

*DANUTA CHMIELEWSKA**

*BARBARA SYNOWIEC***

*ANDRZEJ OLSZYNA****

*JAN MARCZAK*****

*ANTONI SARZYŃSKI******

*MAREK STRZELEC******

Migracja pierwiastków na przykładzie chromu w warstwach barwnych osadzanych na podłożu ceramicznym pod wpływem obróbki laserowej

Artykuł podsumowuje wyniki eksperymentalne laserowego nagrzewania środków barwnych na podłożach ceramicznych. Jako podłoże wykorzystano wypalone płytki z białym szkliwem, a osadzane proszki stanowiły mieszaniny farb ceramicznych i innych środków barwnych. Różne wzory geometryczne napawano przy pomocy światłowodowego lasera iterbowego pracy ciągłej, z prędkością kontrolowaną przez układ skanerów galwanometrycznych. Rezultaty, zanalizowane przy pomocy mikroskopii optycznej, SEM EDS i profilometrii laserowej, wyjaśniły obserwowane wizualnie zmiany w barwie wzorów, spowodowane przez migrację cząsteczek pigmentów (charakterystycznych pierwiastków), oraz pozwoliły na opracowanie właściwego procesu laserowego.

1. Wprowadzenie

Promieniowanie laserowe jest idealnym narzędziem w obróbce przemysłowej, ponieważ nie wprowadza żadnych domieszek, które mogłyby zmienić skład che-

* Dr inż., Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych w Warszawie.

** Mgr inż., Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych w Warszawie.

*** Prof. dr hab. inż., Politechnika Warszawska, Wydział Inżynierii Materiałowej

**** Dr inż., Wojskowa Akademia Techniczna, Instytut Optoelektroniki w Warszawie.

***** Dr inż., Wojskowa Akademia Techniczna, Instytut Optoelektroniki w Warszawie.

***** Dr inż., Wojskowa Akademia Techniczna, Instytut Optoelektroniki w Warszawie.

miczny materiału. Radiacyjna energia laserowa może być dostarczona w ściśle określone miejsce, w żądanym czasie i ilości. Praca może być ograniczona do dokładnie wybranego obszaru, bez konieczności maskowania otoczenia. Mogą być obrabiane te powierzchnie obiektu, do których trudne jest dotarcie lub te, które mają duże krzywizny. Specjalne systemy zwierciadeł optycznych pozwalają na obróbkę części, które nie są wprost obserwowane. Jest to metoda bezkontaktowa, a więc umożliwiająca obróbkę materiałów gorących, toksycznych lub radioaktywnych.

Wśród różnych metod obróbki laserowej jedną z najbardziej popularnych jest znakowanie. W zasadzie używane są do tego celu wszystkie rodzaje laserów przemysłowych, a lista znakowanych materiałów jest praktycznie nieograniczona i obejmuje takie materiały, jak: metale, plastiki, ceramikę, szkło, drewno, skórę, malowidła, fotografie, papier i wiele innych [1–3]. Również przemysł ceramiczny jest zainteresowany wykorzystaniem laserów do takich zadań, jak na przykład znakowanie, druk, etykietowanie, szkliwienie i napawanie proszków. Tradycyjne metody dekoracji ceramiki wykorzystują rysunki, które w pierwszej kolejności są nanoszone przy pomocy ceramicznych środków barwnych na powierzchnię wyrobu. Następnie są one wypalane w piecach o wysokich temperaturach w taki sposób, aby otrzymać gładką powierzchnię dekoracji i zapewnić adhezję do podłoża. Zamiast wygrzewania całej partii wyrobów, zogniskowana wiązka laserowa nagrzewa wyłącznie obszar dekorowany bez oddziaływania na pozostałą część wyrobu w procesie, który oszczędza czas i energię.

Wypalanie kolorowych farb ceramicznych i szkieł na typowych podłożach ceramicznych wymaga wykonania wielu zabiegów wstępnych, takich jak:

- opracowanie środka barwiącego odpowiedniego do obróbki laserowej i dla danego podłoża,
- przygotowanie podłoża (np. mycie),
- przygotowanie zawiesiny lub pasty środka zdobniczego,
- nanoszenie zawiesiny/pasty na ceramikę,
- suszenie,
- wypalanie, spiekanie środka zdobniczego z podłożem za pomocą lasera.

Wiadomo, że każda z wyżej wymienionych czynności ma duży wpływ na końcowy wynik wypalania [4–8]. Z braku miejsca zabiegi te nie będą tu opisywane, ponieważ są one specyficzne dla konkretnych ośrodków barwnych i podłoży ceramicznych.

Proces obróbki laserowej powinien z kolei spełniać kilka wymogów warunkujących jego przydatność w praktycznym procesie zdobienia ceramiki:

- środek zdobniczy musi trwale związać się z podłożem w wyniku podgrzania przez promieniowanie laserowe,

- znakowanie powinno nadać określony kolor środka zdobniczego,
- powierzchnia oznakowanego obszaru powinna być gładka i błyszcząca,
- jednoczesne spełnienie tych wszystkich kryteriów jest zadaniem trudnym zarówno technologicznie, jak i ze względu na optymalizację parametrów urządzenia laserowego.

We wszystkich prezentowanych próbach stosowano iterbowy laser włóknowy ciąglego działania model SP-100C-0016 firmy SPI Lasers, UK o mocy maksymalnej 100 W, pracujący na długości fali 1090 nm. Wiązka laserowa była kierowana na wybrany punkt powierzchni roboczej przez skaner galwanometryczny Raylase RLA-1004/Y/D2, zawierający soczewkę F-theta o długości ogniskowej 160 mm. Sterowanie wiązką laserową realizowano za pomocą programu weldMARK™. Zdefiniowano kilka zestawów parametrów roboczych dla programu weldMARK™, które pozwalają wyznaczyć optymalne parametry naświetlania poszczególnych pigmentów.

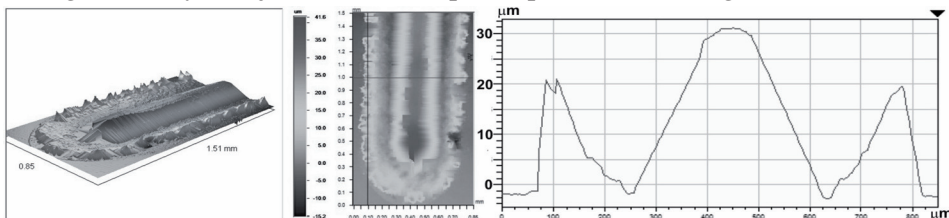
Prace prezentowane w niniejszym artykule były wykonane w Instytucie Ceramiki i Materiałów Budowlanych w Warszawie. Ich celem było opracowanie procesu otrzymywania kolorowego nadruku przy wykorzystaniu środków dekoracyjnych napawanych na powierzchni wyrobów ceramicznych.

2. Wyniki badań profilometrycznych

Technika profilometrii optycznej jest standardową metodą oceny stanu powierzchni odbijających światło. Korzystając z tej metody można określić stan chropowatej, nierównej struktury, pozostałej po różnego typu operacjach technologicznych. W badaniach wykorzystano profilometr optyczny Veeco NT9300, wyznaczając profile linii oraz parametry R_a i R_z .

W badaniach próbki ceramiczne pokrywane były testowanym, czarnym środkiem dekoracyjnym, zawierającym związki Co, Cr, Ni i Fe, o nazwie roboczej MS-14. Pomiary profilów linii były prowadzone dla wielu różnych mocy wiązki laserowej. Pozwoliło to na obserwację wpływu siły napięcia powierzchniowego i ciśnienia odrzutu plazmy na profil linii (rys. 1 i 2). Zgodnie z przedstawioną analizą [8], można przyjąć, że możliwymi siłami działającymi na obserwowane profile są gradienty napięcia powierzchniowego w przetopie (efekt Marangoniego) oraz ciśnienie odrzutu strumienia plazmy w wyniku odparowania. W przedstawionym przypadku nie badano napięć powierzchniowych. Niemniej zgodnie z opisaną teorią [8–9] siły napięcia powierzchniowego zależą od temperatury stopionego materiału (efekt termokapilarny) lub udziału substancji powierzchniowo czynnych (efekt chemikapilarny). W każdym z przypadków materiał pigmentu ulega stopieniu i odparowaniu pod wpływem działania wiązki laserowej. Siły napięcia powierzchniowego w stopionym materiale generalnie maleją ze wzrostem temperatury, tworząc w tym przypadku niepożądane zagłę-

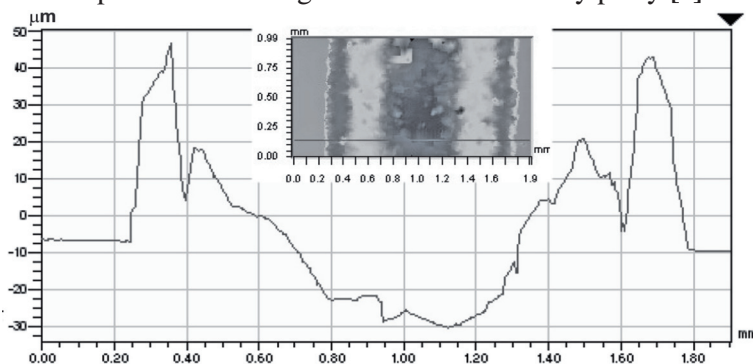
bień w profilu linii. Gazy z atmosfery, rozpuszczone w stopionym materiale, mogą działać jak substancje powierzchniowo czynne, zwiększając w niektórych przypadkach siły napięcia powierzchniowego. Wynikiem wpływu efektu chemikapilarnego związanego z takimi substancjami czynnymi jest tendencja do formowania wypiętrzeń w wyniku ruchu fazy ciekłej z regionu o niskiej wartości do regionu o wysokiej wartości sił napięcia powierzchniowego [8].



Źródło: Opracowanie własne.

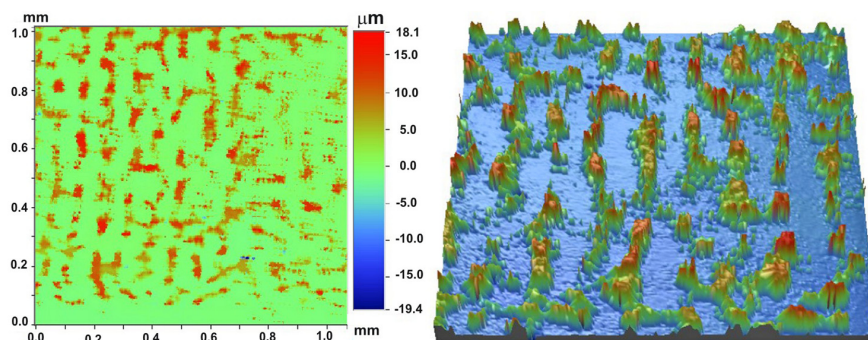
Ryc. 1. Wyniki badania profilu linii wtopionego środka zdobniczego MS-14, naświetlonej wiązką lasera włóknowego o mocy 7,5 W przy szybkości skanowania 15 mm/s. Z lewej strony obraz gradientowy badanego fragmentu linii. Z prawej strony profil linii w miejscu wskazanym poziomą kreską na środkowym obrazie. $R_a = 8,3 \mu\text{m}$, $R_z = 51,5 \mu\text{m}$

Na rycinie 1 pokazano profil linii naświetlonej wiązką laserową o niskiej mocy 7,5 W, a na rycinie 2 o mocy 17,5 W, przy szybkości skanowania w obydwu przypadkach równej 15 mm/s. Przy niskiej mocy wiązki laserowej ciśnienie plazmy jest niskie i nie modyfikuje profilu linii. Kształt profilu linii jest w tym przypadku zeterminowany głównie przez siły napięcia powierzchniowego (ryc. 1). Po zwiększeniu mocy lasera ciśnienie plazmy w środku linii rośnie. W wyniku współdziałania ciśnienia plazmy i sił napięcia powierzchniowego ustala się profil linii z wgłębieniem w środku (ryc. 2). Rolę ciśnienia plazmy oraz sił napięcia powierzchniowego w kształtowaniu profilu linii szczegółowo omawiali autorzy pracy [8].



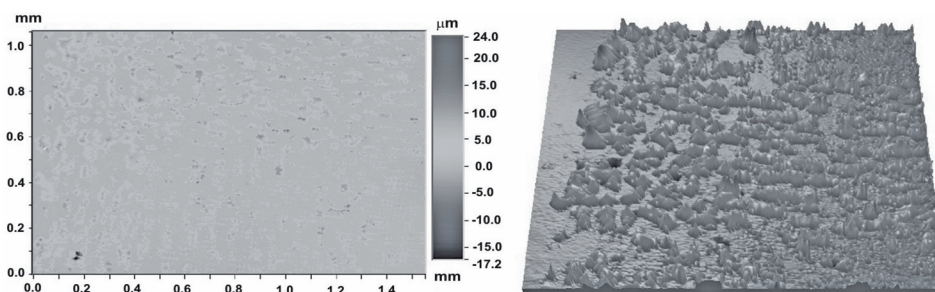
Źródło: Jak w ryc. 1.

Ryc. 2. Wyniki badania profilu linii wtopionego środka barwnego MS-14, naświetlonej wiązką lasera włóknowego o mocy 17,5 W przy szybkości skanowania 15 mm/s. W środku u góry obraz gradientowy badanego fragmentu linii z wskazaniem poziomą kreską miejsca pomiaru profilu linii



Źródło: Jak w ryc. 1.

Ryc. 3. Zobrazowanie profilometryczne prostokątów wypełnionych niebieską farbą 1NK1/M, naświetlonych laserem o mocy 100 W, szybkości skanowania 1250 mm/s. $R_a = 2,9 \mu\text{m}$, $R_z = 26,6 \mu\text{m}$



Źródło: Jak w ryc. 1.

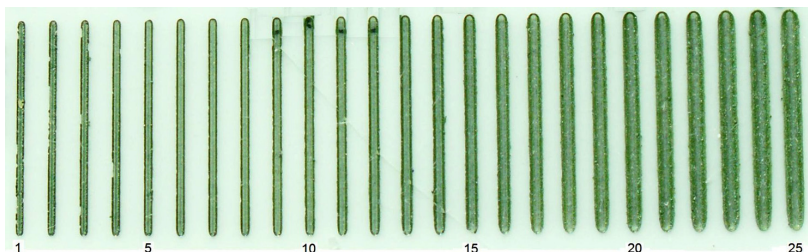
Ryc. 4. Zobrazowanie profilometryczne prostokątów wypełnionych farbą niebieską 1NK1/M, naświetlonych laserem o mocy 100 W, szybkości skanowania 1250 mm/s. $R_a = 1,9 \mu\text{m}$, $R_z = 25,1 \mu\text{m}$

Na rycinach 3 i 4 przedstawiono wyniki stapiania powierzchniowego z białym podłożem ceramicznym komercyjnej, naszkliwej niebieskiej farby ceramicznej, zawierającej Co jako barwnik. Moc wiązki laserowej wynosiła 100 W, a szybkość skanowania ustalono na 1250 mm/s. Badano wpływ sposobu wypełnienia obszaru prostokątnego na wynik spiekania. Rezultat naświetlania obszarów prostokątnych okazał się zależny od mocy wiązki laserowej, szybkości skanowania, współczynnika absorpcji promieniowania laserowego oraz od współczynników przewodnictwa materiałów uczestniczących w procesie oddziaływania. W zależności od szybkości skanowania i mocy wiązki udział tych czynników w formowaniu struktury spiekanej warstwy był różny. Na rycinie 3 pokazano wynik spiekania przy wypełnieniu prostokąta liniami równoległymi rozmieszczonymi w odstępach 0,1 mm. Prostokąt był naświetlany jednokrotnie. W strukturze oszklenia można zauważyć układ liniowy, będący odwzorowaniem kierunku skanowania wiązki laserowej. Na rycinie 4 pokazano wynik spiekania przy

wypełnieniu prostokąta liniami skrzyżowanymi, w odstępnie 0,1 mm. Prostokąt był naświetlany dwukrotnie. Parametr R_a przybiera wartość 2,9 μm w pierwszym przypadku i 1,9 μm w drugim. Wynika stąd, że w omawianym przypadku dwukrotne naświetlanie obniża chropowatość spiekanej warstwy, przedłużając jednak czas wykonywania pokrycia.

3. Wyniki badań geometrii i składu chemicznego linii

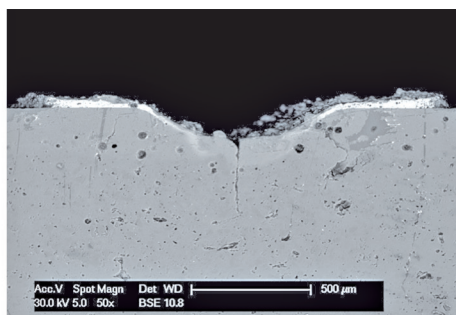
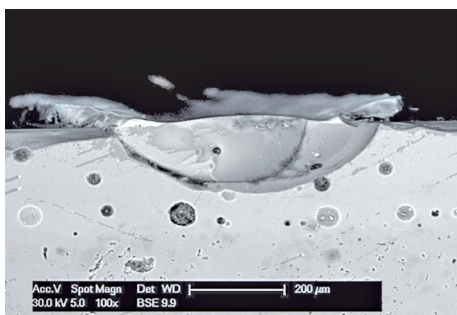
Analizowano napawane obszary próbek pokryte komercyjną, zieloną naszkliwną farbą ceramiczną 1X-Z3, zawierającą chrom (ryc. 5). Rycina 6 przedstawia fotografie poprzecznych przekrojów wybranych linii 1 i 25, wykonane przy użyciu elektronowego mikroskopu skaningowego. Zauważyć należy odspojenie ścieżki od podłoża oraz pęknięcia wywołane przez naprężenia termosprężyste.



Źródło: Foto: Antoni Sarzyński.

Ryc. 5. Fotografie linii komercyjnej farby 1X-Z3 naświetlonych wiązką laserową o mocy 20 W.

Długość każdej linii wynosi 20 mm. Liczbami oznaczono numery linii. Szybkość skanowania zmieniana była liniowo od 20 mm/s dla linii nr 1 do 2 mm/s dla linii nr 25 z krokiem 0,75 mm/s

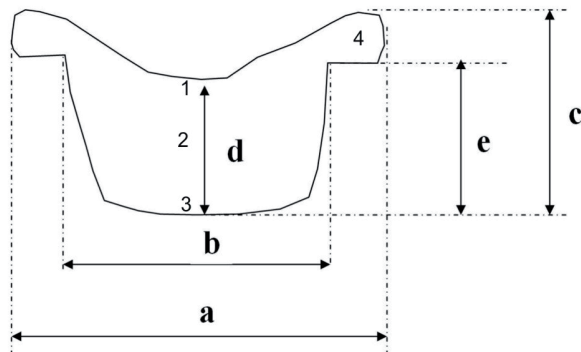


Źródło: Jak w ryc. 1.

Ryc. 6. Fotografie SEM wybranych, charakterystycznych ścieżek próbki pokrytej zieloną farbą 1X-Z3: (ryc. 5): a) ścieżka nr 1, b) ścieżka nr 25

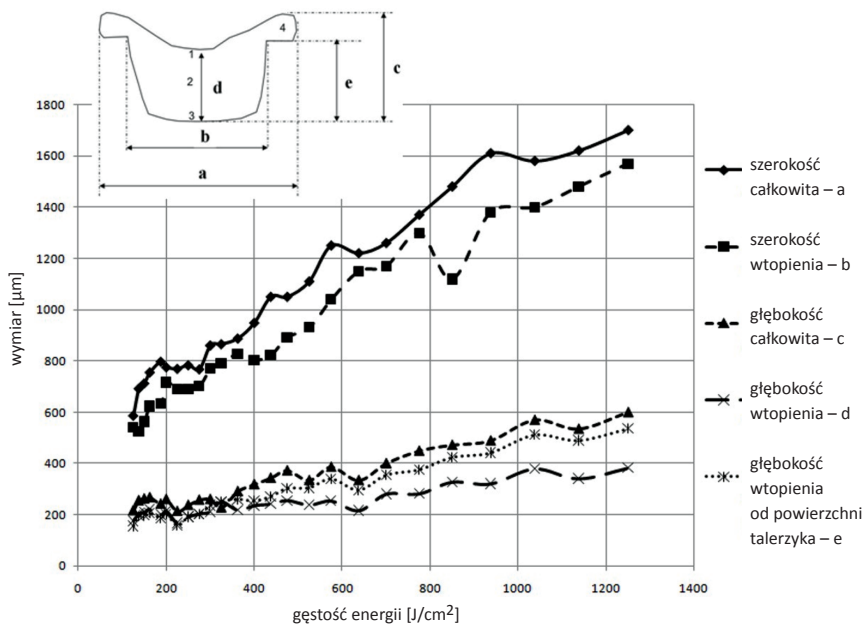
Większość linii charakteryzowała się kształtem pokazanym na rycinie 7. Liczby 1, 2, 3 i 4 na tejże rycinie wskazują położenia punktów przeprowadzonych analiz chemicznych. Do scharakteryzowania ścieżek wybrano następujące parametry: a – całkowita szerokość ścieżki, b – szerokość przetopienia, c – całkowita

głębokość, d – głębokość strefy przetopienia mierzona od dna krateru, e – głębokość strefy przetopienia podłoża liczona od powierzchni bazowej podłoża ceramicznego. Wartości tych parametrów zostały wyznaczone w wyniku analizy fotografii z mikroskopu elektronowego. Na rycinie 8 zamieszczono wykresy tych parametrów w funkcji gęstości energii wiązki laserowej.



Źródło: Jak w ryc. 1.

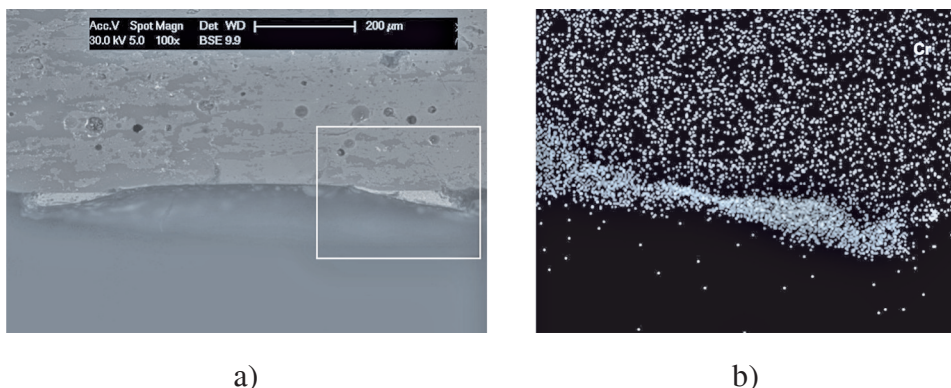
Ryc. 7. Schemat ścieżki i definicja parametrów charakteryzujących jej wymiary geometryczne. Cyframi 1, 2, 3 i 4 oznaczono położenia punktów, w których analizowano skład chemiczny



Źródło: Jak w ryc. 1.

Ryc. 8. Ilustracja graficzna wyników pomiaru geometrii przetopienia w funkcji gęstości energii padającego promieniowania laserowego

W przypadku zaprezentowanym na rycinie 5 chrom jest pierwiastkiem decydującym o barwie pigmentu. Na rycinie 9 przedstawiono przykład rozkładu koncentracji chromu w przekroju poprzecznym spoiny z podłożem ścieżki nr 11 (moc 20 W, gęstość energii 325 J/cm²).



Źródło: Jak w ryc. 1.

Ryc. 9. Rozkład koncentracji chromu w przekroju poprzecznym ścieżki nr 11 (ryc. 5):

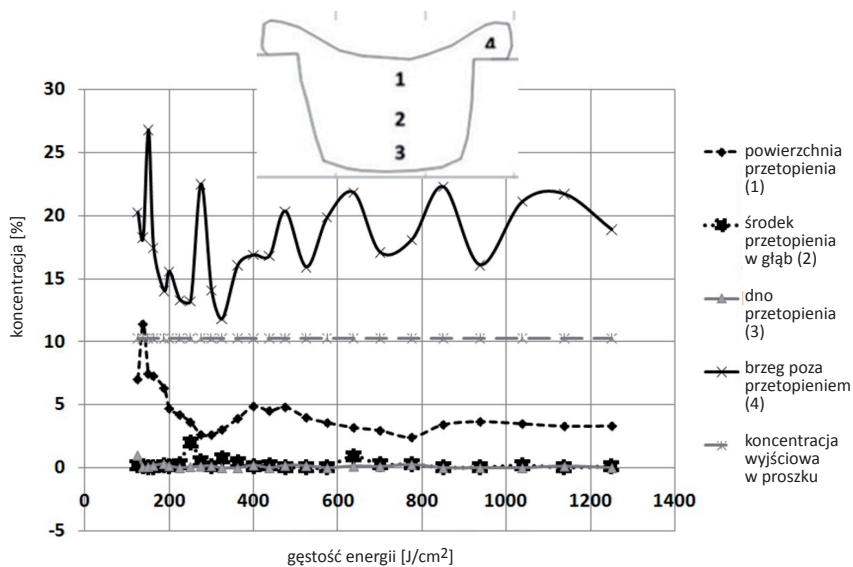
a) zdjęcie SEM przekroju w modzie SE; b) rozkład koncentracji chromu w obrębie białego kwadratu z ryc. 9 a

Proces obróbki laserowej powoduje przemieszczanie pierwiastków w obrębie linii związane z hydrodynamicznym przepływem stopionego pigmentu oraz podłoża. Podczas obróbki laserowej część minerałów może ulegać rozkładowi chemicznemu, a także odparowaniu. Wymienione niepożądane zjawiska powodują zmiany koncentracji poszczególnych pierwiastków, co objawia się między innymi zmianą koloru w obrębie linii.

Związki chromu zniknęły praktycznie ze strefy przetopienia. Ubytku tego nie tłumaczy niewielki wzrost jego koncentracji (dla wyższych energii) w obszarze 4 ze względu na nieporównywalne objętości tego obszaru i całej strefy przetopienia. Najprawdopodobniej nastąpiło więc odparowanie Cr, być może poprzedzone rozpadem jego związków pod wpływem powstającej temperatury w miejscu obróbki. Potwierdzają to zdjęcia (ryc. 5), na których wszystkie linie są w środku znacznie jaśniejsze, o barwie zbliżającej się do barwy podłoża. Zielonkawy kolor jest wynikiem obecności chromu w warstwie powierzchniowej (obszar 1). Brzegi linii oddają kolor pigmentu, co potwierdzają wyniki pomiaru koncentracji w obszarze 4 (intensywna zieleń). Optymalny proces musi być więc prowadzony tak, aby w strefie przetopienia zachować związki definiujące barwę nakładanej farby.

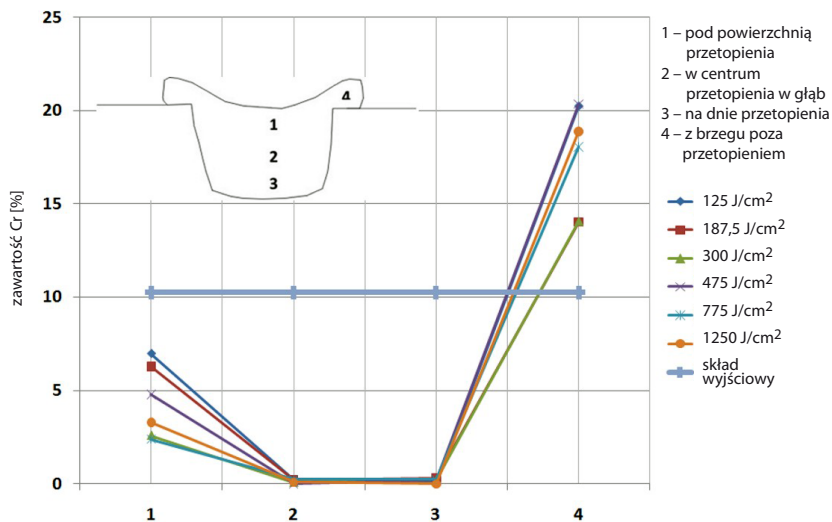
Widoczne na rycinie 10 fluktuacje zawartości są raczej związane ze sposobem pomiaru. Ze zdjęć zamieszczonych na rycinie 9 wynika, że pigment po krystalizacji rozdziela się na ziarna polikrystaliczne o różnym składzie, dlatego chrom w farbie nie jest rozłożony w sposób jednorodny, lecz występuje w ziarnach

polikrystalicznych, co powoduje fluktuacje wyników pomiaru widoczne na rycinie 10.



Źródło: Jak w ryc. 1.

Ryc. 10. Rozkład koncentracji chromu w poszczególnych strefach ścieżki w funkcji gęstości energii laserowej

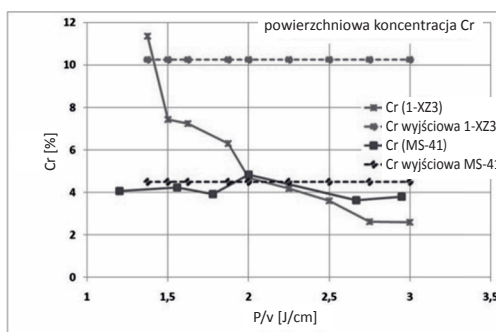
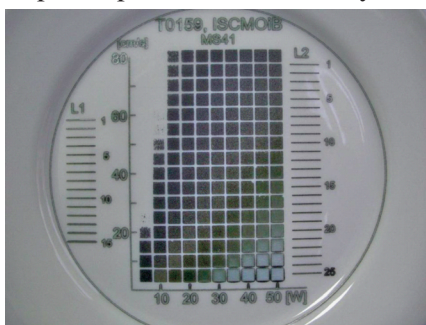


Źródło: Jak w ryc. 1.

Ryc. 11. Zmiany koncentracji chromu w różnych miejscach pomiarowych przy różnych gęstościach energii laserowej

Dokładniejszy pomiar zawartości pierwiastków wymagałby uśrednienia po wielu pomiarach. Dodatkowo, zmiany koncentracji chromu w różnych miejscach przetopienia ilustruje rycina 11. Przyjmując, że średnia zawartość chromu w strefie 4 (na brzegu ścieżki) wynosi ok. 20%, można stwierdzić, że jego koncentracja w tym miejscu wzrasta w przybliżeniu dwukrotnie w porównaniu z wyjściową zawartością chromu w farbie. Jednocześnie praktycznie znika on z obszarów poddanych bezpośredniemu działaniu wiązki laserowej.

Na rycinie 12 a przedstawiono zdjęcie talerzyka ceramicznego z nałożonym materiałem barwnym MS-41 po naświetleniu laserowym w szerokim zakresie zmian prędkości skanowania i mocy wyjściowej lasera. Chrom stanowi jeden z pierwiastków wchodzący zarówno w skład farby 1-XZ3, jak i środka zdobniczego MS-41. Na rycinie 12 b przedstawiono porównanie zmian powierzchniowych koncentracji chromu w funkcji stosunku mocy wyjściowej lasera do prędkości skanowania dla obu środków zdobniczych. Widać wyraźnie stabilizację koncentracji Cr w przypadku środka MS-41 w przedziale optymalnych dla procesu stapiania parametrów laserowych.



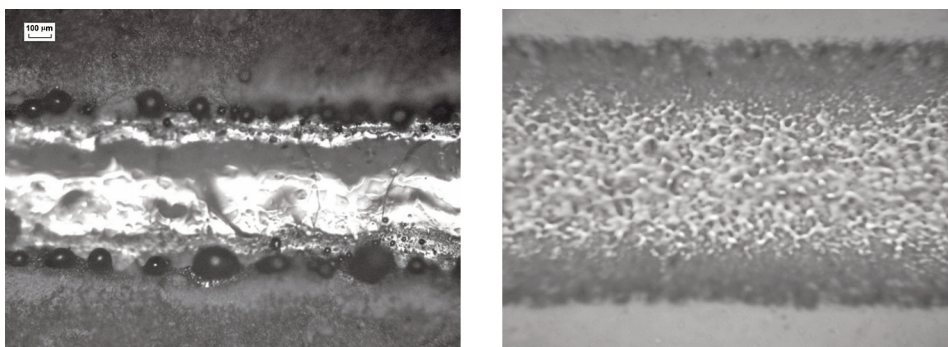
Źródło: Jak w ryc. 1.

Ryc. 12 a) Wynik naświetlania laserowego białego talerzyka ceramicznego z nałożonym materiałem o symbolu MS-41 (kolor czarny), metodyka przedstawiona w [11]; b) porównanie zmian koncentracji chromu na powierzchni oszklenia w funkcji stosunku P/v dla badanej wcześniej farby ceramicznej 1-XZ3 i dla MS-41 przy optymalnych parametrach procesu stapiania

4. Podsumowanie

Wykonano badania profilometryczne pigmentu spiekanego w postaci linii oraz powierzchni. Z badań tych wynika, że dużą rolę w kształtowaniu wypalanych ścieżek oraz rozkładu środków barwnych na dużych powierzchniach odgrywają siły napięcia powierzchniowego. Przy dużej mocy wiązki laserowej dodatkowym czynnikiem, wpływającym na rozmieszczenie środka zdobniczego, jest wysokie ciśnienie plazmy. Przeprowadzono badania składu chemicznego w obrębie ścieżki wypalanej przez promieniowanie laserowe. Na przykładzie chromu, nadającego zieloną barwę farbie 1X-23, pokazano przemieszczanie tego

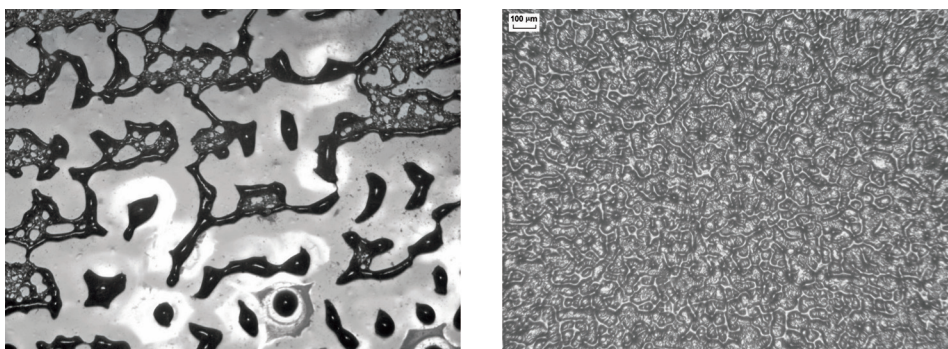
pierwiastka w obrębie linii związane z przepływem stopionej farby i materiału podłoża oraz reakcjami chemicznymi pod wpływem wysokiej temperatury.



Źródło: Mikrofotografie Antoni Sarzyński.

Ryc. 13. Porównanie linii naświetlonych przy różnych parametrach obróbki:

- a) moc lasera 100 W, szybkość skanowania 100 mm/s; b) moc lasera 100 W, szybkość skanowania 12,5 mm/s. Szerokość obszaru na zdjęciach wynosi 2 mm



Źródło: Mikrofotografie Antoni Sarzyński.

Ryc. 14. Porównanie obszarów prostokątnych naświetlonych przy różnych parametrach obróbki:

- a) moc lasera 4 W, szybkość skanowania 5,3 mm/s; b) moc lasera 50 W, szybkość skanowania 1000 mm/s. Szerokość obszaru na zdjęciach wynosi 2 mm

Wykonane prace dotyczące chemicznego składu nanoszonych materiałów, jakości i grubości natrykiwanych warstw oraz parametrów obróbki laserowej pozwoliły znacznie poprawić jakość znakowanych linii (ryc. 13) i obszarów (ryc. 14). Rysunki 13 a i 14 a przedstawiają wyniki naświetleń laserowych realizowanych w trakcie prób początkowych, przy wykorzystaniu komercyjnych farb ceramicznych używanych w procesach wypalania piecowego. Testowane nowe środki barwiące (ryc. 13 b, 14 b) zawierają dodatki obniżające siły napięcia powierzchniowego i redukujące twardość szkliwa*.

*Praca została wykonana w ramach projektu Inicjatywy Technologicznej I, Programu Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego.

Literatura

- [1] Sintec Optronics Pte Ltd, Laser marking technologies, www.sintecoptronics.com/ref/LaserMarking.pdf (28.04.2011).
- [2] *LIA handbook of laser materials processing*, ed. J.F. Ready, Laser Institute of America, Magnolia Publishing, Inc., Orlando 2001.
- [3] Steen W.M., *Laser material processing*, Springer, London–Heidelberg–New York 1991.
- [4] Akhter R., Li L., Edwards R.E., Gale A.W., *Rapid laser surface enamelling by powder feeding technique*, „Applied Surface Science” 2003, Vol. 208/209, s. 453–457.
- [5] Klocke F., Derichs C., Ader C., Demmer A., *Investigations on laser sintering of ceramic slurries*, „Production Engineering Research and Development” 2007, No. 1, s. 279–284.
- [6] 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” 2006, Vol. 253, s. 2272–2277.
- [7] Fernández-Pradas J.M., Restrepo J.W., Gómez M.A., Serra P., Morenza J.L., *Laser printing of enamels on tiles*, „Applied Surface Science” 2007, Vol. 253, s. 7733–7737.
- [8] Yasa E., Kruth J.-P., *An Experimental study of process parameters in laser marking*, [w:] *Proceedings of 5th International Conference and Exhibition on Design and Production of Machines and Dies/Molds*, Kusadasi, Aydin 2009, s. 213–221.
- [9] Rohde M., *CFD-methods applied to dispersed particle flow within melt pools during laser induced surface modification processes of ceramics*, [w:] *European Conference on Computational Fluid Dynamics 2006*, eds. P. Wesseling, E. Oñate, J. Périaux, Delft University of Technology, „The Netherlands” 2006, s. 1–13.
- [10] Bosman J., *Processe and strategies for solid state Q-switch laser marking of polymers*, http://doc.utwente.nl/58020/1/thesis_Bosman.pdf (28.04.2011).

DANUTA CHMIELEWSKA
BARBARA SYNOWIEC
ANDRZEJ OLSZYNA
JAN MARCZAK
ANTONI SARZYŃSKI
MAREK STRZELEC

MIGRATION OF ELEMENTS ON THE BASE OF CHROMIUM IN COLOUR LAYERS DEPOSITED ON CERAMIC SUBSTRATE UNDER THE INFLUENCE OF LASER TREATMENT

This paper summarizes the experimental results in the laser firing of colour agents on ceramic substrates. White glazed and fired ceramic plates were used as the substrate, while the deposited powders were mixtures containing ceramic colours and other colour agents. Various geometric patterns

were deposited by a cw fiber laser with speed controlled by a set of galvanometric scanners. The results, analyzed by means of optical microscopy, SEM EDS and laser profilometry explained the visually observed changes in pattern colours caused by the migration of pigment particles (characteristic elements) and allowed development of proper laser process.