

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

LASEROWE NANOSZENIE MINERALNYCH WARSTW BARWNYCH NA PODŁOŻA CERAMICZNE

STRESZCZENIE *W Instytucie Ceramiki i Materiałów Budowlanych, we współpracy z Instytutem Optoelektroniki WAT, podjęto prace dotyczące dekoracji wyrobów ceramicznych metodą platerowania laserowego. W metodzie tej na powierzchnię wyrobu nanoszony jest sproszkowany materiał barwny, który po przetopieniu przez promieniowanie laserowe trwale wiąże się z podłożem. Współczesna technika umożliwia komputerowe sterowanie przebiegiem procesu obróbki laserowej i wytwarzanie dowolnych wzorów zdobniczych na powierzchni wyrobu. W artykule przedstawiono opis i wpływ zjawisk fizycznych występujących w procesie obróbki na spajanie materiału barwnego z podłożem. Zamieszczono przykłady zdobienia ceramiki.*

Słowa kluczowe: *obróbka laserowa, platerowanie laserowe, farba ceramiczna, pigment mineralny, ceramika.*

**dr inż. Danuta CHMIELEWSKA, mgr inż. Roman GEBEL
prof. dr hab. inż. Andrzej OLSZYNA, dr Stanisław TRACZYK**

e-mail: d.chmielewska@icimb.pl, r.gebel@icimb.pl
aolszyna@meil.pw.edu.pl, s.traczyk@icimb.pl

Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych

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

1. WSTĘP

Zdobienie zastawy stołowej wciąż kojarzy się z ręcznym malowaniem wzorów na powierzchni wyrobów. Ręcznie namalowane wzory są utrwalane przez wypalanie w piecu. Mechanizacja zdobienia polega na ogół na zastosowaniu kalki ceramicznej zamiast malowania ręcznego. Powoduje to, że automatyzacja zdobienia zastawy stołowej może być opłacalna tylko w masowej produkcji. Małe partie wyrobów lub pojedyncze sztuki nadal muszą być wytwarzane ręcznie.

Postęp techniki komputerowej, oprogramowania, automatyzacji oraz techniki laserowej, jaki dokonał się w końcu XX wieku, spowodował lawinowy wzrost zastosowań laserów w dziedzinie inżynierii materiałowej, w tym także w dziedzinie laserowej obróbki i zdobienia ceramiki użytkowej.

Obecnie promieniowanie laserowe jest wykorzystywane w wielu dziedzinach życia, jak badania naukowe, przemysł [1-3], technika wojskowa (dalmierze, laserowe wskaźniki celu), edukacja i urządzenia użytku domowego (dyski optyczne, odtwarzacze CD), restauracja dzieł sztuki [4] i wielu, wielu innych. Od kilku lat obserwuje się także zainteresowanie przemysłu ceramicznego zastosowaniem techniki laserowej do znakowania i zdobienia wyrobów ceramicznych. Podjęto odpowiednie prace badawcze w tej dziedzinie, co zaoferowało pojawieniem się wielu doniesień i patentów związanych z zastosowaniem wyników badań [np. 5-11].

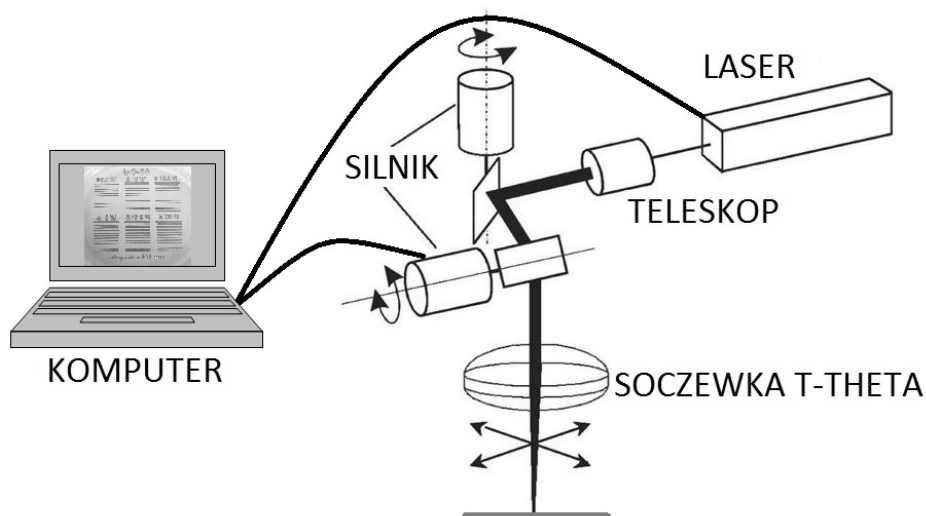
Również w Polsce, z inicjatywy Instytutu Ceramiki i Materiałów Budowlanych, we współpracy z Instytutem Optoelektroniki WAT, podjęto prace badawcze w dziedzinie laserowego znakowania i zdobienia ceramiki [12-15].

Naświetlanie wiązką laserową zamiast wypalania w piecu stwarza możliwości znacznego ograniczenia zużycia energii, skrócenia czasu obróbki oraz zmniejszenia ilości odpadów środowiskowych. Zastosowanie komputerów i oprogramowania oraz sterowanych nimi urządzeń umożliwia wykorzystanie metod CAD/CAM do dekoracji przedmiotów ceramiki użytkowej. Oznacza to znaczne obniżenie kosztów i skrócenie czasu projektowania i wytwarzania krótkich serii czy nawet pojedynczych egzemplarzy. Oszczędności czasu i kosztów mogą dochodzić nawet do 60% [21, 22].

W artykule przedstawiono opis zjawisk fizycznych występujących w procesie laserowej obróbki ceramiki. Zamieszczono opis czynników wpływających na jakość wypalanych wzorów. Wyniki pracy zostały udokumentowane fotografiami otrzymanych oznakowań i dekoracji.

2. OPIS UKŁADU EKSPERYMENTALNEGO

Schemat układu eksperymentalnego przedstawiono na rysunku 1. Komputer steruje pracą urządzeń systemu, to jest załącza i wyłącza laser, reguluje moc wiązki laserowej oraz steruje skanerem przemieszczającym wiązkę po obrabianej powierzchni. Oprogramowanie komputera umożliwia zaprojektowanie dowolnych obiektów wektorowych lub rastrowych, które mają być wypalone na obrabianym przedmiocie. W systemie będącym w dyspozycji autorów, do kierowania wiązką laserową wykorzystywany jest skaner galwanometryczny. Teleskop służy do zwiększenia średnicy wiązki laserowej padającej na soczewkę F-theta i tym samym do zwiększenia rozdzielczości wypalanych obiektów. Położenie powierzchni roboczej względem płaszczyzny ogniskowej może być płynnie regulowane.



Rys. 1. Schemat układu eksperymentalnego

Rozdzielczość kątowna skanera wynosi $12 \mu\text{rad}$, co przy długości ogniskowej soczewki F-Theta, wynoszącej około 200 mm , dawałoby rozdzielczość liniową na obrabianej powierzchni rzędu pojedynczych mikrometrów. Rzeczywista rozdzielczość wynosi jednak około $100 \mu\text{m}$, co jest skutkiem dyfrakcji ograniczającej od dołu średnicę plamki laserowej w płaszczyźnie ogniskowej do $30 \mu\text{m}$ oraz jakości wiązki zwiększającej jej średnicę do wspomnianych $100 \mu\text{m}$. Taka dokładność jest wystarczająca do większości zastosowań polegających do zdobieniu zastawy stołowej. Przez zastosowanie teleskopu poszerzającego

wiązkę, filtrów przestrzennych oraz soczewki o krótszej ogniskowej można bez trudu zmniejszyć średnicę plamki laserowej do 5-10 μm . Wymiar pola roboczego skanera wynosi około 105×105 mm². Moc lasera można regulować programowo w zakresie od 1 do 100% mocy maksymalnej lasera. Prędkość skanowania może być regulowana programowo w zakresie od 2 do 10000 mm/s.

W skład systemu wchodzi także urządzenia zapewniające bezpieczeństwo obsługi. Są to ekrany osłaniające pole robocze i absorbujące promieniowanie laserowe, co do minimum ogranicza niebezpieczeństwo porażenia obsługi lub przypadkowych osób. W systemie zamontowane są także filtry pochłaniające dymy i pyły powstające podczas obróbki laserowej. W procesie obróbki laserowej, przy wysokiej temperaturze plazmy, powstają drobnoziarniste pyły będące skutkiem procesów ablacji. Średnica cząstek pyłów jest rzędu pojedynczych mikrometrów lub mniejsza. Wdychanie tak małych cząstek jest bardzo niebezpieczne, gdyż organizm ludzki nie potrafi ich wydalać z płuc [26, 27].

Rolę źródła energii w systemie pełni iterbowy laser włóknowy SP-100C o mocy 100 W. Został on zaprojektowany do zabudowania w urządzeniu służącym do obróbki materiałów w warunkach przemysłowych. Laser może pracować w trybie pracy ciągłej bądź impulsowej. W trybie pracy impulsowej, laser może służyć zarówno do spawania za pomocą długich impulsów o czasie trwania rzędu milisekund, jak i do szybkiego grawerowania za pomocą impulsów o czasie trwania kilku mikrosekund. Laser emituje promieniowanie na długości fali około 1065 nm (starsza wersja 1090 nm). Maksymalna częstota emisji impulsów wynosi 250 kHz, minimalny czas ich trwania 2 μs , a maksymalny 65 ms. Użytkownik może programowo zmieniać moc promieniowania, tryb pracy (ciągły lub impulsowy) oraz charakterystyki impulsów promieniowania (częstota generacji impulsów i czas ich trwania).

Według danych producenta, laser emituje promieniowanie gaussowskie o wartości parametru $M^2 < 1.1$. Wykonano pomiary rozkładów gęstości mocy lasera pracującego w trybie mocy ciągłej. Ze względów bezpieczeństwa pomiary ograniczono do mocy nie przekraczającej 60 W, a także zastosowano soczewkę o długości ogniskowej 500 mm. W odległości 150 mm przed płaszczyzną ogniskową rozkłady gęstości mocy są praktycznie niezależne od mocy, jednak w płaszczyźnie ogniskowej średnica wiązki zmienia się od 200 do 600 μm , co powoduje wzrost wartości parametru M^2 od 1.5 do 3.9. Jest to efekt charakterystyczny dla laserów włóknowych. Dla soczewki o długości ogniskowej 200 mm długość Rayleigha (jest to odległość wokół płaszczyzny ogniskowej, w obrębie której średnica plamki laserowej zmienia się o czynnik nie przekraczający $\sqrt{2}$) wynosiłaby od 10 mm (średnica przewężenia 100 μm) przy mocy 2 W, do 25 mm przy mocy 60 W (średnica przewężenia 200 μm) [23].

3. PRZYGOTOWANIE OBRÓBKĲ LASEROWEJ

Materiał barwny przeznaczony do laserowego spiekania z podłożem ceramicznym stanowi zwykle mieszaninę drobno mielonego topnika i barwnego dodatku mineralnego. Materiał przeznaczony do wypalania laserowego musi mieć nieco inne właściwości i skład chemiczny niż przeznaczony do wypalania piecowego. Dalej będzie używany termin *farba* zamiast *materiał barwny*.

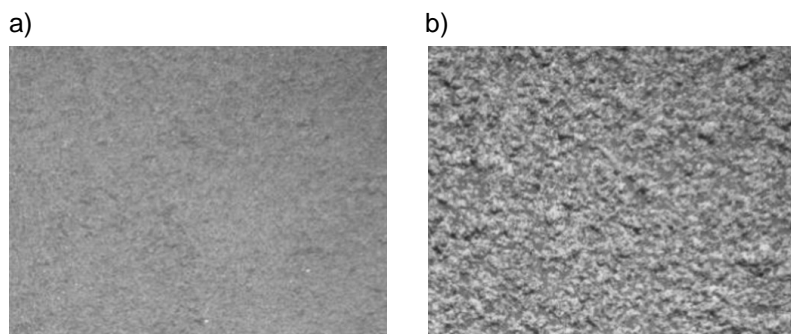
Jeśli promieniowanie laserowe ma wyrzeć jakikolwiek skutek, to musi być zaabsorbowane. Wynika stąd, że niektóre rodzaje farby mogą lub muszą zawierać dodatek zwiększający absorpcję promieniowania. Po drugie, farba może zawierać dodatek obniżający temperaturę spiekania. Po trzecie, farba może zawierać dodatki substancji powierzchniowo-czynnych, obniżających siły napięcia powierzchniowego fazy ciekłej w wysokiej temperaturze. Po czwarte, farba może zawierać dodatek zwiększający zwilżalność podłoża przez fazę ciekłą.

Znakowanie powinno spełniać kilka warunków, aby było przydatne w praktyce przemysłowej:

- farba musi trwale związać się z podłożem w wyniku podgrzania przez promieniowanie laserowe;
- znakowanie powinno nadać określony kolor podgrzanej i stopionej farbie;
- powierzchnia oznakowanego obszaru powinna być gładka i błyszcząca.

Laseroe wypalanie farby na podłożu ceramicznym wymaga wykonania następujących zabiegów przygotowawczych:

- mycie podłoża;
- przygotowanie zawiesiny farby;
- nanoszenie zawiesiny/pasty farby na ceramikę.



Rys. 2. Wpływ stężenia farby w wodzie na chropowatość napyłonej powierzchni:
a) rzadka farba i gładka powierzchnia; b) gęsta farba i chropowata powierzchnia

Na rysunku 2 zaprezentowano fotografie warstw farby natryskiwanej przy różnych stężeniach w cieczy nośnej. Jak widać, duże stężenie farby wpływa niekorzystnie na jednorodność napyłonej warstwy.

Przy wolno przebiegającym tradycyjnym procesie wypalania farba topi się w całej objętości, a siły napięcia powierzchniowego są w stanie wyrównać drobne nierównomierności. Natomiast przy wypalaniu laserowym farba ulega stopieniu w bardzo małym obszarze o wymiarach rzędu ułamka milimetra. Proces przebiega tak szybko, że wypalanie laserowe nie wygładza, lecz raczej pogłębia istniejące nierówności. Podczas wolno przebiegającej obróbki piecowej drobne bryłki proszku, widoczne na rysunku 2, stapiały się i tworzyły równomierną, gładką warstwę. Przy obróbce laserowej nagrzewanie i krzepnięcie przebiega tak szybko, że nierówności te nie ulegają wygładzeniu. Warstwa farby natryskiwanej na podłożu nie może zatem zawierać żadnych zgrubień, powinna być cienka i jednorodna.

W procesie wypalania sproszkowana farba ulega stopieniu w miejscach naświetlonych przez wiązkę laserową i wiąże się z podłożem. Po obróbce pozostałe resztki farby są zmywane, a na powierzchni wyrobu pozostaje tylko wzór wypalony wiązką laserową.

4. DOBÓR PARAMETRÓW OBRÓBKİ LASEROWEJ

Wszelkie obiekty dekoracji wypalanej laserem muszą się składać z punktów (kropek) lub linii. Punktowe wypalanie laserowe stosuje się przy odtwarzaniu obrazów (np. fotografii) na ceramice. 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 wypalanej linii.

4.1. Szerokość wypalanej linii

Szerokość wypalanej linii zależy od średnicy wiązki laserowej, która jest zdefiniowana przez układ optyczny skanera. Średnicę wiązki laserowej można zdefiniować na dwa sposoby: po pierwsze, podać teoretyczną średnicę wiązki na poziomie $1/e^2$, po drugie, zdefiniować ją, biorąc pod uwagę wynik wypalania. Wynik wypalania farby i jej związanie z podłożem zależy od dawki

energii promieniowania laserowego, właściwości farby i podłoża. Tak rozumiana średnica wiązki zależy od właściwości materiału barwnego i podłoża, a także od mocy wiązki laserowej, dlatego poprawniej będzie nazywać ją nie średnicą, a szerokością wypalanej ścieżki. Zatem z punktu widzenia obróbki materiałów średnicę wiązki utożsamianą z szerokością ścieżki należy wyznaczyć dla każdej farby oddzielnie.

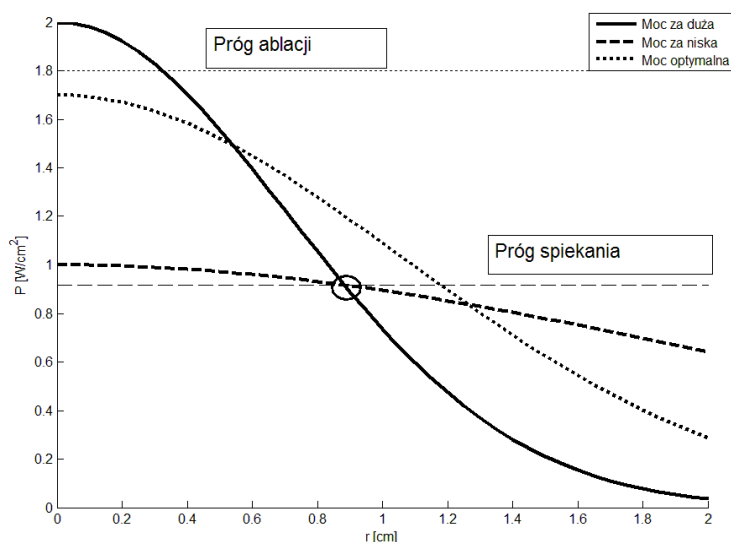
Wiązka laserowa najczęściej ma gaussowski rozkład gęstości mocy opisany funkcją [23]:

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

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.

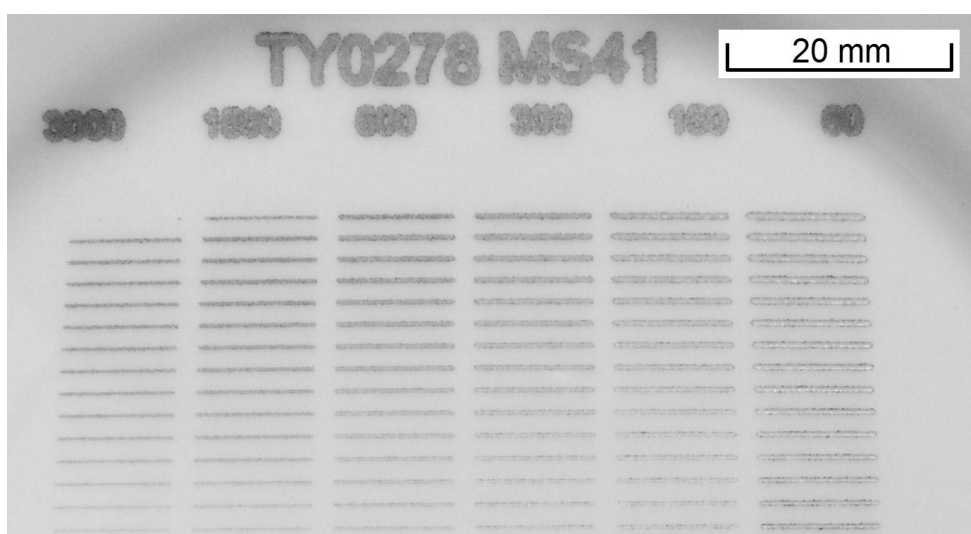
Zadając we wzorach (1) pewną progową wartość gęstości mocy $J = J_{prog}$, we współrzędnych (r, z) otrzymujemy równanie linii stałej gęstości mocy lub szerokości linii wypalanej na próbce, gdy progowa moc oddziaływania promieniowania wynosi J_{prog} [23, 24].



Rys. 3. Rozkłady gęstości mocy w wiązkach Gaussowskich o różnych parametrach

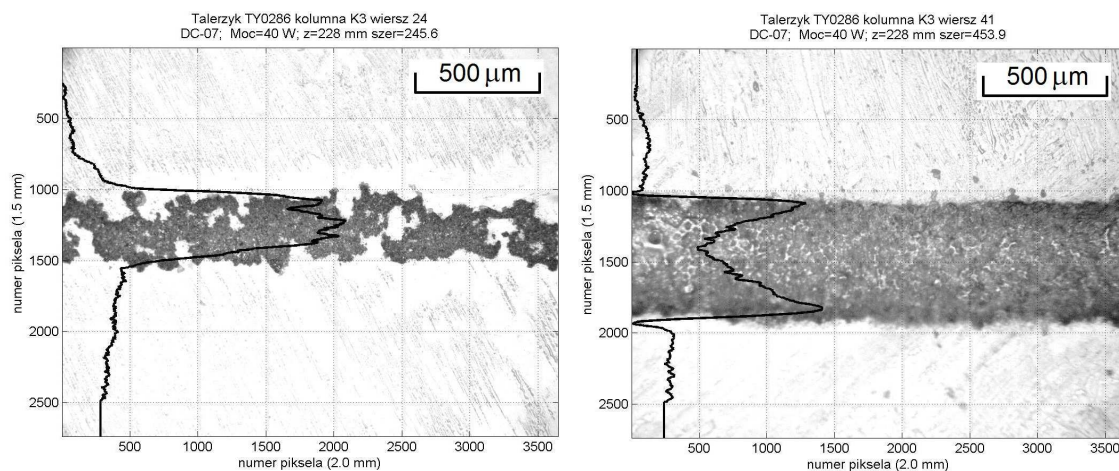
Na rysunku 3 wykreślono trzy przykładowe rozkłady gęstości mocy w wiązках gaussowskich. Zaznaczono także arbitralnie wybrane progowe gęstości mocy na spiekanie farby z podłożem oraz na ablację podłoża.

Oddziaływanie promieniowania laserowego z materiałem ma najczęściej charakter progowy, to znaczy gęstość mocy promieniowania musi przekroczyć pewną minimalną wartość, jeśli ma ono wyrzeć widoczny skutek w postaci przetopienia czy przebarwienia itp. Progowa gęstość mocy silnie zależy od właściwości materiału i warunków eksperymentu. Progowy charakter tej obróbki można wykorzystać do wyznaczenia parametrów wiązki gaussowskiej w płaszczyźnie obróbki i weryfikacji teoretycznych wzorów (1) na szerokość linii. W tym celu na talerzyku naświetlono szereg linii ze stałą mocą 100 W, przy różnych prędkościach skanowania i w różnych odległościach płaszczyzny roboczej od płaszczyzny ogniskowej (rys. 4). W każdej kolumnie prędkość skanowania była stała. W każdym wierszu odległość płaszczyzny roboczej od płaszczyzny ogniskowej była taka sama. Skok odległości płaszczyzny roboczej od płaszczyzny ogniskowej przy przemieszczeniu wiązki do kolejnego rzędu wynosił 2 mm. Badania takie wykonano dla różnych farb.



Rys. 4. Fotografia fragmentu próbki TY0278. Czarna farba MS41, szybkość skanowania stała w każdej kolumnie (od lewej) 3000, 1500, 600, 300, 150 i 60 mm/s. Stała moc iterbowego lasera włóknowego 100 W

Wykonano fotografie mikroskopowe linii pokazanych na rysunku 4. Za pomocą specjalnie opracowanego programu komputerowego wyznaczono szerokość każdej linii, badając zmianę stopnia zaczernienia scałkowanego wzdłuż linii. Na fotografiach mikroskopowych (rys. 5) pokazano wykres zmiany stopnia zaczernienia. Szerokość linii zdefiniowano jako szerokość stopnia zaczernienia na połowie wysokości.



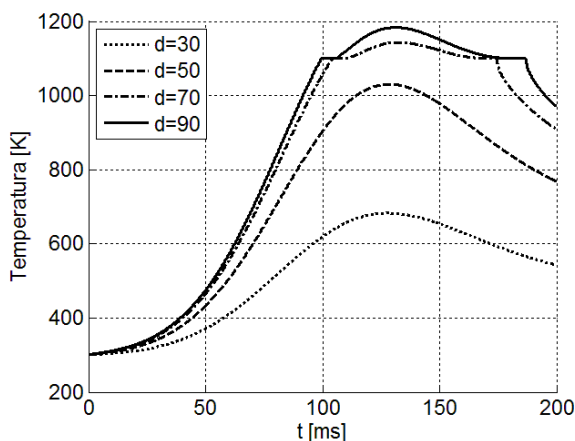
Rys. 5. Mikroskopowe fotografie linii naświetlonych na próbce TY0286

Zielona farba DC-07. Szerokość obszaru na każdym zdjęciu wynosi dokładnie 2 mm. Czarna linia obrazuje stopień zaczernienia linii scałkowany wzdłuż jej długości. Liczby na osiach oznaczają numery pikseli

Jak wynika z rysunku 5, szerokość linii w pewnych przypadkach ulega dużym fluktuacjom. Fluktuacje te mogą mieć dwie przyczyny. O pierwszej decyduje iloraz maksymalnej gęstości mocy do gęstości progowej. Ścieżki wypalane przez wiązkę laserową o gęstości mocy znacznie przekraczającej moc progową (krzywa ciągła na rysunku 3) będą miały wyraźnie zaznaczone brzegi, a fluktuacje ich szerokości będą niewielkie. Moc wiązki laserowej nie może jednak osiągać zbyt dużych wartości, gdyż po przekroczeniu progu ablacji może nastąpić całkowite odparowanie farby, a nawet odparowanie podłoża. Natomiast ścieżki wypalane przez wiązkę laserową o gęstości mocy tylko nieznacznie przekraczającej moc progową (krzywa przerywana na rysunku 3) będą miały nieostre brzegi, a ich szerokość będzie fluktuować w szerokich granicach. Takie fluktuacje są charakterystyczne dla obróbki tuż nad mocą progową, kiedy wystarczą niewielkie fluktuacje mocy lasera lub parametrów obrabianego materiału, aby szerokość wypalanej ścieżki zmieniała się w szerokich granicach. Drugą przyczyną fluktuacji szerokości ścieżek mogą być (i w naszym przypadku są) wahania grubości warstwy farby.

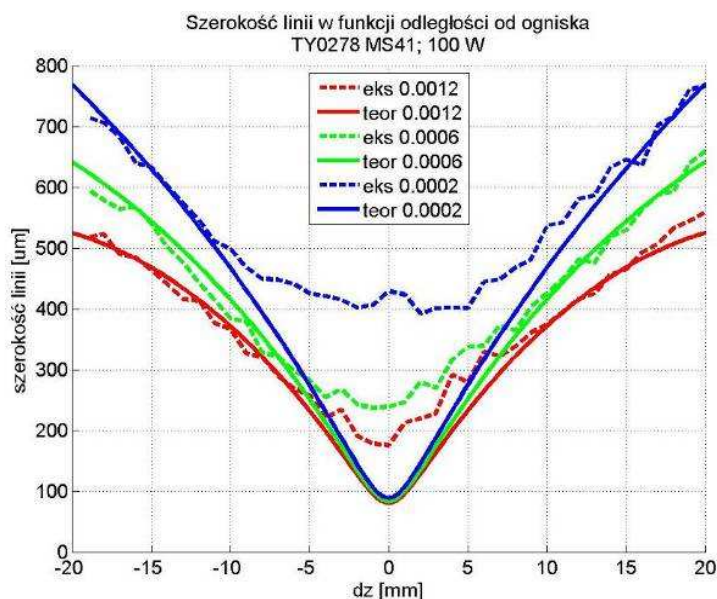
Na rysunku 6 wykreślono wyniki numerycznego modelowania wpływu grubości warstwy absorbującej promieniowanie laserowe na temperaturę brzo gu nagrzewanej ceramiki. Przyjęto, że podłoże nie absorbuje promieniowania. W modelu zjawiska ograniczonym tylko do przewodnictwa cieplnego, bez uwzględniania hydrodynamiki, przyjęto, że warstwa absorbująca energię traci ciepło wskutek przewodnictwa cieplnego do podłoża. Jedynym czynnikiem wprowadzającym różnice w osiągniętej temperaturze powierzchni nagrzewanej ceramiki była grubość warstwy absorbującej promieniowanie. Wszystkie inne właściwości materiału i wiązki laserowej były identyczne. Te obliczenia potwierdza-

ją przypuszczenie, że fluktuacje grubości farby powodują jej niejednorodne spiekanie z podłożem.



Rys. 6. Wyniki numerycznego modelowania wpływu grubości warstwy farby absorbującej promieniowanie na temperaturę jej powierzchni. Warstwy o grubości $d = 30$ i $50 \mu\text{m}$ nie osiągnęły temperatury topnienia 1100 K

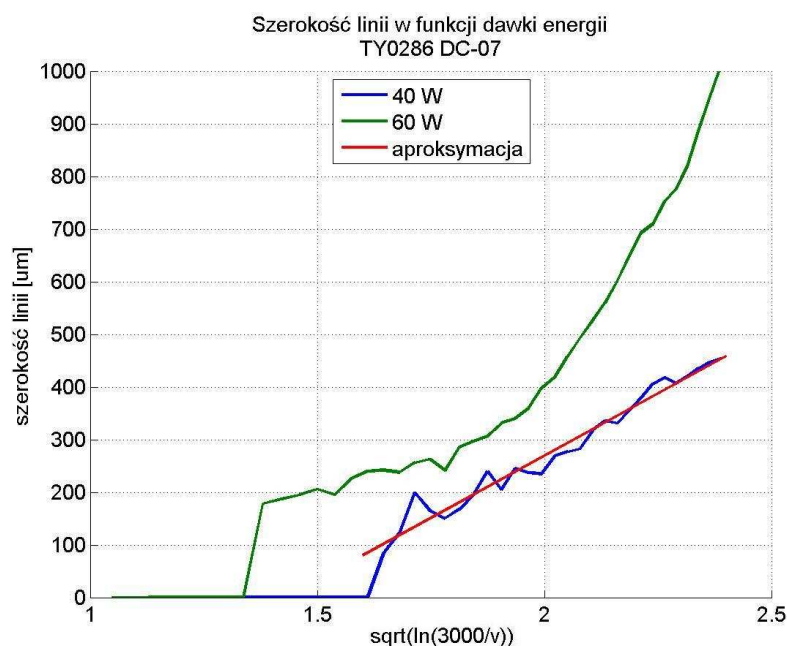
Gdy po naświetleniu powstają odizolowane od siebie nieciągłe obszary farby związanej z podłożem, to pojęcie linii w zasadzie traci sens (np. rys. 5 z lewej). Jak wynika z rysunków 5, szerokość linii nie wzrasta w sposób ciągły, lecz skokowo, poprzez przyłączanie obszarów o wymiarach rzędu $50\text{-}100 \mu\text{m}$. Jest to skutek sposobu napyłania farby na podłoże. Farba osadzała się na podłożu w postaci grudek o takich właśnie wymiarach. Mimo tych zastrzeżeń, porównano tak wyznaczone szerokości linii z wynikami obliczeń teoretycznych według wzorów (1). Porównanie zamieszczono na rysunku 7.



Rys. 7. Porównanie szerokości linii wyznaczonych eksperymentalnie (linie przerywane) i teoretycznie (linie ciągłe) dla mocy lasera 100 W i ilorazów J_{prog}/J_0 pokazanych w legendzie, prędkości skanowania 60 (kolor niebieski), 150 (zielony) i 300 mm/s (czerwony), odpowiednio. Próbką TY0278, czarna farba MS41

Na rysunku 7 widoczne jest podobieństwo krzywych eksperymentalnych i teoretycznych, jednak ich zgodność nie jest pełna. Pewne różnice występują w pobliżu płaszczyzny ogniskowej ($|dz| < 5$ mm), co można tłumaczyć dużym wpływem przewodnictwa cieplnego, zdmuchiwaniami części napylonego proszku przez strumień plazmy poruszający się z dużą prędkością oraz osadzaniem produktów ablacji wokół ścieżki. W pobliżu płaszczyzny ogniskowej ścieżki mają małą szerokość, zaś podgrzewany ośrodek osiąga bardzo wysoką temperaturę. W tej sytuacji farba podgrzewa się do wysokiej temperatury nie tylko wskutek bezpośredniej absorpcji promieniowania laserowego, ale i wskutek przewodnictwa cieplnego. Przewodnictwo ciepłe powoduje więc zwiększenie szerokości ścieżki, co wprowadza widoczne odstępstwa. Szerokość ścieżki może być również zwiększana przez osadzanie produktów ablacji odparowanych z naświetlonego obszaru. Na rysunku 7 różnice między wynikami eksperymentalnymi a teoretycznymi są tym większe, im niższa jest prędkość skanowania, czyli im wyższa maksymalna temperatura plazmy.

Kolejnym czynnikiem zwiększającym szerokość ścieżki może być rozpraszanie wiązki laserowej na obłoku plazmowym, uniemożliwiające jej skupienie do tak małych średnic, jakie wynikają z wzoru (1). Najważniejszym zaś czynnikiem jest jakość wiązki laserowej, ilościowo scharakteryzowana przez wartość parametru M^2 . Dla mocy 100 W wartość parametru M^2 była większa od 4, co oznacza, że średnica plamki laserowej w płaszczyźnie ogniskowej nie może być mniejsza niż 120 μm [23].



Rys. 8. Zależność szerokości linii dla talerzyka TY0286 od współrzędnej $\sqrt{\ln(3000/v)}$. Farba MS41 28 mm za płaszczyzną ogniskową

Na rysunku 8 zamieszczono wykres obrazujący wpływ szybkości skanowania na szerokość wytwarzanej linii, przy stałej mocy lasera. Rozkład energii dla wiązki gaussowskiej, poruszającej się ze stałą prędkością v wzdłuż prostej, w funkcji odległości x od środka tej prostej, zmienia się według funkcji gaussowskiej, można ją więc opisać wzorem:

$$E_{brzeg} = \frac{C}{v} \exp\left(-2\left(\frac{x}{w}\right)^2\right) \quad (2)$$

Zaś szerokość linii można oszacować ze wzoru:

$$d \approx A\sqrt{\ln(B/v)} \quad (3)$$

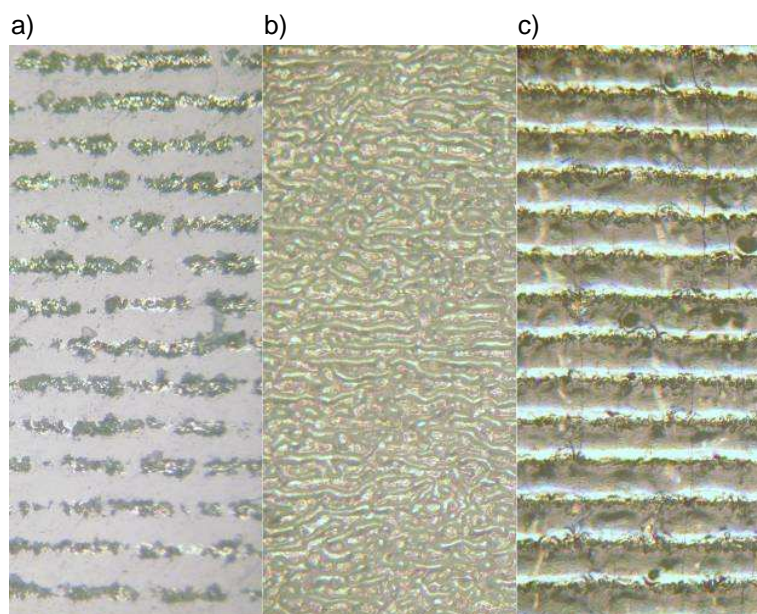
gdzie A i B – stałe. Dla wygody przyjęto arbitralnie $B = 3000$ dla wszystkich przypadków, zaś wartość stałej A , obliczanej metodą najmniejszych kwadratów, zależy od mocy lasera i właściwości naświetlanej farby.

Na brzegu każdej linii dawka energii powinna być taka sama. Zatem ze wzoru (2) wynika, że szerokość d linii przy stałej mocy wiązki powinna zależeć od szybkości skanowania według wzoru (3).

Na rysunku 8 zamieszczono wykresy szerokości linii dla dwóch mocy lasera 40 i 60 W. Dla mocy lasera 40 W przewodnictwo cieplne oraz rozrzut produktów ablacji słabo wpływają na profil linii i występuje zgodność szerokości linii ze wzorem (3). Prosta oznaczona legendą „aproxymacja” została wyznaczona metodą najmniejszych kwadratów z danych eksperymentalnych. W tym przypadku prawo skalowania szerokości linii w funkcji prędkości skanowania, wyrażone wzorem (3) jest w przybliżeniu spełnione. W przypadku naświetlania mocą lasera 60 W, zależność ta nie jest spełniona i odstępstwa są tym większe, im wyższa jest dawka energii (mniejsza prędkość skanowania).

4.2. Dobór parametrów naświetlania wypełnionych figur powierzchniowych

Wypełnianie figur geometrycznych na powierzchni ceramiki polega na naświetlaniu wielu blisko położonych linii. Opisana wyżej analiza szerokości wypalonych linii pozwala wyznaczyć pierwsze przybliżenie optymalnych parametrów naświetlania struktur powierzchniowych. Przy wypełnianiu figur, oprócz mocy lasera, szybkości skanowania i położenia płaszczyzny roboczej, dochodzi jeszcze jeden parametr: odstęp między liniami wypełniającymi (odstęp skanowania). W dokładniejszej analizie, mającej na celu wyznaczenie optymalnych parametrów wypełniania figur, wykorzystano parametry wyznaczone w poprzednim rozdziale z analizy zestawów linii.



Rys. 9. Porównanie wyników wypełniania powierzchni przy różnych parametrach:

- a) zbyt mały odstęp skanowania i zbyt niska dawka energii;
- b) dawka energii bliska optymalnej;
- c) zbyt duża dawka energii odparowuje farbę i niszczy podłoże

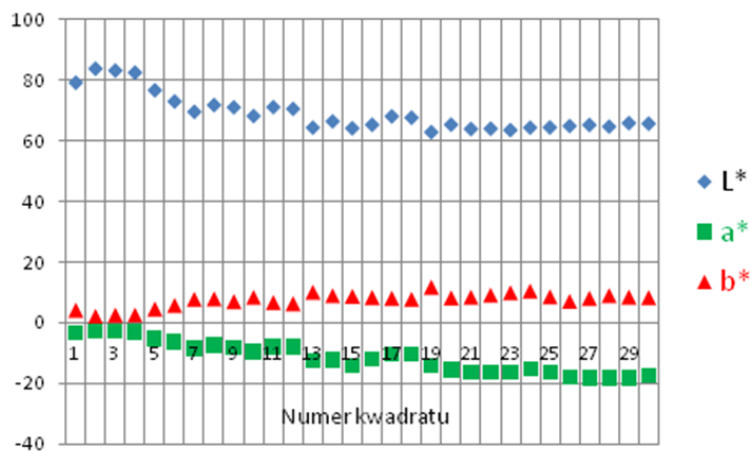
Przy zbyt małej dawce energii farba wiąże się z podłożem w sposób nieciągły i nie pokrywa równomiernie całej powierzchni (rys. 9a). Na tym samym rysunku można zauważyć, że odstęp skanowania powinien być co najmniej trzykrotnie mniejszy (tu wynosi 0.1 mm). Jednak tak radykalne zmniejszenie odstępów powoduje znaczne wydłużenie czasu obróbki, dlatego należy wybrać inną konfigurację (np. zwiększyć odległość płaszczyzny obróbki od płaszczyzny ogniskowej), dla której będzie można zwiększyć odstęp skanowania i skrócić czas obróbki.

Po przekroczeniu progowej dawki energii, farba ulega zeszkleniu na całej powierzchni i trwale wiąże się z podłożem (rys. 9b). Po znacznym przekroczeniu dawki optymalnej następuje odparowanie farby z całej powierzchni i przetopienie podłoża połączone ze zniszczeniem jego warstwy wierzchniej (rys. 9c).

4.3. Pomiary kolorymetryczne

Wykonano pomiary kolorymetryczne wpływu szybkości skanowania na zieloną barwę kwadratów powstających na powierzchni talerzyka z warstwą naszkliwną. W tym celu na talerzyku naświetlono 30 kwadratów o boku 10 mm.

Dla ustalonej mocy wiązki laserowej wynoszącej 40 W, wybrano odstęp pomiędzy liniami 0.15 mm. Szybkość skanowania wiązką zmieniano co 1 mm/s, od 55 mm/s (kwadrat nr 1) do 26 mm/s (kwadrat nr 30).



Rys. 10. Wykres parametrów L^* , a^* , b^* , ilustrujący wpływ parametrów naświetlania (obróbki) kwadratów na barwę zieloną

Wizualnie, intensywność zielonego zabarwienia rośnie w miarę zwiększania dawki energii (zmniejszania szybkości skanowania). Tę jakościową obserwację można scharakteryzować obiektywnie za pomocą przyrządu do pomiaru koloru – kolorymetru. Zastosowano spektrofotometr CM-2600d z polem pomiarowym (diafragma) o średnicy 8 mm i wyposażonym w uniwersalną geometrię pomiarową d/0. Na rysunku 10 zamieszczono wykresy wartości parametrów L^* ; a^* ; b^* , stosowanych w kolorymetrii do obiektywnego ilościowego charakteryzowania barw.

Wartość pomiaru barwy L^* podaje jasność barwy w zakresie wartości od 0 do 100. Wartości $+a^*/-a^*$ odzwierciedlają tony barw w skali czerwień – zieleń (dodatnie wartości w kierunku czerwieni, ujemne wartości w kierunku zieleni), wartości $+b^*/-b^*$ odzwierciedlają tony barw w skali żółty – niebieski (dodatnie wartości w kierunku żółtego, ujemne wartości w kierunku niebieskiego).

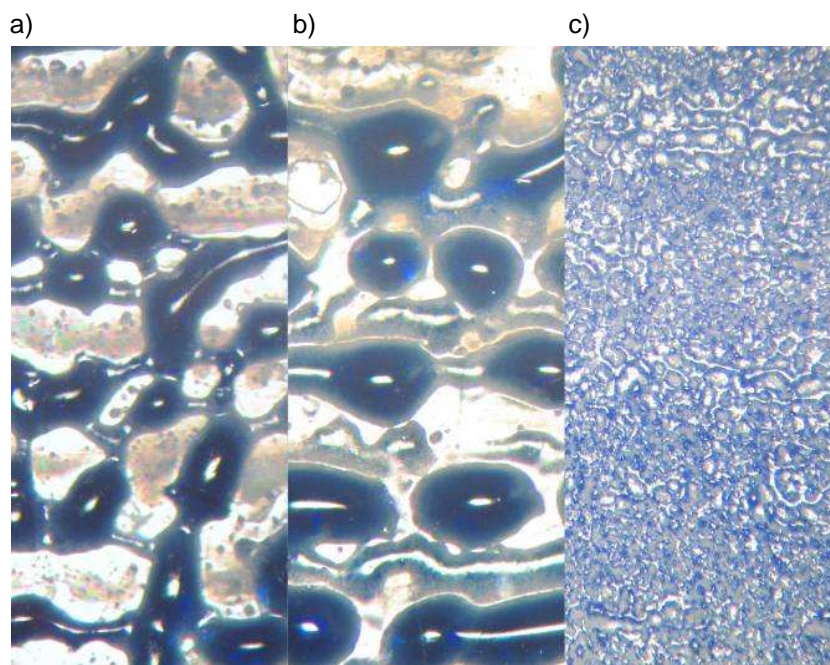
Z rysunku 10 wynika, że wartość parametru a^* jest ujemna i maleje ze zwiększaniem dawki energii, co obiektywnie potwierdza intuicyjne wrażenie pogłębiania intensywności barwy zielonej. Lekki wzrost wartości parametru b^* oznaczać może rosnący wkład składowej niebieskiej w odcień barwy. Większe wartości jasności L^* dla najniższych dawek energii laserowej (pierwsze naświetlone kwadraty) wynikają z przebijania białego tła podłoża, czyli niepełnego pokrycia przez farbę.

4.4. Wpływ sił napięcia powierzchniowego

Stopiona farba w wyniku działania sił napięcia powierzchniowego często grupuje się w krople. Przy grubej warstwie i niskiej szybkości skanowania, wzdłuż wypalanych linii w pewnych przypadkach powstawały równomiernie roz-

mieszczane krople skrzepniętej farby. Gradienty sił napięcia powierzchniowego wymuszały hydrodynamiczny przepływ stopionej farby (zjawisko to jest znane pod nazwą przepływ Marangoniego – *Marangoni flow*) [25]. W obszarze naświetlonym przez wiązkę laserową stopiona farba często formowała kroplę, która w wyniku działania sił napięcia powierzchniowego mogła poruszać się wzdłuż wypalanej linii w ślad za wiązką laserową, zwiększając swoją objętość. Ze wzrostem objętości powstającej kropli wzrastał współczynnik absorpcji promieniowania laserowego, rosła temperatura plazmy i intensywność promieniowania plazmy. Gdy objętość kropli i plazmy stawała się dostatecznie duża, promieniowanie laserowe nie docierało już do farby i następowało wygaszenie plazmy. To tłumaczy obserwowane rozbłyski promieniowania plazmy, zsynchronizowane w czasie z powstającymi kropelkami. Średnica kropelek i gęstość ich rozmieszczenia zależy od grubości warstwy farby, mocy wiązki laserowej oraz szybkości skanowania (rys. 11 a i b).

Należy zatem zwrócić uwagę na prawdopodobnie najważniejszy aspekt problemu – zwilżalność podłoża przez stopioną farbę. Problem ten jest poruszany m.in. w pracy [10]. Podczas mikroskopowych obserwacji spiekanych obiektów, wielokrotnie występowały wyraźne objawy hydrofobowego zachowania się stopionej i zastygłej farby względem podłoża (rys. 11a). W kilku pracach podano skład podłoża i farby [6-8, 11].



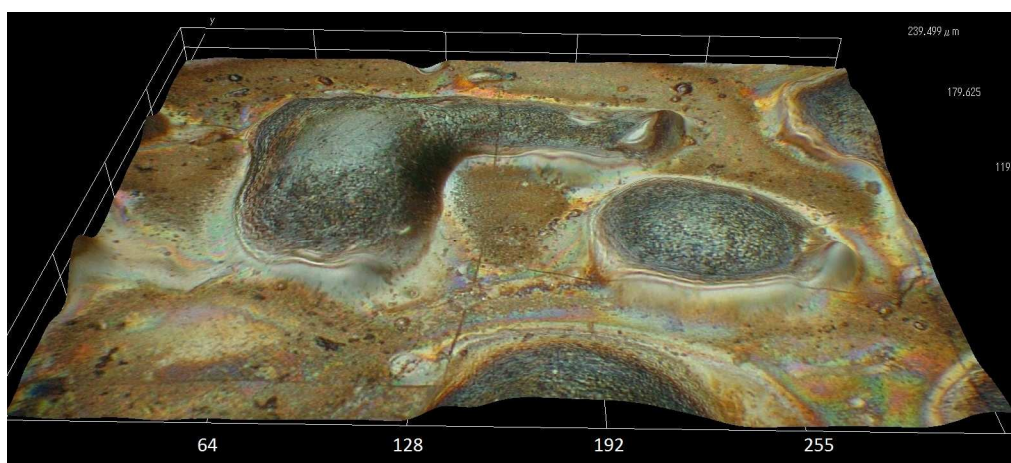
Rys. 11. Ilustracja wpływu sił napięcia powierzchniowego na sposób rozmieszczenia warstwy stopionej farby 1NK1/M na podłożu:

- a) moc 14 W, szybkość 12 mm/s, warstwa grubo napyłona;
- b) moc 5 W, szybkość 2 mm/s, warstwa grubo napyłona;
- c) moc 11 W, szybkość 9 mm/s, warstwa cienko napyłona

Na rysunku 11 zamieszczono fotografię, ilustrującą wpływ sił napięcia powierzchniowego na sposób pokrywania podłoża przez niebieską farbę 1NK1/M. Fotografia z lewej strony przedstawia grubo napyloną warstwę spiekaną wiązką o mocy 14 W, z szybkością skanowania 12 mm/s, w środku – warstwę spiekaną mocą 5 W z szybkością skanowania 2 mm/s. Po prawej stronie zamieszczono fotografię cienko napyłonej warstwy naświetlanej wiązką o mocy 11 W z szybkością skanowania 9 mm/s. Nawet w tym ostatnim przypadku można zaobserwować drobne fluktuacje wymiarów struktur, będące skutkiem nierównomiernej grubości warstwy farby.

Fotografie zamieszczone na rysunku 11 obrazują postępy w opanowaniu technologii laserowego platerowania ceramiki. W pierwszych eksperymentach naświetlone obiekty były bardzo chropowate (rys. 11a).

Na rysunku 12 zamieszczono przestrzenny widok kropeł zakrzepłej farby uzyskany za pomocą mikroskopu cyfrowego Hirox KH7700.



Rys. 12. Trójwymiarowy widok kropeł zakrzepniętej farby uzyskany za pomocą mikroskopu cyfrowego Hirox KH7700. Liczby oznaczają położenia [μm]

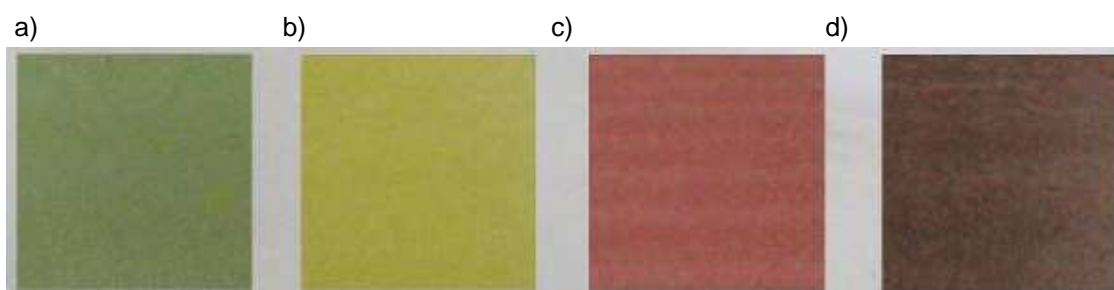
Przeprowadzono również próby wygładzenia wytwarzanej warstwy farby poprzez wielokrotne nakładanie i wypalanie laserem. Nie spowodowały one wygładzenia nakładanych warstw. Podobny brak efektu wygładzenia wystąpił przy nakładaniu farby na podłoże podgrzane do 300°C.

5. PRZYKŁADY UZYSKANYCH WYNIKÓW

Niektóre z farb po naświetleniu dużą dawką energii zmieniały barwy. Efekt ten był szczególnie silny dla zielonej farby MS23. Na rysunku 13 zamiesz-

czono przykład zmiany barwy tej farby wskutek naświetlania za pomocą lasera CO₂. Taki sam efekt można uzyskać przy naświetlaniu laserem iterbowym, jednak wskutek znacznie mniejszej średnicy wiązki, wymaga to znacznie dłuższego czasu.

Po badaniach mikroskopowych okazało się, że naświetlanie przy dużej dawce energii powodującej zmianę barwy, wyzwała jednocześnie naprężenia termosprężyste o wysokiej amplitudzie, które podczas krzepnięcia i studzenia generują liczne mikropęknięcia. Spękana powierzchnia farby i podłoża wykrusza się w postaci drobnych ostrych łusek. Z tego powodu tak zrealizowany efekt zmiany barwy pozostaje jedynie ciekawostką, niemogącą mieć zastosowań praktycznych.



Rys. 13. Zmiany barwy zielonej farby MS23 po naświetlaniu przez promieniowanie lasera CO₂ o rosnącej dawce energii:
a) 1 W/14 mm/s; b) 3 W/18 mm/s; c) 7 W/ 8 mm/s; d) 9 W/ 4 mm/s



Rys. 14. Przykłady zdobienia płytek ceramicznych wykonane metodą platerowania laserowego w Instytucie Ceramiki i Materiałów Budowlanych

Opracowane metody zostały wykorzystane do zdobienia ceramiki. Na rysunku 14 zamieszczono przykłady zdobienia wykonanego w Instytucie Ceramiki i Materiałów Budowlanych.

6. PODSUMOWANIE

Opracowano skuteczne metody laserowego zdobienia przedmiotów ceramiki użytkowej. Stosowano lasery ciągłego działania, CO₂ oraz iterbowy laser włóknowy. Opracowana technologia pozwala wytwarzać na ozdabianych przedmiotach dowolne obiekty wektorowe i rastrowe. Oznacza to, że na ceramikę można przenosić dowolne fotografie.

Stwierdzono duży wpływ sposobu napyłania sproszkowanej farby na wynik obróbki laserowej. Napyłona warstwa musi być cienka i bardzo równomierna, aby farba wypalona laserem była gładka i jednorodna.

Dla zwiększenia jednorodności i gładkości wypalanych warstw korzystna jest obróbka poza płaszczyzną ogniskową, gdy wiązka laserowa zwiększa swoją średnicę.

Zgodność teoretycznego modelu wiązki gaussowskiej z wynikami eksperymentalnymi występuje tylko przy umiarkowanych dawkach energii. Przy wyższych dawkach energii występują różnice między teorią a eksperymentem, spowodowane przez przewodnictwo cieplne, osadzanie produktów ablacji wokół wypalanej ścieżki oraz zdmuchiwanie sproszkowanej farby przez ciśnienie gazów plazmy.

W trakcie prowadzonych prac znacznie poprawiono gładkość wytwarzanych warstw, ale jeszcze nie uzyskano połysku. Główną przeszkodę stwarzają tutaj siły napięcia powierzchniowego. W przyszłości należy zwrócić uwagę na siły napięcia powierzchniowego i ich wpływ na chropowatość wytwarzanych warstw.

Już uzyskane efekty umożliwiają przemysłowe wdrożenie opracowanych technologii.

LITERATURA

1. www.sintecoptronics.com/ref/LaserMarking.PDF. Dostęp sprawdzono 10.06.2011 r.
2. Ready J.F.: *LIA_handbook_of_laser_materials_processing*. Laser Institute of America, Magnolia Publishing, Inc. 2001.
3. Steen W.M.: *Laser material processing*, Springer Verlag, 1991.
4. Marczak J.: *Analiza i usuwanie nawarstwień obcych z różnych materiałów metodą ablacji laserowej*, Bel Studio, Warszawa, 2004.
5. Akhter R., Li L., Edwards R.E., Gale A.W.: Rapid laser surface enamelling by powder feeding technique. *Applied Surface Science* 208-209 (2003), 453-457.
6. Klocke F., Derichs C., Ader C., Demmer A.: Investigations on laser sintering of ceramic slurries, *Prod. Eng. Res. Devel.* 1 (2007) 279-284.
7. Restrepo J.W., Fernández-Pradas J.M., Gómez M.A., Serra P., Morenza J.L.: 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 (2006), 2272-2277.

8. Fernández-Pradas J.M., Restrepo J.W., Gómez M.A., Serra P., Morenza J.L.: Laser printing of enamels on tiles, *Applied Surface Science* 253 (2007), 7733-7737.
9. http://doc.utwente.nl/58020/1/thesis_Bosman.pdf. Dostęp sprawdzono 10.06.2011 r.
10. Yasa E., Kruth J.P.: An Experimental study of process parameters in laser marking., in 5th Int. Conf. and Exhibition on Design and Production of Machines and Dies/Molds, June 18-21 2009, Kusadasi, Turkey, 213-221.
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., Gebel R., Marczak J., Olszyna A., Sarzyński A., Strzelec M., Synowiec B.: Laserowa dekoracja wyrobów ceramicznych, *Szkło i Ceramika* 2/2011 (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* (2011) w druku.
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 (2010), 407-415.
15. Chmielewska D., Gebel R., Marczak J., Olszyna A., Sarzyński A., Strzelec M., Synowiec B.: Analiza zjawisk zachodzących w procesie laserowego zdobienia wyrobów porcelanowych, *Materiały Ceramiczne* (2011) w druku.
16. Alexander D.R., Khlif M.S.: Laser marking using organo-metallic films, *Opt. Las, Eng.* 25 (1996), 55-70.
17. Ciba-Geigy Corporation, patent US 5030551 (1991).
18. DMC Degussa Metals Catalysts, patent US 6238847 (2001).
19. Datalase Ltd, patent WO 2007/039715 AI (2007).
20. <http://www.ferro.com/Our+Products/ColorGlassPM/Glass/Products+and+Markets/CerMark/>. Dostęp sprawdzono 10.06.2011 r.
21. Chee Kai Chua, Gay R., Hoheisel W.: Computer aided decoration of ceramic tableware. Part I: 3-D decoration, *Comput. & Graphics*, Vol. 21, No. 5, 641-653, 1997.
22. Chee Kai Chua, Gay R., Hoheisel W.: Computer aided decoration of ceramic tableware. Part II: Rapid tooling, *Comput. & Graphics*, Vol. 21, No. 5, 655-672, 1997.
23. Sarzyński A.: Pomiary charakterystyk wiązek laserowych stosowanych do obróbki materiałów, *POOMT 2012*, w druku.
24. Józwicki R.: Technika laserowa i jej zastosowania, *Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej*, Warszawa, 2009.
25. Rohde M.: CFD-methods applied to dispersed particle flow within melt pools during laser induced surface modification processes of ceramics, *European Conference on Computational Fluid Dynamics ECCOMAS CFD*, September 5-8 2006, Egmond aan Zee, The Netherlands 1-13.
26. Haferkamp H., Goede M., Barcikowski S.: Laser generated air contaminants – Incorporating environmental aspects in quality and control of laser material processing, *Stuttgart: AT-Fachverlag GmbH, Proceedings Laser 2001 World of Photonics Lasers in Manufacturing*, 716-726, December 2001.
27. Marczak J., Ostrowski R., Strzelec M., Barcikowski S., Ostendorf A. et.al.: Nanoparticles during laser cleaning of lime stone of the Krakow Wawel Castle, in *Laser Cleaning II*, World Scientific, D. Kane (Ed), Chapter 9, 197-208, 2007.

Rękopis dostarczono dnia 18.04.2012 r.

LASER APPLYING OF COLOR MINERAL PIGMENTS ON CERAMIC SUBSTRATES

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

ABSTRACT *Work on application of 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. Method utilizes application of powdered colour material on the product surface, and its following fusing and solidification using laser beam. Modern technique allows the computer control of a laser treatment process as well as creation of the free-form decoration templates on the product surface. 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.*

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 szkliw, emalii i mas gresowych. Pełni także funkcję Technologa i Specjalisty ds. Badań i Kontroli Jakości.



Dr inż. Stanisław TRACZYK – dyrektor Instytutu Ceramiki i Materiałów Budowlanych, z wykształcenia geolog. Uczestniczył w pracach badawczych z zakresu technologii materiałów ceramicznych. Brał udział m.in. w następujących wdrożeniach: *Nowe farby podszklawne w kolorach od żółci do czerwieni, Opracowanie i uruchomienie produkcji bezołowiowych farb ceramicznych do zdobienia płytek ceramicznych, Opracowanie i uruchomienie produkcji emalii do dekorowania listew i płytek z tafli szklanej.*