytanu impulsowym promieniowaniem lasera Nd:YAG w powietrzu i związane z tym powstawanie różnych tlenków, jak:  $Ti_2O$ ,  $TiO$ ,  $Ti_2O_3$  i  $TiO_2$ , pozwala uzyskać całą gamę kolorów: srebrny, złoty, brązowy, purpurowy, niebieski, szaro-niebieski i szary [2]. Inicjowane przez promieniowanie laserowe utlenianie składników stali różnych gatunków i związane z tym zmiany barwy są stosowane na skalę przemysłową do identyfikacji wyrobów. Poprzez staranne kontrolowanie warunków obróbki można wytwarzać warstwy tlenków o różnej grubości. Interferencja i absorpcja światła białego zachodząca na warstwie tlenków pozwala uzyskać barwy od czarnej i czerwonej, poprzez żółtą i zieloną, aż do fioletowej [3]. W przypadku polimerów, zmiany barwy mogą być skutkiem następujących zjawisk: poczernienie jako skutek rozkładu związków organicznych i wydzielania węgla, wybielenie jako skutek spienienia. Reakcje chemiczne barwników zawartych w polimerze pozwalają uzyskać dowolne kolory [4]. Kolejnym przykładem mogą być polskie dowody osobiste, w których fotografie i napisy są wytwarzane metodą aktywacji laserowej. W zależności od natężenia, promieniowanie w różnym stopniu zaczernia plastik specjalnie przystosowany do barwienia wiązką laserową. W przypadku polimerów, powszechną praktyką jest dodawanie do nich specjalnych dodatków, zmieniających barwę po naświetleniu przez promieniowanie laserowe [4]. W szklach zawierających jako główne składniki tlenki ołowiu lub tlenki kadmu, obserwowano powstawanie centrów barwnych w wyniku dwufotonowej absorpcji promieniowania [5]. Efekty zmiany barwy (żółknięcie) obserwowano także podczas laserowego czyszczenia rzeźb. Jako jedną z przyczyn żółknięcia wymienia się w tym przypadku termicznie inicjowane chemiczne przemiany związków żelaza, np. redukcja hematytu do ferrytu [6].

Warto także wspomnieć o roli metalicznych nanocząstek Ag, Au i Cu w barwieniu szkła i ceramiki [7, 8]. Już w starożytnym Rzymie wykorzystywano nanocząstki do zdobienia szkła i ceramiki. Obecnie, po zbadaniu mechanizmów fizycznych odpowiedzialnych za efekty barwne nanocząstek, możliwości zdobienia wyrobów użytkowych znacznie się rozszerzyły. Prowadzone są intensywne prace zmierzające do wdrożenia na skalę przemysłową specjalnych

pigmentów, zawierających nanocząstki, nadających się do komputerowego zdobienia ceramiki metodą druku atramentowego [7]. W jednej z metod do osnowy szklanej wprowadzane są prekursory nanocząstek. Naświetlenie przez promieniowanie laserowe powoduje wytworzenie nanocząstek w osnowie szklanej i aktywację związanych z nimi efektów barwnych [7]. Rola nanocząstek w wytwarzaniu efektów barwnych nie jest jeszcze całkowicie wyjaśniona [8].

W niniejszym artykule opisano wyniki prac dotyczących laserowej aktywacji różnych pigmentów ceramicznych stosowanych w ICiMB do produkcji środków zdobniczych. Z powodu trwającego procesu patentowania technologii, nie będzie ujawniany skład stosowanych przez nas materiałów ani procesy fizyczne odpowiadające za zmiany barwy. Zamieszczone zostaną tylko przykładowe informacje wybrane z publikacji naukowych.

## 2. MATERIAŁY ULEGAJĄCE AKTYWACJI LASEROWEJ

---

W niniejszym rozdziale zamieszczono wybrane informacje z literatury naukowej, dotyczące materiałów zmieniających barwę po naświetleniu przez promieniowanie laserowe, czyli materiałów ulegających aktywacji.

Doniesienia literaturowe dotyczące aktywacji laserowej są bardzo nieliczne. Zjawisko jest znane od lat, a mimo to głównym źródłem informacji pozostają opisy zastrzeżeń patentowych i krótkie wzmianki w przeglądowych artykułach o znakowaniu laserowym. Z dużej liczby opisów patentowych wybrano tylko trzy przykładowe, pochodzące z lat 1988 [9], 1996 [10] oraz 2010 [11].

W opisie patentowym [9] wymieniane są różne związki ulegające aktywacji. Preferowanymi pigmentami są żółcień cyrkonowo-wanadowa, żółcień praeodymowa, brązowe pigmenty tlenku żelaza, takie jak spinele cynkowo-żelazowo-chromowe, oraz róż cyrkonowo-żelazowy, dwutlenek tytanu, tytaniany, siarczki kadmu i siarczko-selenki kadmu oraz pigmenty inkluzyjne zawierające te związki. Szczególnie preferowany jest róż żelazowy. Materiał może zawierać dodatki czułe na promieniowanie, np. w ilości od 0.01 do 30% wagowo, z preferencją 0.1 do 20%, a najlepiej od 1 do 10% wagowo. W zależności od przeznaczenia, do materiałów znakowanych mogą być dodane dalsze domieszki, np. topniki szklane, barwne lub bezbarwne połyksi i środki rozcieńczające.

W opisie patentowym [10] opisano m.in. metodę wytwarzania obrazów na powierzchni szkliva. Szklivo przeznaczone do aktywacji powinno składać się głównie z tlenku cyrkonu i domieszki wybranej z grupy tlenków pierwiastków

ziem rzadkich, takich jak tlenek ceru i tlenki wapnia, magnezu, itru i skandu, gdzie szkliwo posiada stosunek molowy domieszki do tlenku cyrkonu od około 0.5:99.5 do około 25:75, w zależności od rodzaju domieszki. Dla domieszki itrowej, preferowany stosunek molowy itru do cyrkonu zawiera się od 0.5:99.5 do około 5:95. Jedną z zalet opisywanego wynalazku jest to, że wytworzony obraz może być później wymazany metodą utleniania cieplnego.

W opisie patentowym [11] składnikiem znakującym przy pomocy lasera Nd:YAG jest prażony (kalcynowany) proszek mieszaniny tlenków cyny i antymonu. Proszek absorbuje energię lasera i przekształca w ciepło, które zwęglając otaczający materiał, powodując powstanie ciemnych lub czarnych znaków, kontrastowych względem koloru otoczenia. Ze względu na wymiary i efektywność proszku, jego kolor nie zaburza w sposób istotny koloru materiału, w którego skład wchodzi. Nie powoduje także nadmiernego puchnięcia materiału.

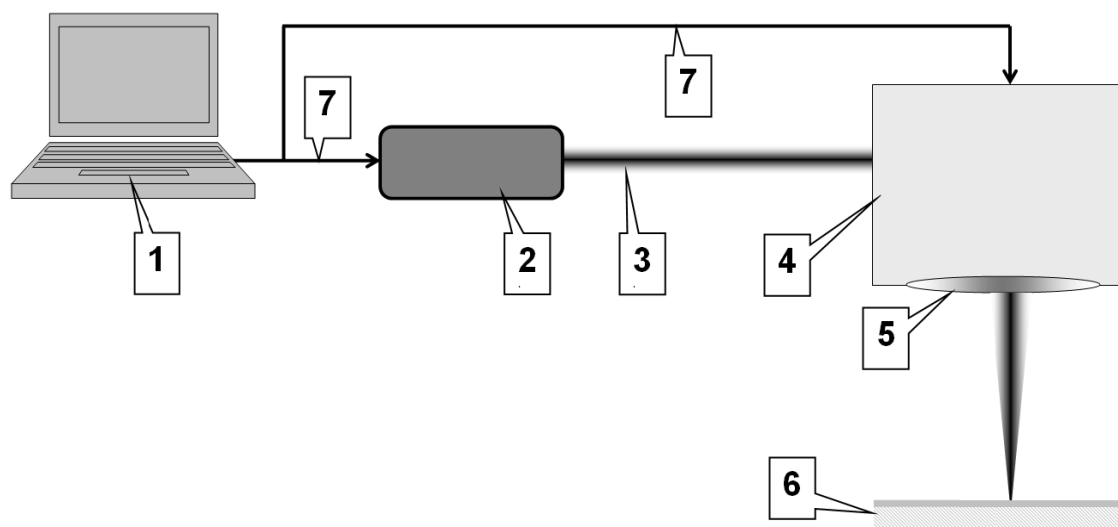
Analiza fizycznych oddziaływań między pigmentami, substancjami zmętniającymi i szklivami, tworzy fundamenty dla zrozumienia optycznego zachowania się szkliv ceramicznych [12]. W szczególności, zasadnicze znaczenie dla określenia optycznych właściwości szkliv bezpośrednio zmieniających kolor wyrobu, ma rozkład wymiarów ziaren pigmentu i zmętniacza. W pracy [12] oceniano wpływ rozkładu ziarnowego zmętniacza cyrkonowego ( $ZrSiO_4$ ) i żółtego pigmentu cyrkonowo-prazeodymowego ( $(Zr,Pr)SiO_4$ ) na kolor wytwarzanego mętnego szkliva. Szkliva przygotowano przez dodanie zmętniacza cyrkonowego (trzy rodzaje proszku różniące się wymiarami ziaren) i żółtego pigmentu Pr-Zr (przed i po mikronizacji) do handlowej fryty. Kolor szkliv mierzono przy pomocy spektrofotometru, a na bazie modelu Kubelki-Munka wyjaśniono absorpcyjne i rozpraszające właściwości otrzymanych szkliv. Wymiar ziarna zmętniacza ma zasadniczy wpływ na rozpraszanie światła, natomiast mikronizacja pigmentu nie wpływa znacząco na współczynnik odbicia, a więc kolor badanych szkliv.

Zamieszczone wyżej krótkie cytaty z wybranych publikacji dowodzą, że temat aktywacji laserowej cieszy się dużą popularnością i ma duże znaczenie gospodarcze. Problem aktywacji laserowej, mimo kilkudziesięcioletniej historii, jest jeszcze daleki od pełnego wyjaśnienia.

### 3. SCHEMAT UKŁADU EKSPERYMENTALNEGO

---

Układ eksperymentalny (rys. 1) składa się z kilku elementów służących do ogniskowania i skanowania wiązki laserowej po obrabianej powierzchni.



**Rys. 1. Schemat układu eksperymentalnego:**

1 – komputer służący do sterowania lasera i skanera; 2 – laser; 3 – wiązka laserowa; 4 – skaner galwanometryczny; 5 – soczewka ogniskująca F-theta; 6 – obrabiana próbka; 7 – przewody USB

Apertura wejściowa skanera wynosi 10 mm, co powoduje, że przy długości fali 1064 nm, średnica plamki laserowej w płaszczyźnie ogniskowej wskutek ograniczenia przez dyfrakcję nie może być mniejsza niż około 30  $\mu\text{m}$ . Prędkość skanowania wiązki można zmieniać programowo w zakresie od 2 do 10000 mm/s. Położenie powierzchni roboczej można płynnie przemieszczać względem płaszczyzny ogniskowej.

Rozdzielczość kątowna skanera wynosi 12  $\mu\text{rad}$ , co przy ogniskowej soczewki F-theta wynoszącej około 200 mm dawałoby rozdzielczość liniową rzędu pojedynczych mikrometrów. W obecnej konfiguracji systemu rzeczywista średnica plamki laserowej w płaszczyźnie ogniskowej skanera wynosi około 100  $\mu\text{m}$ , co ogranicza rozdzielczość praktyczną do tej właśnie wartości. Taka rozdzielczość systemu umożliwia wytwarzanie czytelnych znaków o wysokości nie mniejszej niż 0.2 mm. Rozdzielczość systemu można nieco zwiększyć poprzez poprawę jakości wiązki, np. metodą filtracji przestrzennej. Skaner może być używany do sterowania promieniowaniem o długości fali 1064, 532, 355 lub 266 nm, zależnie od rodzaju zamontowanej soczewki F-Theta. Wymiar pola roboczego skanera wynosi około 105×105 mm<sup>2</sup>. Moc lasera można regulować programowo w zakresie od 1 do 100% mocy maksymalnej lasera.

Rozdzielczość zależy od rodzaju używanego lasera. Jednak w systemie będącym w naszej dyspozycji, dla trzech różnych laserów (SPI CW, Ylia oraz pikosekundowy), średnica wiązki w płaszczyźnie ogniskowej (a zatem i rozdzielczość) jest praktycznie taka sama i wynosi około 100  $\mu\text{m}$ . W przypadku lasera pikosekundowego dla wyższych harmonicznych następuje wydłużenie ogniskowej soczewki i związane z tym powiększenie pola roboczego o 10%.

#### 4. PRZYKŁADOWE WYNIKI AKTYWACJI LASEROWEJ

Pierwsze testy aktywacji szkliva ceramicznego wykonane za pomocą impulsowego systemu laserowego Nd:YAG RENOVALaser 2 (energia impulsu 600 mJ, częstość generacji 10 Hz, czas trwania impulsu 15 ns, długość fali 1064 nm) z ręcznym kierowaniem wiązki na obiekt, wykazały możliwość uzyskiwania zmian koloru bez naruszenia gładkości powierzchni szkliva. Przedstawione poniżej zdjęcia ilustrują zjawisko na przykładzie naświetlania przez stalową maskę logo firmy Lubiana typowych kafli piecowych. Barwa czerwona ze wzrostem mocy wiązki laserowej przybiera coraz ciemniejsze odcienie czerni, a barwa pomarańczowa uzyskuje lekkie odcienie zielono-szare.



**Rys. 2. Aktywacja pomarańczowego pigmentu na powierzchni kafla piecowego.**

Z lewej strony logo firmy LUBIANA uzyskane przez stalową maskę, z prawej – powiększony fragment napisu z widocznymi śladami grawerowania

Mało precyzyjne, ręczne sterowanie przesuwem wiązki i odległością ogniska od powierzchni obiektu, powodowało jednak wyraźne ślady erozji znaku, co ilustruje powiększony fragment oznakowania.

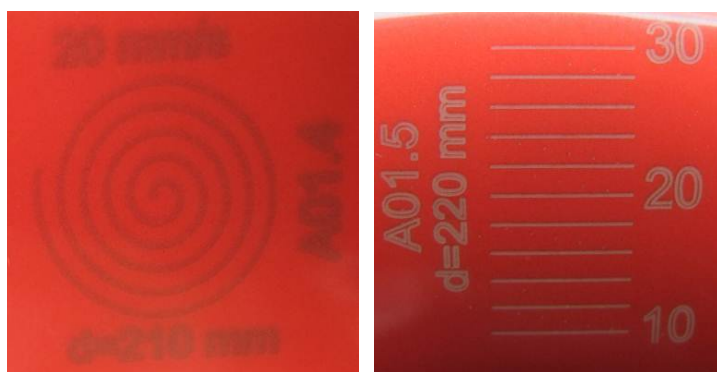
W dalszych eksperymentach do sterowania wiązki używano skanera galwanometrycznego w układzie, którego schemat pokazano na rysunku 1.

We wstępnych próbach wybrano schemat naświetlania w postaci ścieżki spiralnej. Zaletą tego schematu jest to, że po przecięciu naświetlonej próbki powstaje kilkanaście punktów pomiarowych, pozwalających w dalszych etapach prac mierzyć skład przebarwionego materiału, jednorodność obróbki i fluktuacje spowodowane niejednorodnością materiału. Dodatkowo schemat taki pozwala uniknąć kłopotów związanych z częstym zjawiskiem pęknięcia szlifowanej powierzchni ceramiki. Nawet jeśli w trakcie szlifowania wystąpi gdzieś pęknięcie, to nie wystąpi ono jednocześnie we wszystkich przeciętych ścieżkach. Efekt wykruszania ceramiki bardzo utrudniał badania próbek w mikroskopie elektro-nowym.

W kilku próbach zastosowano liniowy schemat naświetlania. W dalszych etapach pracy stosowany będzie schemat liniowy, gdyż pozwala on upakować i przetestować na małej powierzchni dużą liczbę obiektów o różnych parametrach obróbki. Poniżej zamieszczono także przykład schematu w formie koncentrycznych okręgów. Przy próbach aktywacji obiektów powierzchniowych stosowany będzie schemat naświetlania wypełnionych kwadratów lub okręgów.

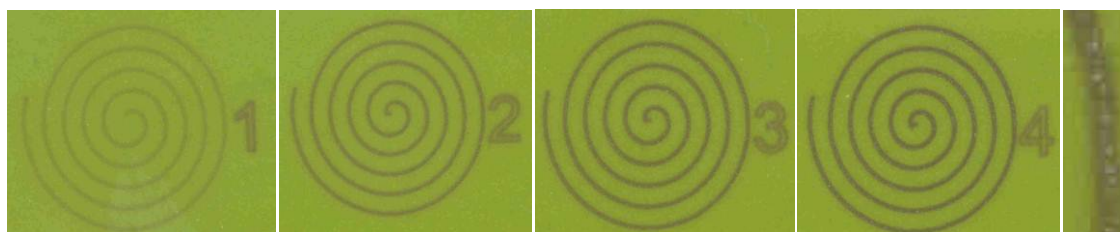
Na rysunku 3 zamieszczono porównanie spiralnego i liniowego schematu naświetlania czerwonego pigmentu za pomocą pompowanego diodowo lasera pikosekundowego Nd:YAG. W przypadku schematu liniowego, przetestowano znacznie szerszy zakres parametrów obróbki.

Laser pikosekundowy ma moc średnią 2.5 W. Generuje impulsy o energii 2.5 mJ, długości fali 1064 nm, częstotliwości repetycji 1 kHz, czasie trwania impulsu 70 ps.



**Rys. 3. Porównanie spiralnego (z lewej) i liniowego (z prawej) schematu naświetlania czerwonego pigmentu.** Prędkość skanowania w przypadku spirali 20 mm/s. Liczby obok linii oznaczają prędkość skanowania

Przy naświetlaniu spiralnym powstają kontrastowe znaki, o kolorze praktycznie czarnym. W przypadku schematu liniowego, obserwujemy w każdym przypadku grawerowanie, które jest dobrze widoczne przy małej dawce energii (prędkość skanowania 30 mm/s). Przy dużej dawce energii (prędkość skanowania poniżej 20 mm/s) grawerowanie linii jest maskowane przez znacznie lepiej widoczny efekt aktywacji. Wytwarzane linie charakteryzują się dużym rozmyciem, co jest skutkiem dużej średnicy wiązki w płaszczyźnie obróbki.



**Rys. 4. Wpływ dawki energii (prędkości skanowania) na laserową aktywację zielonego pigmentu za pomocą lasera pikosekundowego.** Płaszczyzna ogniskowa umieszczona 4 mm poniżej płaszczyzny roboczej. Długość fali 1064 nm. Prędkość skanowania wzdłuż spirali: 1 – 100 mm/s; 2 – 10 mm/s; 3 – 5 mm/s; 4 – 2 mm/s. Z prawej strony powiększenie fragmentu ulegającego grawerowaniu



W przypadku zielonego pigmentu zwiększanie dawki energii powoduje wzrost intensywności brązowego obszaru, czyli wzrost kontrastu, aż do wystąpienia efektów grawerowania, co pokazano w powiększonym fragmencie próbki nr 4 na rysunku 4.

Na części podłoży ceramicznych z niskotemperaturowym szklivem kaflarskim uzyskano aktywację zmieniającą barwę bez wizualnego naruszenia cech fizycznych podłoża, a więc zgodność z podstawową tezą projektu. Uzyskane próbki muszą jednak być poddane szczegółowej weryfikacji instrumentalnej (przekroje SEM, chropowatość, mikrostruktura powierzchni). Zakres zmian parametrów naświetlania jest dość szeroki, ale istotnie zależy od barwy (składu) szkliva.

W kolejnej serii badań do aktywacji wykorzystano włóknowy laser iterbowy ciągłego działania o długości fali 1090 nm i mocy maksymalnej 100 W. Badano różne pigmenty z tym samym na ogół skutkiem, niepożądane grawerowanie próbki, któremu czasami towarzyszyła aktywacja na brzegach linii (rys. 5). Jednak aktywacja czerwonego pigmentu (i innych) za pomocą lasera iterbowego ciągłego działania występuje w bardzo wąskim przedziale parametrów obróbki. W naszych warunkach utrzymanie stabilnych warunków, zapewniających skuteczną aktywację, jest bardzo trudne z powodu dużego rozrzutu parametrów obrabianego materiału, jak i z powodu nieznacznych fluktuacji parametrów wiązki laserowej. Jednak może okazać się, że ujednorodnienie właściwości warstwy pigmentu spowoduje stabilizację przebiegu procesu i zwiększy jego powtarzalność.



**Rys. 5.** Mikroskopowe fotografie wyników laserowej aktywacji próbki pokrytej czerwonym pigmentem K-164 za pomocą lasera iterbowego ciągłego działania. Moc lasera 5, 10, 15 i 20 W dla kolejnych okręgów, licząc od środka. Z lewej prędkość skanowania 40 mm/s, z prawej prędkość skanowania 100 mm/s dla każdego okręgu

W następnej serii badań do aktywacji zastosowano drugą harmoniczną lasera pikosekundowego, długość fali 532 nm. Energia impulsu drugiej harmonicznej wynosiła około 1.5 mJ. Okazało się, że promieniowanie 532 nm

doskonale nadaje się do aktywacji żółtego pigmentu F-BT16/JG (w oznaczeniach ICiMB). W dotychczasowych usiłowaniach wszelkie próby laserowej obróbki żółtych pigmentów były nieudane. Promieniowanie laserowe na długości fali 1064 nm albo nie wywierało żadnego wpływu na ten pigment, albo powodowało jego głębokie grawerowanie. Tymczasem na długości fali 532 nm, w szerokim zakresie dawek energii, żółty pigment w powtarzalny sposób zmieniał barwę na brązową.



**Rys. 6. Fotografie wyników laserowej aktywacji próbki pokrytej żółtym pigmentem X1055.** Z lewej strony nieudana próba aktywacji za pomocą lasera iterbowego ciągłego działania na długości fali 1090 nm, z prawej strony skuteczna aktywacja za pomocą lasera pikosekundowego na długości 532 nm

Na rysunku 6 zamieszczono porównanie wyników obróbki tego samego żółtego pigmentu za pomocą lasera ciągłego działania i za pomocą promieniowania 532 nm. Fotografie wykonywano za pomocą różnych przyrządów, czego skutkiem są pozorne różnice w barwie pigmentu. Na rysunku 6 widzimy, że promieniowanie o długości 1090 nm lasera ciągłego działania w niestabilny sposób jedynie graweruje powierzchnię żółtego pigmentu, albo w ogóle nie zmienia jego stanu. Natomiast promieniowanie 532 nm pozwala w powtarzalny sposób dokonywać aktywacji żółtego pigmentu i wytwarzać znaki o dużym kontraście. Na podstawie tej obserwacji można wyciągnąć wniosek, że żółte pigmenty powinny być raczej obrabiane za pomocą promieniowania na długości fali 532 nm.

Bardzo dobre efekty aktywacji za pomocą promieniowania 532 nm osiągnięto także dla innych pigmentów, w szczególności czerwonego 10F-R1, fioletowego F-BTS/R1 i zielonego X-355. We wszystkich przypadkach w powtarzalny sposób udawało się wytwarzać znaki o dużym kontraście.

Podjęto także próbę aktywacji za pomocą promieniowania impulsowego lasera włóknowego na długości fali 1065 nm, energii impulsu 1 mJ i częstotliwości repetycji 25 kHz. Na czerwonym pigmentcie K-164 uzyskiwano czarny smolisty kolor, który jednak po kilku sekundach zanikał, a pigment przybierał pierwotną barwę, jednocześnie powierzchnia szkliva pozostawała nienaruszona. Ten zaskakujący efekt wymaga wyjaśnienia, ale także zwraca uwagę na kolejny aspekt – trwałość aktywacji. Nie można wykluczyć, że barwa pigmentu po aktywacji będzie się zmieniać w czasie. Należy podjąć badania także w tym kierunku.

## 5. PODSUMOWANIE

---

Uzyskano efekt aktywacji, czyli trwałą zmianę barwy pigmentu ceramicznego po naświetleniu przez promieniowanie laserowe. W przypadku obróbki za pomocą lasera ciągłego działania, na długości fali 1090 nm efektowi aktywacji zawsze towarzyszył efekt grawerowania obrabianej powierzchni. Bardzo dobre efekty aktywacji uzyskano przy zastosowaniu impulsowego lasera pikosekundowego Nd:YAG na długości fali 1064 nm oraz na drugiej harmonicznej 532 nm. Za pomocą promieniowania 532 nm przeprowadzono skuteczną aktywację bardzo trudnego do obróbki laserowej żółtego pigmentu.

---

Praca została wykonana w ramach projektu: Aktywacyjna, laserowa technologia znakowania i dekoracji ceramiki i szkła – Nr.6196/B/T02/2011/40.

## LITERATURA

1. Zheng H.Y., Qian H.X., Zhou W.: Analyses of surface coloration on TiO<sub>2</sub> film irradiated with excimer laser, *Applied Surface Science*, 254, 2174-2178, 2008.
2. Pérez del Pino A., Serra P., Morenza J.L.: Coloring of titanium by pulsed laser processing in air, *Thin Solid Films*, 415, 201-205, 2002.
3. Li Z.L., Zheng H.Y., Teh K.M., Liu Y.C., Lim G.C., Seng H.L., Yakovlev N.L.: Analysis of oxide formation induced by UV laser coloration of stainless steel, *Applied Surface Science*, 256, 1582-1588, 2009.
4. Zheng H.Y., Rosseinsky D., Lim G.C.: Laser-evoked coloration in polymers, *Applied Surface Science*, 245, 191-195, 2005.
5. Watanabe Y., Kikuchi Y., Imanishi K., Tsuchiya T.: Visible coloration in oxide glasses induced by two-photon absorption, *Materials Science and Engineering*, B54, 11-14, 1998.
6. Pouli P., Fotakis C., Hermosin B., Saiz-Jimenez C., Domingo C., Oujja M., Castillejo M.: The laser-induced discoloration of stonework; a comparative study on its origins and remedies, *Spectrochimica Acta, Part A*, 71, 932-945, 2008.
7. Blosi M., Albonetti S., Gatti F., Baldi G., Dondi M.: Au-Ag nanoparticles as red pigment in ceramic inks for digital decoration, *Dyes and Pigments*, 2012, doi: 10.1016/j.dyepig.2012.01.006, w druku.
8. Cuvelier P.A., Andraud C., Chaudanson D., Lafait J., Nitsche S.: Copper red glazes: a coating with two families of particles, *Applied Physics A*, 106, 915-929, 2012.
9. Gugger H., Herren F., Hofmann M., Pugin A.: Laser marking of ceramic materials, glazes, glass ceramics and glasses, *US Patent*, 4769310, 6.09.1988.
10. Chatterjee D.K., Ghosh S.K., Shaffer W.K., Vankerkhove A.P.: Image writing on ceramics, *US Patent*, 5543269, 6.08.1996.

11. Carroll J., Jones S.A., Loucka W.: Heavy metal-free laser marking pigment, US patent, US 2010/0092700 A1, 15.04.2010.
12. Schabbach L.M., Bondioli F., Ferrari A.M., Manfredini T., Petter C.O., Fredel M.C.: Color in ceramic glazes: Analysis of pigment and opacifier grain size distribution effect by spectrophotometer, Journal of the European Ceramic Society 28, 1777-1781, 2008.

*Rękopis dostarczono dnia 18.04.2012 r.*

## ACTIVATION OF CERAM PIGMENTS WITH THE USE OF LASER RADIATION

Antoni SARZYŃSKI, Danuta CHMIELEWSKA  
Jan MARCZAK, Andrzej OLSZYNA  
Marek STRZELEC, Krzysztof SZAMAŁEK

**ABSTRACT** *Some ceram pigments may permanently change colour after irradiation by laser radiation, what is referred to as activation in the presented work. Paper presents results of laser activation of ceram pigments that were developed at the Institute of Ceramics and Building Materials for colouring of ceramic products. CW and short-pulse lasers were used. Some examples of engraving at excessive and activation at moderate fluence are shown. The pure activation without any traces of engraving on smooth and glossy product surface can take place for optimized range of laser processing parameters, and a number of colourants.*

**Keywords:** *laser processing, mineral pigments, laser adornment, laser activation of mineral pigments*

**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 kilkudziesięciu 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 MNiSzW 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.

**Prof. dr hab. Krzysztof SZAMAŁEK** – profesor nadzwyczajny w Instytucie Ceramiki i Materiałów Budowlanych oraz w Instytucie Geochemii, Mineralogii i Petrologii Uniwersytetu Warszawskiego. Autor ponad 150 publikacji, artykułów i książek z zakresu geologii gospodarczej, geologii złóż, mineralogii, problematyki bezpieczeństwa surowcowego. Autor prac o przemianach fazowych surowców ilastych pod wpływem temperatury.



