## SZEGEDI TUDOMÁNYEGYETEM

TERMÉSZETTUDOMÁNYI KAR

# Lézeres Technológia a Herendi Porcelán Sérüléseinek Javítására

Képíró Ibolya

## DIPLOMAMUNKA

fizikus szak

Témavezető: dr. Osvay Károly egyetemi docens

OPTIKAI ÉS KVANTUMELEKTRONIKAI TANSZÉK

2004

## NYILATKOZAT

Alulírott Képíró Ibolya fizikus szakos hallgató, kijelentem, hogy a diplomadolgozatban foglaltak saját munkám eredményei, és csak a hivatkozott forrásokat (szakirodalom, eszközök, stb.) használtam fel.

Tudomásul veszem azt, hogy diplomamunkámat a Szegedi Tudományegyetem könyvtárában, a kölcsönözhető könyvek között helyezik el.

Szeged, 2004. április 30.

## Tartalomjegyzék

| I. Bevezetés  | 5  |
|---|----|
| I.1 Porcelángyártás   | 5  |
| I.2 A porcelán gyártás közben bekövetkező sérülései                   | 6  |
| I.3 Célkitűzések és peremfeltételek                                   | 6  |
| II. SPEKTROSZKÓPIAI ELEMZÉS   | 8  |
| II.1 Felvételi technika   | 8  |
| II.2 Az anyagok elemzése és a minta-előkészítési eljárás              | 9  |
| II.2.1 Szuszpenziók vizsgálata  | 9  |
| II.2.2 Előkészítés spektroszkópiai elemzéshez (IR-tartományban)       | 10 |
| II.3 Spektrumok   | 12 |
| II.3.1 Ultraibolya-látható (UV-VIS) tartomány                         | 12 |
| II.3.2 Közeli infravörös (NIR) tartomány                              | 12 |
| II.3.3 Közép- és távoli infravörös (IR-FIR) tartomány                 | 13 |
| II.4 Kvantitatív analízis   | 14 |
| III. Eszközök és Módszerek  | 16 |
| III.1 Kísérleti elrendezés  | 16 |
| III.2 Kiégetett porcelán vizsgálata optikai mikroszkóppal             | 17 |
| III.2.1 A porcelán keresztmetszeti vizsgálata                         | 17 |
| III.2.2 A porcelán felszíni vizsgálata                                | 17 |
| III.3 A minták és előkészítésük                                       | 18 |
| III.3.1 Javítóanyag porcelánhordozón (VII-IX. fejezet)                | 18 |
| III.3.2 Mesterséges sérülések javítása                                | 18 |
| III.4 A vizsgálatok menete és módszerei                               | 19 |
| IV. A MINTÁK SZERKEZETI ÁTALAKULÁSÁNAK FOLYAMATA ÉS JELLEMZÉSE        | 20 |
| IV.1 Fázisátalakulások homogén anyag (porcelánhordozó) esetén         | 20 |
| IV.1.1 Olvadás és szétterülés   | 20 |
| IV.1.2 Hűlés és üvegesedés  | 21 |
| IV.2 Repedések  | 22 |
| IV.2.1 Hajszálrepedések kialakulása                                   | 22 |
| IV.2.2 Hajszálrepedések megelőzése                                    | 22 |
| IV.2.3 (Erősebb) repedések kialakulása                                | 22 |
| IV.2.4 (Erősebb) repedések megelőzése                                 | 22 |
| IV.3 Különbségek és finomítások bevont anyag (porcelánhordozó) esetén | 23 |
| IV.3.1 Folyadék-szilárd határfelület                                  | 23 |
| IV.3.2 Folyadék-folyadék határfelület                                 | 23 |
| IV.3.3 Forrás-folyadék "határfelület"                                 | 23 |

| IV.3.4 A bevonatok és a repedések                              | 24 |
|--|----|
| IV.4 A mintak kiserletekben mert jellemzoi                     | 24 |
| V. A BESUGÁRZOTT FELSZÍN KÖRÜLI HŐMÉRSÉKLET-ELOSZLÁS MÉRÉSE    | 25 |
| VI. A mérések menete és az eredmények ábrázolása               | 28 |
| VII. Fehér porcelánhordozó                                     | 29 |
| VII.1 Sérülési határ   | 29 |
| VII.2 Repedések  | 29 |
| VIII. JAVÍTÓMÁZ FEHÉR PORCELÁNHORDOZÓN                         | 29 |
| VIII.1 Sérülési határ  | 29 |
| VIII.2 Belső gyűrű   | 30 |
| VIII.3 Külső gyűrű   | 31 |
| VIII.4 A belső és külső gyűrűk aránya                          | 32 |
| VIII.5 Repedések   | 33 |
| VIII.6 Elő- és utókezelés hatása a hajszálrepedésekre          | 33 |
| IX. TÖMŐANYAG FEHÉR PORCELÁNHORDOZÓN                           | 35 |
| IX.1 Sérülési és olvadási határ                                | 35 |
| IX.2 Belső gyűrű   | 35 |
| IX.3 Lézeres előmelegítés és belső gyűrű                       | 36 |
| IX.4 Külső gyűrű   | 37 |
| IX.5 A belső- és a külső gyűrűk aránya                         | 38 |
| IX.6 Repedések   | 38 |
| X. ÖSSZEHASONLÍTÓ ELEMZÉSEK (OLVADÁS-ÜVEGESEDÉS)               | 40 |
| XI. SÉRÜLT FELÜLETEK JAVÍTÁSA                                  | 41 |
| XII. TECHNOLÓGIAI JAVASLAT                                     | 44 |
| XIII. Összefoglalás  | 45 |
| Köszönetnyilvánítás  | 46 |
| Függelékek   | 47 |
| I. Porcelángyártás   | 47 |
| I.1 Alapanyagok és massza-előállítás                           | 47 |
| I.2 Átalakítási módok  | 48 |
| 2.1 Korongolás   | 48 |
| 2.2 Öntés  | 49 |
| I.3. Ragasztás, áttörés, szárítás                              | 50 |
| I.4. Mázolás, égetés   | 51 |
| I.5 A porcelán díszítése, porcelán festékek                    | 54 |
| II. Összefoglaló táblázat (utómelegítések kivételével)         | 55 |
| III. Lézer-anyag kölcsönhatás mikroszkópos elemzése (képanyag) | 56 |
| Irodalomjegyzék  | 60 |

#### I. BEVEZETÉS

#### I.1 Porcelángyártás

A klasszikus európai kerámiai termékeket - köztük a porcelánt is - kaolin<sup>1</sup>, kvarc<sup>2</sup> és földpát<sup>3</sup> építik fel. A Herendi Porcelánmanufaktúra Rt. [1] által használt ún. klasszikus, európai, kemény fehér porcelán [2] masszája: 50% kaolin, 25% földpát és 25% kvarc. A kaolin jellemző tulajdonsága, hogy vízzel keverve képlékeny, jól formázható, a belőle formázott tárgy szárítás, illetve égetés után is megőrzi alakját. Nedvességtartalmát tovább növelve folyékony iszapot képez, amely lehetővé teszi bonyolult idomok öntését. A földpát az égetés során



bekövetkező tömörödést segíti elő, mivel nagy alkáli-oxid tartalma miatt már 1000°C feletti hőmérsékleten olvadni kezd. A kvarc szerepe kettős: részt vesz az átlátszóság kialakulásában, és jelentősen befolyásolja a cserép égetés alatti állékonyságát. A kerámiagyártás során további segédanyagokat (pl. gipsz) is felhasználnak. A gipszet meghatározott mennyiségű vízzel elkeverve önthető pépet kapnak, amely viszonylag rövid idő alatt megszilárdul.

A nyersen elkészített öntött vagy formázott terméket égetés előtt ki kell szárítani, mert a nedves terméket az égetés során a gyors hőmérséklet-emelkedés miatt fellépő hirtelen gőzfejlődés robbanásszerűen szétvetné. A vastag falú, sok ragasztási felületet tartalmazó termékek, például bonyolult figurák, akár 3-4 hétig is száradhatnak. A formálhatóság (vagy önthetőség) céljából hozzákevert víz szárításkor eltávozik.

A kiszárított porcelánokat mázolás előtt ki kell égetni<sup>4</sup>, ekkor a kaolin elbomlik, az anyag elveszti plasztikusságát. A zsengélésre azért van szükség, mert a vékonyfalú porcelántárgyak a máziszapban szétáznának, és a kis szilárdságú nyersáru mázolása is igen körülményes lenne. A porcelánok jelentős részét az első égetés után mázréteggel bevonják.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> speciális fehér agyag, amely a feldolgozhatóságot biztosítja

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> soványítóanyag, a kész porcelán keménységét adja

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> olvasztóanyag, amely az áttetszőséget biztosítja

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup> Első égetés, a zsengélés 940-1000°C-on történik.

A porcelánmáz elsősorban esztétikai szempontból jelentős, ugyanakkor javítja a porcelánedények tisztíthatóságát, szilárdságát, fontos a festék hordozójaként, továbbá színes mázként díszítő szerepe is van.

A kerámia áruk, köztük a porcelán is az égetés során éri el végleges szilárdságát és formáját. A plasztikus tulajdonságot mutató nyers masszából az égetés során keletkezik porcelán, ami 60-65% üveges fázist, 26-30% polikristályt és 8-10% fel nem oldott kvarcot tartalmaz. Az égetéskor bonyolult szilárdfázisú kémiai reakciók játszódnak le, amelyeknek alakulása az égetés vezetésétől függ. A kemencéből kiszedett áru máztalan felületeit csiszolják: a csiszolást, polírozást addig kell végezni, amíg a máztalan és a mázas felület azonos simaságú, és fényességű lesz. Ezzel a folyamattal befejeződik a porcelán fehéráru előállítása, a díszítés műveletei következnek. A porcelángyártás további részletei az I. Függelékben találhatók.

#### I.2 A porcelán gyártás közben bekövetkező sérülései

A gyártás, és alapanyag-előkészítési folyamatok során bekövetkezhetnek mázlefolyások, megjelenhetnek levegőzárványok, mázhibák, támasztékok okozta mázhiány. Ezek újramázolással és újraégetéssel javíthatók, melyek viszont a porcelán-termelés hatékonyságát rontják. Ezért a Herendi Porcelánmanufaktúra Rt. felkérte a Szegedi Tudományegyetem Optikai és Kvantumelektronikai Tanszékét, hogy vizsgálja meg a kiégetett porcelánon keletkezett sérülések lézeres megmunkálással történő kijavításának lehetőségét. A felkérés nyomán végzett kutatómunka eredményeit a jelen diplomamunka mutatja be.

#### I.3 Célkitűzések és peremfeltételek

Célom volt a Herendi Porcelánmanufaktúra Rt. által rendelkezésünkre bocsátott szuszpenziók (máz, tömőanyag) és porcelán spektroszkópiai elemzése, a korrekcióhoz alkalmas lézer kiválasztása és működési paramétereinek meghatározása, a lézeres besugárzás hatásainak tanulmányozása és ezen alapuló új javítási technológia kidolgozása.

A felkérés szerint a sérülések teljes eltüntetésére továbbra is a jelenleg alkalmazott anyagokat (máz, tömőanyag) használtam fel abból a célból, hogy az alapvető gyártási és előállítási folyamat a lehető legkisebb beavatkozást szenvedje el. Ennek megfelelően nem számoltunk sem a fehér porcelánhordozók gyártási technológiájának esetleges megváltoztatásával, sem pedig új, a lézeres kezelésnek talán jobban megfelelő anyag kikísérletezésével. A javasolt lézeres javítótechnológia így a következő: a jelenlegi minta-előkészítési eljárás teljes megtartásával - vagy csak a javítómázt vagy csak a tömőanyagot helyezzük el a sérült felületre. Ezt egy alkalmas lézerrel besugározzuk, amelynek hatására a javítóanyagok – és részben a porcelánhordozó – lokálisan megolvadnak, majd hűlés után a megfelelő felületi minőséget (színárnyalat, csillogás, simaság) érik el úgy, hogy a kezelt felület lehetőleg repedésmentes legyen, valamint a normális használat következtében esetleg fellépő hőhatásokra a szokásos érzékenységet mutassa.

Mindezek érdekében a következő főbb vizsgálatokat végeztem el:

- A porcelánhordozó illetve a kezelő anyagok (javítómáz és tömőanyag) spektroszkópiai vizsgálata;
- A lézeres besugárzás hatására létrejövő hőmérsékleti-eloszlás tér- és időbeli vizsgálata;
- A porcelánhordozó olvadási / repedési határának megállapítása;
- A javítómáz- illetve a tömőanyag lézeres olvaszthatóságának és üvegesedésének, ill. ezek határainak megállapítása.

Az elvégzett vizsgálatok eredményeit a dolgozat következő fejezetei részletesen tartalmazzák. A vizsgálatokból leszűrt következtetések fényében javaslatot tettünk a Herendi Porcelánmanufaktúra Rt.-nek alternatív lézeres javítási technológiára.

## II. SPEKTROSZKÓPIAI ELEMZÉS

#### II.1 Felvételi technika

Ebben az alfejezetben részletesen csak az infravörös felvételi technikai [3], [4] eljárásokat ismertetem<sup>5</sup>, mert a szuszpenziók jelentős abszorpciója ebbe a tartományba esett.

A szilárd anyagok vagy oldott állapotban, vagy különféle preparálási módszerek alkalmazása után szilárd halmazállapotban vizsgálhatók spektroszkópiailag. Igaz, hogy sok esetben az oldatos felvétel mellett a szilárd halmazállapotú minta infravörös spektrumára is kíváncsiak vagyunk, vagy a vizsgált anyagunk erősen poláris, sok elnyelési sávval rendelkező oldószerben oldódik. A spektroszkópiai elemzéshez annyira kevés anyag állt rendelkezésünkre, hogy oldatos felvételből nem lehetett volna készíteni kielégítő minőségű spektrumot. Ilyen esetekben a spektrumot szilárd anyagból kell felvennünk. A kémiai analízis eredménye (II.2 fejezet) is az, hogy a szuszpenziók spektruma csak szilárd halmazállapotú anyagból vehető fel, ugyanis oldat (víz, alkohol, savak felhasználásával) nem készíthető.

Inhomogén formában két, gyakran alkalmazott preparálási módszer használható, a szuszpenziós vagy mull technika és a pasztilla-sajtolási technika. Mindkét módszer elve az, hogy a finomra porított spektroszkopizálandó anyagot egy lehetőleg infravörös abszorpciómentes vagy kevés abszorpciós sávval rendelkező anyagba ágyazva vizsgáljuk – esetünkben ez kálium-bromid -, ezáltal a vizsgálandó anyagrészek és a levegő határfelületén létrejövő szórt fényt megszüntetjük. A beágyazó és vizsgálandó anyag határfelületén szóródó fény mennyiségét a két anyag törésmutatójának közelítésével csökkentjük. Minél kisebb a törésmutató-különbség, minél tökéletesebb a porítás, annál kevesebb lesz a mintán a szórt fény mennyisége. Lényeges, hogy a minta porítása lehetőleg úgy történjen, hogy a részecskék közepes átmérője kisebb vagy legfeljebb akkora legyen, mint az alkalmazott spektrumtartomány legkisebb hullámhossza. Ha a tablettában egyenlőtlen a részecskék átmérőjének méreteloszlása, az abszorpciós koefficiens 20-30%kal is a várt érték alatt maradhat. A KBr-ot és a szuszpenziókból nyert port ezért először speciális vibrációs malomban őröltem, majd achátmozsárban tovább porítottam. Pasztilla sajtolási technika alkalmazása esetén a mintát megfelelő sajtoló formában - lehetőleg vákuumban - pasztillává sajtoljuk. A sajtolás nagy nyomáson megy végbe, amelyen a

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup> Azokat a módszereket, amelyeket a spektrumok felvételénél más hullámhossz-tartományban alkalmaztam – az egyes tartományok alfejezeteiben ismertetem.

pasztillázó anyag hidegen folyós, plasztikus állapotba kerül, beágyazza a vizsgálandó anyagot, és a sajtolás befejeztével áttetsző pasztillát képez vele. A keverés és sajtolás során különböző kémiai átalakulások (II.2.2 alfejezet) is bekövetkezhetnek. Ezek egy részében a pasztillázó anyag kationjai és anionjai katalitikus hatást fejtenek ki, vagy maguk is részt vesznek a folyamatban. A kálium-bromid vagy az általa abszorbeált víz katalitikus hatású<sup>6</sup> lehet az optikailag aktív anyagok racemizálódási folyamataira. Az abszorbeált víz nagyon reakcióképes, higroszkópos anyagokkal rögtön hidrátot képez (savanhidridek, oxidok) és az észtereket, savkloridokat lebontja.

A pasztilla-sajtolási technika mellett a spektrum felvehető *diffúz reflexióval* is. A reflexiós spektroszkópiának a felületek tanulmányozásában van nagy jelentősége. Mint ahogy bármely anyag transzmissziója - az anyagra eső és azon áthaladó fény intenzitásának viszonya - specifikus tulajdonság, ugyanúgy az anyagra eső és arról reflektált fény intenzitásának viszonya is az adott anyagra jellemző. A reflexióképesség két részből áll: reguláris reflexióból, és diffúz reflexióból. Ez utóbbi úgy jön létre, hogy a sugár behatol az anyagba, ott részben abszorbeálódik, részben többszöri szóródás után ismét kilép az anyagból. A reguláris reflexió mértékét arany vagy ezüsttükörre, a diffúz reflexiót alumínium felületre felvitt magnézium-oxid és magnézium-karbonát rétegre vonatkoztatjuk.

#### II.2 Az anyagok elemzése és a minta-előkészítési eljárás

#### II.2.1 Szuszpenziók vizsgálata

A szuszpenziók előzetes kémiai analízisének eredménye: vízben nem oldódnak az anyagok, tömény sósav hatására pezsegnek (CO<sub>3</sub>-tartalom), salétromsav hatására a reagensek gázfejlődést mutattak. Az anyagok (javítómáz, tömőanyag) egyik alkalmazott vegyületben sem oldódnak, így *oldat formájában a spektroszkópiai elemzés nem végezhető el.* A lángfestés alkáli földfémekhez, földfémekhez hasonló színképet adott. A vizsgálatok során kapott eredmények alapján kizárható, hogy a szuszpenziók - Sn, K, Ca, Sr, Ba, N-tartalmúak. Az összetétel pontos megállapításához ICP elem-analízis<sup>7</sup>, röntgen-fluoreszcencia javasolt.

<sup>&</sup>lt;sup>6</sup> Teljesen tiszta kálium-bromidban kevésbé reakcióképes a víz, de az alkálitartalom csekély feleslege már katalizálólag hat a fenti reakciókra.

<sup>&</sup>lt;sup>7</sup> A lézer-anyag kölcsönhatás tanulmányozásához a rendelkezésre álló szuszpenziók összetételének ismerete nem volt szükséges, ezért ilyen irányú elemzést nem végeztem.

#### II.2.2 Előkészítés spektroszkópiai elemzéshez (IR-tartományban)

Eltekintve attól, hogy sok esetben, amikor az anyag csak erősen poláris, sok elnyelési sávval rendelkező oldószerben oldódna, ez az egyetlen preparálási eljárás, még külön előnye az is, hogy anyagigénye rendkívül kicsi, és ha szükséges – sajtolási technika alkalmazása esetén –, felvétel után a minta visszanyerhető a pasztillából.

A pasztillázó anyaggal szembeni követelmények a következők:

1. Az infravörös tartományban - legalább 25 μm-ig jó áteresztőképességük legyen. Leginkább az ionkristályos alkáli-halogenidek felelnek meg ennek a követelménynek. 30 μm felett paraffint és polietilént használnak beágyazó anyagként. A kálium-bromid 25μmig [1.a ábra], kis rétegyastagságban 33 μm-ig, a kálium-jodid 40 μm-ig, a cézium-bromid

12

és cézium-jodid 50 μm-ig jó áteresztő. Az utóbbi két só erősen higroszkópos, és jelentős reflexióképessége van, ezért alkalmazásuk esetén gyakran jelentkeznek interferenciasávok a hosszúhullámú tartományban.

2. Lehetőleg már kis sajtolási nyomással áttetsző



3. Higroszkóposságuk kicsi legyen.

pasztillát szolgáltassanak.

4. Tiszta állapotban beszerezhetők legyenek.

A spektrum ismerete 20-25 µm-ig szükséges, ezért pasztillázó anyagként káliumbromidot használtam. A spektroszkópiailag vizsgálandó-anyag kémiai előkészítésénél mindenekelőtt az a cél, hogy tisztán, szennyeződéstől mentesen állítsuk elő. Egyik elterjedt tisztítási eljárás szerint 335g kálium-bromidot 500ml desztillált vízben oldunk, és 500ml acetonnal kicsapjuk. A kivált port 1 perc után 110°C-on szárítjuk. Tiszta állapotban a kálium-bromid transzmissziójának 85%-nál nagyobbnak kell lennie. Ugyancsak lényeges a víztartalom (kristályvíz, nedvesség) eltávolítása ill. minimális mennyiségre csökkentése. A kálium-bromidot ezért a mérés előtt 24 órára 150°C-os szárítószekrénybe helyeztem. A nedvességtartalom minimalizálása nemcsak a higroszkópos küvetta ablakok károsodása, hanem a spektrum minősége miatt is fontos. A vizsgálandó mintának - az összetételtől eltekintve - két fontos, a spektrumot befolyásoló tulajdonsága van: a koncentráció és a rétegvastagság. Célszerű ezek értékét úgy megválasztani, hogy az abszorpciós sávok a 10-70 áteresztési százalék tartományába essenek. Amennyiben vannak olyan sávok, amelyek a

**1.a ábra** Kubelka-Munk a hullámhossz függvényében (diffúz reflexió)

megadott értékhatáron kívül esnek, a rétegvastagság vagy a koncentráció változtatásával elérhetjük, hogy azok az említett határok között abszorbeáljanak.

A pasztillák koncentrációja, átmérője, vastagsága adott határok között változhat. Egy 1.3 cm átmérőjű tablettához 0.2-0.5 g pasztillázó anyag és 1 mg minta bemérése szükséges. Gyenge sávokat tartalmazó spektrum esetén 5 mg-ig is növelhető a mennyisége. Általános irányelv, hogy a minta mennyiségének kb. 500-szorosa a pasztillázó anyag mennyisége. A pasztillák koncentrációja tehát általában 0.2%, de gyenge sávok vizsgálata esetén 1-2%-ra is növekedhet. A mérések során a mintákból 0.33, 0.16 és 0.0745m%-os pasztillákat készítettem. Az így nyert spektrumok nehezen reprodukálhatóak az alacsony koncentrációs értékek miatt (II.4 fejezet). A kapott abszorpciós értékek így csak közelítik a valós abszorpciót<sup>8</sup>.

<u>Megjegyzés:</u> Fontos, hogy a bemért mintát a pasztillázó anyaggal - kálium-bromid - alaposan elkeverjük. A keveréssel egyrészt a minta egyenletes eloszlása, másrészt a részecskék méretének csökkentése érhető el. A sajtolás hidraulikus sajtolóval 10-12t/cm<sup>2</sup> nyomáson történik. Az evakuálást, amelyre a sószemcsék közötti levegőzárványok elszívása miatt van szükség a formaház kivezető részén végezzük. Ha a levegőzárványokat nem távolítanánk el, azok a nyomás megszűntével megjelennének a pasztillában és átlátszatlanná tennék vagy esetleg szét is törnék. A sajtolás ideje általában 1-5 perc. Tapasztalataim szerint célszerű a sajtoláshoz szükséges optimális nyomást fokozatosan, 4-5 tonnáról 1-2 tonnás lépésekben, 5-10s várakozási idővel elérni. A pasztillák így áttetszőbbek és opálosodás nem tapasztalható.

<sup>&</sup>lt;sup>8</sup> A mérések célja a lézer-anyag kölcsönhatás vizsgálatához alkalmas lézer meghatározása – a méréseinek pontossága ehhez elegendő.

#### II.3 Spektrumok

#### II.3.1 Ultraibolya-látható (UV-VIS) tartomány

A vizsgálathoz a szuszpenzióból vékonyréteget képeztem kvarc-üvegre, 65°C-on 4 órán keresztül UH fürdős kezelést alkalmaztam. Az abszorpciós spektrumot Shimadzu UV-VIS spektrofotométerrel vettem fel [1.b ábra].



1.b ábra Relatív abszorpció az UV-VIS tartományban

#### II.3.2 Közeli infravörös (NIR) tartomány

A *porcelán* széttörésével, majd porrá zúzásával nyert port alkalmaztam a spektrumméréshez. A *szuszpenziókat* 15 óráig, 65°C-os hőmérsékleten szárítottam, majd 2.5 m%-os KBr-anyag keveréket állítottam elő a diffúz reflexióval történő abszorpció meghatározásához [1.c ábra].



1.c ábra Relatív abszorpció a közeli- és közép infravörös tartományban (diffúz reflexió)

#### II.3.3 Közép- és távoli infravörös (IR-FIR) tartomány

A diffúz reflexióval történő – hullámhossz a Kubelka-Munk<sup>9</sup> egység függvényében [1.d ábra] – készített spektrumfelvétel pontosítását pasztillasajtolási technikával [1.e ábra] végeztem el. Mivel ezzel a módszerrel a valós abszorpciót mérjük, így becslés tehető adott hullámhosszú lézerrel történő besugárzás esetén a még kezelhető réteg vastagságára.



1.d ábra Relatív abszorpció közép- és távoli infravörös tartományban (diffúz reflexió)

A két különböző módszerrel felvett minta-anyagok különböző tégelyekből származtak. A spektrumokból látszik, hogy összetételük sem egyezett meg. A további mérések során azonos tégelyből származó szuszpenziót alkalmaztam, hogy a kapott mérési eredmények összehasonlíthatóak legyenek.



1.e ábra Relatív abszorpció közép- és távoli infravörös tartományban (pasztillázó technika)

<sup>&</sup>lt;sup>9</sup> A II.3.1 fejezetben kapott spektrum átfedési tartományának (800-840 nm) felhasználásával történt a Kubelka-Munk egység transzformációja.

Az abszorpciós spektrumok maximuma tömőanyag esetén 9.6 μm, a javítómáznál 9.2 μm. A spektrumban látható negatív sávok a mintában levő vízgőz jelenlétére utalnak. A porcelánhordozók lézerrel szembeni ellenállóképességének vizsgálatához CO<sub>2</sub>-lézert alkalmaztam.

*A lézer paraméterei:* A SYNRAD 48S CO<sub>2</sub>-lézer [5] CW üzemmódban eredetileg 20W teljesítményű (impulzus üzemmódban max. 12.5 W-ot mértem), amelynek működési hullámhossza 10.6µm. A nyalábátmérő 3.5 mm, divergenciája 4mR. A lézer hűtését ventillátorok elhelyezésével biztosítottuk (lásd még III.1 alfejezet).

*Megjegyzés:* A II.3.3 pontban (közép- és távoli infravörös tartomány) a minták előkészítése is különböző. A porcelánról a külső, 110µm vastag megüvegesedett mázréteget eltávolítottam, majd ezt követően porítottam mozsárban a mintát. Így a spektrum a *pasztillázó technikánál* csak a kerámiára vonatkozik, míg diffúz reflexiónál maga a porcelán (kerámia+máz) felhasználásával készült a spektrum felvétele, ezért különböző az abszorpciós maximumok (zöld görbe) értéke a két esetben.

#### II.4 Kvantitatív analízis

Az infravörös sugárzás abszorpciójára is érvényesek Lambert és Beer törvényei, amelyekből a kvantitatív analízis módszere kiindul.

Lambert törvénye szerint egy párhuzamos, monokromatikus *I* intenzitású sugárzás intenzitás csökkenése (d*I*) valamilyen homogén és infinitezimálisan vékony (d*l*) rétegén áthaladva a beeső sugárzás intenzitásával és rétegvastagságával arányos:

$$-dI = \kappa I dl, \qquad (1)$$

ahol  $\kappa$  az abszorpciós koefficiens.

Véges rétegvastagság (l) esetén a kifejezés 0-tól l-ig vett integrálja érvényes:

$$\int_{I_0}^{I} \frac{dI}{I} = -\int_{0}^{I} \kappa dl , \qquad (2)$$

$$\ln \frac{I_0}{I} = \kappa l , \qquad (3)$$

ahol  $I_0$  a beeső intenzitás, I az l rétegen áthaladt sugárzás intenzitása.

Beer megállapította, hogy adott rétegvastagság esetén az  $\ln \frac{I_0}{I}$  érték arányos a koncentrációval. A két törvény összevonásával (Beer-Lambert törvény) és tízes alapú

logaritmusra áttérve kapjuk a kvantitatív analízis alapegyenletét, amely szerint az extinkció a koncentrációval (c) és a rétegvastagsággal (l) arányos:

$$E = \lg \frac{I_0}{I} = \varepsilon c l , \qquad (4)$$

ahol  $\varepsilon$  az abszorpciós koefficiens, amelynek mértékegységét a koncentráció és rétegvastagság mértékegységeinek a megválasztása szabja meg.

A szilárd anyagokról készült spektrumok sávjainak relatív intenzitása és alakja általában eltér az oldatos formában készült spektrumok sávjaitól. A kristályos környezet hatására egyes rezgésektől eredő sávok szélesebbé, mások élesebbé válnak, az elfajult vagy más rezgésektől eredő sávok több komponensre hasadnak fel. Ezért a tablettás technika alkalmazása során szigorúan azonos tablettakészítési körülményeket kell betartani ahhoz, hogy jól reprodukálhatóak legyenek az egyes sávok intenzitásai [1.f-g ábra]. A sajtoló forma keresztmetszet-mérete általában adott, ezért a sávok intenzitása csak a bemért vizsgált anyag, és a beágyazó anyag mennyiségétől függ, a tabletta vastagságától nem.



**1.f ábra** 1500 mg KBr+5mg porcelán pasztilla [I.] spektruma (pasztilla-sajtolási technika)

**1.g ábra** 75 mg [I.]+80 mg KBr pasztilla spektruma (pasztilla-sajtolási technika)

A rétegvastagság meghatározásához az extinkciókülönbség módszerét alkalmaztam. A módszer elve az, hogy két különböző hullámhossznál mért extinkció különbségét határozzuk meg. A meghatározáshoz célszerű izolált és egymástól nem túl távoli sávokat választani.

#### III. ESZKÖZÖK ÉS MÓDSZEREK

#### III.1 Kísérleti elrendezés

A mérések során alkalmazott kísérleti elrendezésben [2.a ábra] a lézernyalábot az L lencsén keresztül átvezetve a T tükör segítségével tereltem egy x-y eltolóra erősített minta felületére. A külön e célra beszerzett cink-szelenid lencse fókusztávolságát (f=54cm) úgy választottuk meg, hogy a minta felületén létrehozott fókuszfolt mérete a mm nagyságrendbe essen.

A sérült felületek javításánál a lézernyaláb pontos célzásának elősegítésére egy CCD kamerát is beépítettünk, amivel így a pozícionálás mellett monitorozni is lehetett a besugárzás alatt történő elváltozásokat.

A mintára eső lézer-teljesítményt közvetlenül a *T* tükör után elhelyezett teljesítménymérővel mértem, amely így megegyezik azzal a teljesítménnyel, amely a minta felületét éri.



Mivel a lézerrel kezelt felület hőmérséklete meghaladja, a kérdéses felület háta megközelíti az 1000°C-ot, ezért a besugárzandó porcelán tányérokat - a fém x-y eltolóval való közvetlen és gyors hőcsere megakadályozása érdekében - 5mm vastag kerámiaszálas paplan (K50) és 25mm vastag promasil kettősréteg alkalmazásával hőszigeteltem.

A kísérletekhez SYNRAD CO<sub>2</sub> lézert a kimenő teljesítmény növelése valamint pontos értéken való tartása érdekében impulzus üzemmódban működtettem.



A minta felületére eső teljesítmény adott értékét a 7 kHz ismétlési frekvenciával kibocsátott lézerimpulzusok hosszának változtatásával (10µs-125µs) tudtam pontosan (1W-10W) változtatni [2.b ábra]. Az ezt biztosító DG535/SRS digitális impulzus generátor időbeli feloldása 5 ps, pontossága 25 ppm volt.

2.b ábra Mért teljesítmény a lézerimpulzus hosszának függvényében

#### III.2 Kiégetett porcelán vizsgálata optikai mikroszkóppal

#### III.2.1 A porcelán keresztmetszeti vizsgálata

A sérülések minél pontosabb javítása érdekében szükségesnek láttam a fehér porcelánhordozó szerkezetének keresztmetszeti vizsgálatát. Ezt úgy értem el, hogy az egyik hordozó aljából vékony csíkot hasítottam, és azt a Nikon mikroszkóp alatt megvizsgáltam [2.c ábra]. A már kiégetett eredeti porcelán rétegei egymástól jól elválaszthatóak: a felületen lévő máz kb. 100 µm vastag, a határréteg kb. 10 µm, majd ezt követi a kerámia polikristályos szerkezetű anyaga.

A külső bevonat – a máz kiégetés utáni cseppeloszlása és mérete – jellemzi a felület csillogását. Egyes "buborékok" közvetlenül a felszín alatt helyezkednek el, ezzel "dimbes-dombos" felületet létrehozva (a cseppek átlagos átmérője 40μm).



2.c ábra Kiégetett porcelán keresztmetszete

#### III.2.2 A porcelán felszíni vizsgálata

A kiégetett porcelánfelület magas reflexióját és "világítóan" fehér színét a megüvegesedett mázréteg cseppeloszlása határozza meg [2.d ábra]. Optikai mikroszkóppal végzett elemzések szerint a cseppek átmérője 20-70 µm becsülhető (mélységgel arányosan változik méretük), eloszlásuk egyenletes. A cseppek helyenként a felszínből kiemelkednek, "sajtszerű" lyukacsos képződményt alkotnak.

A cseppek méretének nagyságrendbeli összehasonlításához tömőanyagról készült azonos nagyítású felvételt mutat a 2.*e ábra*.



2.d ábra Kiégetett porcelán felülete



2.e ábra Tömőanyag (kettősen törő kristályok)

#### III.3 A minták és előkészítésük

#### III.3.1 Javítóanyag porcelánhordozón (VII-IX. fejezet)

Az első kísérletsorozatban három típusú mintát vizsgáltam: magát a fehér porcelánhordozó felületét, valamint a javítómázzal illetve a tömőanyaggal bevont fehér porcelánhordozó felületeket.

A fehér porcelánhordozó felületet minden esetben 99%-os EtOH-val gondosan megtisztítottam, majd szárítottam.

A vékonyabb javítómáz illetve a tömőanyag rétegeket ecset segítségével vittem fel egyenletesen a porcelánra, majd 10-15 perces 50-60°C-os szárítási folyamatot követően kezdtem meg a besugárzásokat. Az ecsettel felvihető maximális vastagságú réteg 20-30  $\mu$ m-es tartományba esik, a rétegen belüli szórás nagy (±10 $\mu$ m).

A vastagabb, 100 μm körüli vékonyréteg képzésénél a szuszpenziót szintén ecsettel vittük fel a porcelánra, egyenletesen eloszlattam a makroszkopikus méretű szemcséket, majd a minták 30 perces 65°C-os ultrahang (UH)-fürdős kezelését alkalmaztam. Az így előálló rétegek vastagsága kisebb relatív szórást mutatott, mint a vékonyabb rétegek esetén.

A kísérletek reprodukálhatósága érdekében mindig a rendelkezésünkre álló, közel egyenlő falvastagságú porcelán tányérok "belső" illetve "külső" alját használtam.

#### III.3.2 Mesterséges sérülések javítása

A sérüléseket a porcelán tányérok egyik oldalán egy gyémánt fúrófej segítségével hozzuk létre. A művelet során keletkező repedések elkerülése érdekében a fúrást alacsony fordulatszámon, folytonos hűtés mellett végezzük el. Az így keletkező sérülések mérete mélységben 0.1 mm-től (ami a felső, üveges mázréteg hiányát jelenti) 0.5 mm-ig terjedjen, átmérőben 0.05-0.15 mm legyen. Ezek a paraméterek a porcelán kiégetése során keletkező különböző típusú sérülések méretét jól közelítik.

A tömőanyagot a tömőhegy segítségével helyezzük a lyukakba, ügyelve arra, hogy a bevitt anyag lehetőleg buborékmentes legyen és csak a lyukakban helyezkedjen el, annak peremére már ne kerüljön. A felületen ujjbeggyel végzett simításokkal érjük el az anyag egyenletes eloszlását. A máz felvitele vagy ecset segítségével történik, vagy a tömő hegyével a felületre felhelyezett cseppek segítségével.

#### III.4 A vizsgálatok menete és módszerei

A minták előkészített felületét közel egyenlő távolságban lévő pontokban ("mátrix" alakban) sugároztam be [3.a ábra], illetve a sérüléseket is ilyen alakzatban hoztam létre. Két besugárzási pont között vagy az expozíciós időt vagy a lézer intenzitását változtattam, illetve különböző elő- és utókezelési dózisokat alkalmaztam. A rétegvastagság- illetve a sérülés mélységének, valamint az alkalmazott javító/tömőanyag kombináció hatására különböző mintákon létrehozott azonos "mátrixok"-ból nyert eredmények összevetéséből következtettem.

A minták felszínén kialakuló magas hőmérsékletet egy Metex M3870D típusú kombinált műszer termo-szenzorával mértem. A műszer méréshatára valamint mérési pontossága korlátos, a szenzor vége néhány tized mm<sup>2</sup> területű és csak kontakt-módon működik. Mindezek miatt a mért "magas" (1000°C körüli) hőmérsékleti adatok tájékozódás-jellegűek, pontosságuk 10% körül lehet.

|   |   |   | • | •     | 1 |
|---|---|---|---|-------|---|
| ĕ |   | ÷ | 6 | <br>× | ŀ |
|   | 8 | 6 | 0 |       |   |
|   | - | 8 |   |       | ŀ |
|   | 6 | 9 |   |       |   |

**3.a ábra:** Mátrix alakban besugárzott pontok

A besugárzott felületrészeket egy optikai mikroszkóppal (Nikon OPTIPHOT-100S), illetve a sértetlen rétegek letörlése után egy közönséges nagyítóval szabad szemmel vizsgáltam meg. Az előbbi módon a kezelt, sérült illetve sértetlen felületeket kvantitatíven is meg tudtam határozni, valamint egy digitális kamera segítségével lefényképezni (a pontos elemzésekhez több mint 250 digitális felvétel készült). A szabad szemmel történő vizsgálattal, egy kis gyakorlás után a kezelt és kezeletlen felületrészek csillogásából kiváló becslés nyerhető a kezelés minőségére.

A mikrométeres nagyságrendű repedések kvalitatív felfedését egy házilag kidolgozott "kávéteszt" segítségével végeztem el. Alkoholban oldott közönséges tintával vontam be a felületet, amely mikrométeres hajszálrepedéseibe a festék beszivárgott. A felületet ezután 96%-os alkohollal lemosva az elszínezett hajszálrepedések láthatóvá és

könnyen felismerhetővé váltak. Az eljárás hatékonyságára jellemző, hogy a repedéseket elszínező festékszemcséket csak 1 órán keresztül tartó UH fürdőben való alkoholos áztatás tudta eltávolítani.

### IV. A MINTÁK SZERKEZETI ÁTALAKULÁSÁNAK FOLYAMATA ÉS JELLEMZÉSE

Ebben a fejezetben - az általános lézer-anyag kölcsönhatások ismerete valamint a tanulmány VI.-IX. fejezeteiben leírt kísérleti tapasztalatok alapján - kvalitatív összefoglalását adom a minták felületén illetve felülethez közeli rétegeiben lejátszódó főbb fizikai folyamatoknak. Külön figyelmet fordítok a kezelés során elkerülendő repedések kialakulásának okára és megszüntetésük lehetőségére.

#### IV.1 Fázisátalakulások homogén anyag (porcelánhordozó) esetén

Lézeres kezelés esetén az anyagra eső sugárzás erőssége – a sugárzás elnyelődése miatt - a behatolás mélységével exponenciálisan csökken. Az elnyelt energia hővé alakul és a felszíni réteg felmelegedését okozza. A felszín alatti mélységi rétegek felmelegedése részben a felszíntől származó hővezetés útján, részben pedig a még teljesen el nem nyelt lézersugárzás hatására történik. A lézer behatolási távolságánál mélyebben fekvő-, illetve a hevített térfogatrész mellett lévő anyag felmelegítése kizárólag a forróanyag irányából, hővezetés útján történik.

#### IV.1.1 Olvadás és szétterülés

Ha a besugárzási idő elegendően hosszú vagy a besugárzás teljesítménye elegendően nagy, akkor a felszíni rétegek megolvadnak [3.b ábra], különösen intenzív sugárzás hatására akár forrni is kezdhetnek [3.c-d ábra]. A megolvadt folyadékréteg – az olvadék felületi feszültségétől és kohéziójától függő mértékben - szétterjed a munkafelületen és egyenletes, sima folyadékfelszínt alkot.

Fontos megjegyezni, hogy az olvadás csak egy bizonyos küszöbnél nagyobb besugárzott dózis (energia) esetén jön létre. A besugárzott energiának ez a küszöbe függ a lézer intenzitásától és a besugárzás idejétől: nagyobb intenzitás esetén rövidebb időre van szükség – és egyúttal kisebb besugárzott dózisra, hogy a felület megolvadjon. Kisebb intenzitás esetén hosszabb besugárzási időre – és egyúttal lényegesen nagyobb besugárzott összenergia esetén tapasztalható csak olvadás.

Végül létezik egy olyan lézerintenzitás küszöb, mellyel való bármilyen hosszú besugárzás sem hoz létre a felszínen olvadási jelenséget.



3.b ábra Olvadt porcelán felület



**3.c ábra** Intenzív besugárzás hatására bekövetkező forrás



**3.d ábra** Olvasztott máz forrásának kezdete, határfelületen repedés

Mindezek okát könnyen megérthetjük, ha figyelembe vesszük a hővezetés jelenségét: a besugárzott energia természetesen csak a kezelt felület- illetve térfogatrészt melegíti fel közvetlenül, azonban a szomszédos hideg rétegek felé rögtön meginduló hővezetés hőt – energiát - von el a térfogatból.

#### IV.1.2 Hűlés és üvegesedés

A lézerfény kikapcsolásával a felszín legfelső vékony rétege - a hideg levegővel érintkezve – azonnal hűlni kezd és gyorsan "hártyásodik" [3.e ábra].



**3.e ábra** Üvegesedett porcelán



**3.f ábra** Megszilárdult kristálygócok



**3.g ábra** Egyenletesen megszilárdult besugárzott felület

A hártyásodás folyamatában tulajdonképpen a korábbi sík vagy közel sík folyadék felszínén lévő anyag kezd szilárd halmazállapotúvá válni úgy, hogy először apró kristálygócok alakulnak ki [3.f ábra]. Ez az oka annak, hogy a lézerrel kezelt, megolvasztott felszínnek legalább a középső részei mindig egyenletesek és simák [3.g ábra]. A kristályosodás – üvegesedés – beindulása után az egész olvadék nagyon gyorsan megszilárdul, majd tovább hűl.

#### IV.2 Repedések

#### IV.2.1 Hajszálrepedések kialakulása

Megolvadt felszín hűlési sebessége jelentősen gyorsabb, mint a mélyebben megolvadt és szilárdulásnak induló rétegeké. A kialakuló nagy hőmérsékleti-gradiens a felszíni réteg hajszálrepedését okozhatja [3. h ábra].

### IV.2.2 Hajszálrepedések megelőzése

A hajszálrepedések kialakulását egészen a teljes megszűnésig csökkenteni lehet úgy, hogy a kezelt felületre eső sugárzási teljesítményt lassan csökkentjük, azaz a kezelt felület felszínét folyamatosan gyengülő mértékben "utánfűtjük" [3.i ábra].

### IV.2.3 (Erősebb) repedések kialakulása

A lézerrel kezelt kis felület valamint az alatta lévő rétegek hőmérséklete jelentősen meghaladja a szomszédos kezeletlen felület illetve kezeletlen rétegek hőmérsékletét [3.j ábra], melyek szintén csak a hővezetés hatására melegszenek fel.



**3.h ábra** Felszíni rétegen megjelenő hajszálrepedés



**3.i ábra** Előmelegített porcelánon megjelenő hajszálrepedés



**3.j ábra** Besugárzott üvegesedett felület és szuszpenzió határfelület

A felforrósított anyagrész illetve a szomszédos anyagrészek közötti nagyobb hűlési sebesség-különbség a kezelt rész határán hoz létre szemmel is jól kivehető repedéseket. Amennyiben rövid ideig tartó igen erős besugárzást alkalmazunk, azaz, amikor nincs elegendő idő arra, hogy a lassú hővezetési folyamat a szomszédos anyagrészeket érdemben felmelegítse, a nagy hőmérsékleti különbségek miatt a besugárzott térfogatrész részei illetve akár egésze "kipattan" a mintából.

#### IV.2.4 (Erősebb) repedések megelőzése

Ezeknek a repedéseknek kialakulása alapvetően két mód együttes alkalmazásával csökkenthető:

1. A lézeres besugárzás időtartamát, és ezzel együtt erősségét optimalizálni kell: a kívánt térfogatrészt a lehető leghamarabb kell megolvasztani (nagy intenzitás, rövid idő) úgy,

hogy a szomszédos hidegebb anyagrészek közti dilatációs erők ne repesszék a határfelületet (kis intenzitás, hosszú idő).

2. A fenti optimalizálást tovább segíthetjük a kezelendő felület illetve térfogatrész környékének kezelés előtti illetve utáni fűtésével.

#### IV.3 Különbségek és finomítások bevont anyag (porcelánhordozó) esetén

A javítómázzal illetve tömőanyaggal bevont porcelánhordozó, mint komplex rendszer, néhány ponton különbözik a porcelánhordozó fentiekben leírt viselkedésétől. A különbség elsődleges oka, hogy a javítómáz és a tömőanyag abszorpciós együtthatója eltérő a porcelánétól.

#### IV.3.1 Folyadék-szilárd határfelület

A nagyobb abszorpciós együttható miatt az energia jórészt a bevonat mélységében nyelődik el, míg a porcelánhordozót elsősorban a felforrósított bevonat melegíti fel. Bizonyos dózis mellett elérhető, hogy csak a bevonat olvadjon meg, az olvadás határfelülete a porcelánhordozó. Ebben az esetben tehát egy szilárd felszínen (porcelán) jön létre egy más összetételű folyadékcsepp (a megolvadt bevonat). A cseppképződés természete, valamint a felületi feszültség miatt a csepp felülete kisebb, mint a kezelés felülete. A lézer kikapcsolása után – a fentiekben ismertetett módon – a megolvadt folyadékcsepp kihűl és üvegesedik.

#### IV.3.2 Folyadék-folyadék határfelület

Nagyobb dózis alkalmazásával nem csak a bevonat, hanem az alatta lévő porcelán felszín is megolvad. Ekkor tehát folyadék-folyadék határfelület jön létre, mely következtében a bevonatból létrejött csepp szétterül a porcelán anyagából létrejött folyadékrétegen. Hűlés és üvegesedés után a bevonatból keletkezett csepp mérete közel azonos (valamivel kisebb) a kezelt felület méretével.

#### IV.3.3 Forrás-folyadék "határfelület"

Ha a rendszerrel közölt dózis nagyságát tovább növeljük, akkor a bevonatból képződött olvadékcsepp forrni kezd és az anyag lassan elgőzölög. A besugárzás megszűnése után ezért a felületen kialakuló üveges felszín mérete ismét kisebb, mint a kezelt felület nagysága. Határesetben elérhető, hogy a teljes bevonat-csepp elpárologjon<sup>10</sup>.

<sup>&</sup>lt;sup>10</sup> Az ehhez szükséges dózist kísérleteimben csak megközelítettem, de elérnem nem sikerült.

#### IV.3.4 A bevonatok és a repedések

Mivel a bevonatok jobban elnyelik a sugárzást és (vélhetően) alacsonyabb az olvadáspontjuk, ezért bevonatok alkalmazásával majdnem minden esetben (hajszál)repedésmentes felület hozható létre. Az olvadt porcelán – a IV.2.1 és IV.2.3 módon - hűlés közben repedéseket szenved, ugyanakkor a megolvadt bevonat még néhány másodpercen keresztül folyékony marad, és kitölti ezeket a repedéseket. A folyamatot utómelegítés és valamivel vastagabb bevonat alkalmazásával biztosabbá tehetjük. Megjegyzendő, hogy ilyen módon elsősorban mikrorepedések tüntethetők el, ezért ezekben az esetekben is elengedhetetlen a IV.2.4 pontban írt technológia alkalmazása.

#### IV.4 A minták kísérletekben mért jellemzői

A lejátszódó folyamatok fenti, kvalitatív leírása után most megadom azokat a paramétereket, melyek méréséből az egyes fázisok létrejöttét és a köztük lévő átmenetet – a lézer besugárzási paraméterei függvényében – jellemezni lehet.



- *1*: A megolvadt és üvegesedett bevonat sugara ("belső gyűrű").
- 2: A kezelt felület (Airy-korong) sugara ("külső gyűrű")
- 3: A belső- és a külső gyűrű és sugarának különbsége
- 4: A repedés sugara (lásd IV.2)

4. ábra A besugárzott felület jellegzetes elváltozásai

A 4. ábra mutatja egy tipikus kezelt felület mikroszkóppal készített képét. Ezen bejelöltem az általam legfontosabbnak talált – és a kísérlet kvantitatív jellemzéséhez használt – paramétereket. A bevonatlan porcelánhordozó esetén – természetszerűen – csak a 4. paraméter, azaz a repedés sugara mérhető.

Az alkalmazott lézer nyalábja kör keresztmetszetű, aminek megfelelően az L lencse fókuszsíkjában elhelyezett mintán [lásd 2.a ábra] létrejövő intenzitás-eloszlás is körszimmetrikus. A Fraunhofer-féle diffrakciós elméletből ismert, hogy ez olyan koncentrikus gyűrűsorozat, mely középső korongjában összpontosul az energia 84%-a, az összes többi pedig szétoszlik a külső gyűrűk között [Melléklet 1. kép]. Jelen kísérletek szempontjából biztosan állítható, hogy extrém nagy intenzitások kivételével a minták felületmódosulását csak a középső korong – az ún. Airy-korong – által érintett felületen várhatjuk [Melléklet 2. kép].

#### V. A BESUGÁRZOTT FELSZÍN KÖRÜLI HŐMÉRSÉKLET-ELOSZLÁS MÉRÉSE

Az előző fejezetben írtak szerint a mintán besugárzás hatására létrejövő hőmérsékleti eloszlás és annak időbeli változásának ismerete különösen fontos. Ezt pontosan mérni és nyomon követni IR-termokamera segítségével lehet. Az Optikai és Kvantumelektronikai Tanszék rendelkezésére nem áll ilyen eszköz, a bérleti díj pedig olyan magas (200 eFt/nap!), ami a jelen projekt költségvetésébe semmiképpen nem fért volna bele. Ezen okok miatt a magas (500°C felett) hőmérsékletek becslésére egy egyszerű, tű-szerű termoszenzort, az alacsonyabb hőmérséklettartományban egy IR termométert alkalmaztunk.

A javítómázt és a tömőanyagot körülbelül 30µm vastagságban vittük fel a porcelánhordozóra. Mindhárom mintát (a sima és a két bevont porcelán) 4 illetve 8 percig tartó, 1.9 MW/m<sup>2</sup> intenzitású lézerfénnyel sugároztuk be. Ennek következtében a besugárzott 1.5 mm átmérőjű felület (az Airy-korong) közepének hőmérséklete 1000 °C körülire emelkedett (tű-szenzor), és a porcelán 3-4 cm átmérőjű körben felforrósodott. Ezen dózis mellett ugyanakkor a porcelán felületén sérülést még nem tapasztaltunk. A laboratórium hőmérséklete 26-28 °C volt.

A lézer kikapcsolása után az IR hőmérővel az 5.a ábrán jelzett pozíciókban, "kereszt" alakban 10 másodpercenként mértük a hőmérsékletet. A kereszt másik "szárának" felvételéhez ismét felmelegítettük a mintát, majd ismét mértünk, stb.



**5.a ábra** Hőmérsékleti-eloszlás során mért pontok

5.b ábra Hőmérséklet-eloszlás az idő függvényében

Ezzel tehát a hőmérséklet változásának mind idő-, mind pedig távolság-függésére adatokat kaphattunk. Mivel az IR hőmérő 2.5 mm<sup>2</sup> területet "lát" egyszerre, ami a kis területű, ám igen magas hőmérsékletű helyek (pl. a besugárzás helyének) esetén alacsonyabb hőmérsékletet állapít meg a valóságosnál.

A bevonatlan, illetve a javító mázzal valamint a tömőanyaggal bevont porcelánhordozóra vonatkozó mérési adatokat mutatják az 5.c-d, 5.e-f és az 5.g-h ábrák. Megállapítható, hogy a bevont felület nagyobb hőmérsékletre melegszik fel, mint a bevonatlan porcelán, ami első pillantásra nincs összhangban a spektroszkópiai úton mért abszorpciós adatokkal (1.c ábra: a három anyag közül a porcelánhordozónak van a legnagyobb abszorpciója). Ezen látszólagos ellentmondás magyarázata, hogy míg a spektroszkópiai elemzés során tisztán az egyes anyagok abszorpcióját határoztuk meg, addig jelen esetben a porcelánhordozó felületén már a ráégetett csillogó máz réteget éri a lézersugárzás, azaz már két anyag (porcelán és máz) kölcsönhatását vizsgáljuk.



Ez azt is jelenti, hogy ezen felület reflexiója jelentősen nagyobb, mint a kezeletlen porceláné, vagyis ténylegesen kevesebb sugárzás nyelődhet el, ami végeredményben alacsonyabb hőmérséklet kialakulásához vezet.



**5.e ábra** Hűlési profil - mázzal bevont porcelán 4W/4min dózis besugárzása után



**5.f ábra** Hűlési profil - mázzal bevont porcelán 4W/8min dózis besugárzása után



5.g ábra Hűlési profil - tömőanyaggal bevont porcelán 5.h ábra Hűlési profil - tömőanyaggal bevont porcelán 4W/4min dózis besugárzása után



4W/8min dózis besugárzása után

А besugárzás centrumától azonos távolságra lévő pozíciókban minta a hőmérséklete az eltelt idővel exponenciálisan csökken [6. ábra]. Ebből adódóan megállapítható, hogy a hűlési folyamat kezdete igen gyors - a középpont hőmérséklete néhány másodperc alatt több száz fokot csökken, sőt, a besugárzás után 5 perccel gyakorlatilag eléri a laboratóriumi hőmérsékletet.



6. ábra 4W/4min besugárzás mellett különböző bevonatok esetén 1. pozícióban

### VI. A MÉRÉSEK MENETE ÉS AZ EREDMÉNYEK ÁBRÁZOLÁSA

Az előzőekben írtaknak megfelelően a minta felületének bármilyen jellegű módosításához szükséges adott mennyiségű energiát – azaz dózist – úgy állíthatjuk be, hogy egy adott teljesítményű lézersugárzást adott ideig juttatunk a felületre, vagyis

A IV. fejezetben adott kvalitatív leírás alapján tehát várható, hogy ugyanazon, vagy hasonló jellegű elváltozások több dózisnál, illetve különböző teljesítmény-idő "párok" alkalmazásával előidézhetők.

Jóllehet a felületmódosító hatás intenzitásfüggő, azonban az egyszerűbb jelölések érdekében a lézerteljesítményt tüntettem fel. Mivel a kísérleti elrendezés végig ugyanaz volt, ezért az ábrákon és a szövegben feltüntetett lézerteljesítmény a következő módon számolható át a felületet ért teljesítménysűrűségre:

Lézerintenzitás a felületen 
$$[MW/m^2] = 0.48 \times L$$
ézerteljesítmény  $[W]$ , (6)

vagyis 1 W lézerteljesítmény esetén a felületet 0.48 MW/m<sup>2</sup> intenzitás éri.

A minták felületére felvitt dózis-mátrixokat úgy alakítottam ki, hogy a "semmi sem történik" és "nagyon reped" végletek közé essenek. A besugárzási pontok kiértékelésénél a IV.4-ben írt paramétereket mértem.

A kapott eredményeket a dózis függvényében kétféle paraméterezésben ábrázoltam:

| Paraméter: állandó lézerteljesítmény | Paraméter: állandó besugárzási idő |
|--------------------------------------|------------------------------------|
| Változik: besugárzási idő            | Változik: lézerteljesítmény        |

Az ábrákon alkalmazott szimbólumok jelentése (kivéve a bevonatlan porcelánhordozót):

- olvadás / üvegesedés nem figyelhető meg.
- a felület néhány pontjában olvadás jelei figyelhetők meg
- a kezelt felület teljesen megolvadt
- -Ö- a kezelt felület egyenletes olvadást követően teljesen üvegesedett

#### VII. FEHÉR PORCELÁNHORDOZÓ

#### VII.1 Sérülési határ

A felületre eső teljesítményt 1W-ról indulva addig növeltük, míg valamilyen felületi elváltozást nem tapasztaltam. Két besugárzás között mindig addig vártam, míg a porcelánhordozó nagyjából a laboratóriumi hőmérsékletre hűlt le. Sérülés a porcelán felületén 4W teljesítmény akár 8 percig tartó besugárzásáig nem figyelhető meg.

#### VII.2 Repedések

A további besugárzásokat a felületre eső 5-10W lézerteljesítmény alkalmazásával 1-8 perces expozíciós idők mellett végeztem el. Mivel a porcelán anyaga olvadás és üvegesedés után is teljesen egybeolvad a környezetével, így a fentebb jelzett fázisok (részleges olvadás-olvadás-üvegesedés) egyszerű optikai úton nem különböztethetők meg. A fehér porcelánhordozón – a IV. fejezetben írtaknak megfelelően – csak a repedés kialakulása észlelhető és annak sugara mérhető. Az eredményeket a 7. ábrán tüntettem fel.



7. ábra A repedés átmérője a dózis függvényében 3mm vastag porcelán mintán. Paraméterek: az alkalmazott teljesítmény illetve besugárzási idő

Megállapítható, hogy a létrejött repedés átmérője – a IV.2.3-ban írtaknak megfelelően – elsősorban az alkalmazott besugárzás teljesítményével nő. A besugárzási idő növelése – a fizikai képpel összhangban – csak kis hatással van a kialakult repedés méretére.

#### VIII. JAVÍTÓMÁZ FEHÉR PORCELÁNHORDOZÓN

#### VIII.1 Sérülési határ

Sérülést a porcelán felületén illetve elváltozást a máz színében 4W teljesítmény 2 percig tartó besugárzásáig nem tapasztaltam. A máz felülete 4W teljesítmény 8 perc expozíciós idejű besugárzása mellett enyhén elszíneződik – molekuláris szinten ez jelentheti az olvadás kezdetét. A máz felülete határozottan elszíneződött és a kezelt felület körül repedés jelent meg 5W teljesítmény 1 perc expozíciós idejű besugárzása mellett.

#### VIII.2 Belső gyűrű

A IV. fejezetben írtak szerint a célterületen létrejövő üvegesedés egyik jó jellemzője a megolvadt illetve üvegesedett felület sugarának mérése [8. és 9. ábra].

Az olvadás folyamata 2 perces 2.9 MW/m<sup>2</sup> dózis [lásd még: Melléklet 3. kép] alkalmazásánál kezdődik meg. Az expozíciós idő szakaszos növelésével kezdetben a belső gyűrű átmérője a *felületi feszültség csepp-összehúzó hatása* miatt kismértékű csökkenést mutat. Az idő további növelésével a felület mérete megnő azzal összhangban, hogy a megolvadt máz alatti porcelán felület is olvadékká lesz, ami által a relatív felületi feszültség csökken. A dózis további növelésével beindul a javítómáz erőteljes forrása és elgőzölése, ami miatt nagy besugárzási dózis mellett a belső gyűrű átmérőjének ismételt csökkenését tapasztaljuk.



8. ábra A belső gyűrű átmérője a dózis függvényében 12µm vastag javítómáz esetén



9. ábra A belső gyűrű átmérője a dózis függvényében 19µm vastag javítómáz esetén

Megállapítható, hogy a kísérletben 1.5 mm átmérőjű üveges máz létrehozható 10W / 1 perc, 10W / 2 perc, 9W / 4 perc és 9W / 8 perc besugárzási dózisok [Melléklet 4. kép]

mellett is. A kívánt mértékű üvegesedés tehát több besugárzási paraméter mellett is létrejön, az optimális kiválasztása az egyéb szempontoktól (repedések, technológia) függ.

A réteg vastagságának növekedésével kismértékben nő a belső gyűrű átmérője [vö.: 8. és 9. ábra], összhangban a IV. fejezetben írtakkal. Az egyes átalakulási fázisok enyhe eltolódása szintén megfigyelhető. Látszik azonban, hogy a javítómáz vastagságának nagy, akár 50%-os eltérése sem okoz szignifikáns eltérést sem a fizikai folyamatok küszöbértékeiben, sem pedig a dózis-tartomány méretében. A vizsgálatok alapján az volt a határozott tapasztaltam, hogy vastagabb javítómáz valamivel egyenletesebb üvegesedést mutatott.

#### VIII.3 Külső gyűrű

A *külső gyűrű* elváltozásában és méretbeli eltérésében [10. és 11. ábra] a vártnak megfelelő tendencia érvényesül, azaz a gyűrű mérete az alkalmazott dózissal nagyjából egyenes arányban nő. Ezt különösen jól lehet látni az idő-paraméteres (jobb oldali) ábrákon, ahol a belső gyűrű méretére jellemző összehúzódás – kitágulás – összehúzódás fázisok nem jelennek meg. Kivételt képez a 10. ábra 2 perces sorozata, amely eltérés egy igen valószínű oka a felvitt javítómáz helyi egyenetlenségében illetve hiányában (és így az elnyelt energia mértékében) keresendő.



10. ábra A külső gyűrű átmérője a dózis függvényében 12µm vastag javítómáz esetén



11. ábra A külső gyűrű átmérője a dózis függvényében 19µm vastag javítómáz esetén

A külső gyűrű mérete – szintén a várakozásoknak megfelelően – alig függ a bevonat átlagos vastagságától, ugyanakkor érzékeny a – különösen vékonyabb rétegnél tapasztalható – bevonatlanság-hiányokra.

#### VIII.4 A belső és külső gyűrűk aránya

A belső és külső gyűrűk aránya megadja, hogy a kezelt felület mekkora részén jön létre üvegesedés. Ez az arány – természetszerűen – soha nem lehet nagyobb 1-nél, és belátható, hogy az ideális eset az 1, vagy 1 körüli állapot elérése lenne. A 12. ábrán csak a teljesítmény-paraméteres ábrázolást használtam.



12. ábra A belső és külső gyűrű aránya a dózis függvényében 12µm és 19 µm vastag javítómáz esetén

Összevetve a két grafikont láthatjuk, hogy az olvadás megkezdéséig tartó folyamatban a vastagabb réteg esetén a gyűrűk aránya közelít az 1-hez, míg a vékonyabb réteg esetén ez mindig jelentősen kisebb 1-nél. Az üvegesedés tartományát elérve viszont azt tapasztaljuk, hogy mindkét vastagság mellett az üvegesedett felület / teljes kezelt felület aránya 0.7 - 0.8 közé esik.

#### VIII.5 Repedések

A kezelt felület körüli repedés a bevonatlan porcelánhoz (VII. fejezet) teljesen hasonló értékeket és viselkedést mutat [13. és 14. ábra].



13. ábra A repedés átmérője a dózis függvényében 12µm vastag javítómáz esetén

Kivételt képez a vastag bevonat nagy teljesítménnyel (9W és 10W) való nagy dózisú besugárzása, ahol a repedés méretének csökkenése figyelhető meg. Ennek valószínű okát abban látjuk, hogy a kezelt- és kezeletlen anyagrészek között oly mértékű hőmérséklet-különbség jön létre, amely már magasabb hőmérsékleten okoz dilatációs repedéseket.



14. ábra A belső és külső gyűrű aránya a dózis függvényében 12µm és 19 µm vastag javítómáz esetén

#### VIII.6 Elő- és utókezelés hatása a hajszálrepedésekre

A IV. fejezetben a hajszálrepedések keletkezésével kapcsolatban írtaknak megfelelően kísérleteket végeztünk, vajon a hajszálrepedések (lézeres) előmelegítés ill. utánfűtés alkalmazásával megszüntethetőek-e [Melléklet 5.-6. kép].

A kísérletek adatait az 1. táblázat tartalmazza. A kezelési dózisnak a VII.2 részben írt eredményekre támaszkodva minden esetben a 9W/4 perc (a táblázatban a 6. dózis, vastaggal szedve) alkalmaztam. Előmelegítésre az 1-5. dózisokat, után-fűtésre a 7-14. dózisokat

sugároztam be. A 15. ábrán feltüntettem az egyes besugárzási pontok mátrixban való elhelyezkedését a repedés mentes belső gyűrűk helyének kiemelésével.

Az elemzések szerint az előmelegítés (4W/4perc) a kezeléshez szükséges dózis előkészítését segíti elő, a dilatációt nem akadályozza meg.

| Pos.   |     | Dózis |       |       |       |     |     |     |     |     |       |     |     |          | R [mm] |   |
|--------|-----|-------|-------|-------|-------|-----|-----|-----|-----|-----|-------|-----|-----|----------|--------|---|
|        | 1.  | 2.    | 3.    | 4.    | 5.    | 6.  | 7.  | 8.  | 9.  | 10. | 11.   | 12. | 13. | 14.      |        | A pozíció jelölése (Pos.):                            |
| [1/1]  | 4/4 |       |       |       |       | 9/4 |     |     | 6/6 |     |       |     | 3/3 |          | 2.60   | [i/i]. ahol az <i>i</i> index utal a                  |
| [1/2]  | 4/4 |       |       |       |       | 9/4 |     |     | 6/6 |     |       |     | 3/6 |          | 2.75   | mátrix sorára, <i>j</i> az oszlopra                   |
| [1/3]  | 4/4 |       |       |       |       | 9/4 |     |     | 6/9 |     |       |     | 3/3 |          | 2.70   |   |
| [1/4]  | 4/4 |       |       |       |       | 9/4 |     |     | 6/9 |     |       |     | 3/6 |          | 2.68   | Dózis jelentése:                                      |
| [2/1]  |     |       | r     | 1     |       | 0/4 |     |     | 616 | 1   | 1     | 1/2 |     | <u> </u> | 0.55   | P [W] / t exp [min]                                   |
| [2/1]  | 4/4 |       |       | 1     |       | 9/4 |     |     | 6/6 |     |       | 4/2 |     |          | 2.55   | P: felületre eső teljesítmény                         |
| [2/2]  | 4/4 |       |       |       |       | 9/4 |     |     | 6/6 |     |       | 4/4 |     |          | 2.75   | t exp: expozíciós idő                                 |
| [2/3]  | 4/4 |       |       |       |       | 9/4 |     |     | 6/9 |     |       | 4/4 |     |          | 2.60   | A felületre eső                                       |
| [2/4]  |     |       |       |       |       | 9/4 |     |     | 6/9 |     |       | 4/4 |     |          | 2.60   | teljesítmény és az                                    |
| [3/1]  |     |       |       |       |       | 9/4 |     |     | 6/4 | 5/4 |       | 4/4 |     |          | 2.50   | intenzitások kapcsolata:                              |
| [3/2]  |     |       | 1     |       |       | 9/4 |     |     |     |     |       |     |     |          | 2.58   | $1.0W \leftrightarrow 0.48 \text{ MW/m}^2$            |
| [3/3]  |     |       | 1     |       |       | 9/4 |     |     | 6/4 | 5/4 |       | 4/4 | 3/4 |          | 2.58   |   |
| [3/4]  |     |       |       |       |       | 9/4 |     |     | 6/4 | 5/4 |       | 4/6 | 3/4 |          | 2.73   | Repedés átmérője: R[mm]                               |
| [2, 1] |     |       |       |       |       |     |     |     |     |     |       |     |     |          |        | Pos. 3/4: [ 6. kép]                                   |
| [4/1]  |     |       |       |       |       | 9/4 |     |     | 6/6 | 5/5 |       | 4/4 | 3/3 |          | 2.80   | Pos. 2/4: [ 7. kép]                                   |
| [4/2]  |     |       |       |       |       | 9/4 |     |     | 6/6 | 5/5 | 4.5/4 | 4/3 | 3/2 |          | 2.73   |   |
| [4/3]  |     |       |       |       |       | 9/4 |     |     | 6/6 | 5/5 | 4.5/5 | 4/5 | 3/5 |          | 2.25   | 1/1 1/2 1/3 1/4                                       |
| [4/4]  |     |       |       |       |       | 9/4 | 8/2 | 7/2 | 6/2 | 5/2 |       | 4/2 | 3/2 |          | 2.30   | <u>2/1 2/2 2/3 2/4</u>                                |
|        | -   | 1     | r –   | 1     |       | r   | 1   | 1   | 1   | 1   | 1     |     |     |          |        | $\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$ |
| [5/1]  |     |       |       |       |       | 9/4 | 8/1 | 7/1 | 6/1 | 5/1 | 1     | 4/2 | 3/1 |          | 2.30   | 5/1 5/2 5/3 5/4   6/1 6/2 6/3 6/4                     |
| [5/2]  |     |       |       |       |       | 9/4 | 8/1 | 7/1 | 6/1 | 5/1 |       | 4/1 | 3/1 |          | 2.73   | 0/1 0/2 0/5 0/4                                       |
| [5/3]  |     |       |       |       |       | 9/4 | 8/1 | 7/1 | 6/1 | 5/1 |       | 4/1 | 3/1 |          | 2.38   | 15. ábra  |
| [5/4]  |     |       |       |       |       | 9/4 | 8/1 | 7/1 | 6/1 | 5/1 |       | 4/1 |     |          | 2.70   | Besugárzási mátrix                                    |
| [6/1]  | 4/4 | 5/0.5 | 6/0 5 | 7/0 5 | 8/0 5 | 9/4 | 8/1 | 7/1 | 6/1 | 5/1 |       | 4/1 | 3/1 | 2/1      | 2.60   |   |
| [6/2]  | 4/4 | 5/0.5 | 6/0.5 | 7/0.5 | 8/0.5 | 0/4 | 9/1 | 7/1 | 6/1 | 5/1 |       | 4/1 | 3/1 | 2/1      | 2.00   |   |
| [0/2]  | 4/4 | 5/0.5 | 6/0.5 | 7/0.5 | 8/0.5 | 9/4 | 0/1 | 7/1 | 6/1 | 5/1 |       | 4/4 | 2/1 |          | 2.50   |   |
| [0/3]  | 4/4 | 3/0.5 | 0/0.5 | 7/0.5 | 6/0.5 | 9/4 | 0/1 | 7/1 | 0/1 | 5/1 |       | 4/1 | 5/1 |          | 2.30   |   |
| [6/4]  | 4/4 |       |       |       |       | 9/4 | 8/1 | 7/1 | 6/1 | 5/1 |       | 4/1 | 3/1 |          | 2.68   |   |

1. táblázat Előmelegítés - után-fűtés optimalizálása 9W/4min dózisra

Az után-fűtést technológiailag úgy oldottuk meg, hogy a felület-megmunkálást előidéző dózis (9W/4min) intenzitását lépcsőzetesen átlagosan 0.4 MW/m<sup>2</sup>-rel csökkentettük 0.5-9 perces időközönként. A hajszálrepedések keletkezésének megakadályozása – így a belső gyűrű repedésmentessége – ezzel az eljárással elérhető. Gyakorlati alkalmazás során célszerű az egész porcelán-felület fokozatos és lépcsőzetes lehűtése – a lézeres besugárzással ellenkező oldalon is.

#### IX. TÖMŐANYAG FEHÉR PORCELÁNHORDOZÓN

Az átalakulás mechanizmusa a korábban már ismertetett módon (IV. fejezet) megy végbe tömőanyag esetén is. Az eltérő termofizikai és spektroszkópiai tulajdonságok (elsősorban az eltérő abszorpciós együttható, valamint felületi feszültség) miatt az átalakulási folyamatok a korábbiaktól eltérő dózis esetén beindulhatnak. Az egyes átalakulási fázisok, valamint az elváltozások jobban elhatárolódnak. A vizsgálatokat tömőanyaggal különböző vastagságban bevont fehér porcelán minták esetén is elvégeztem, melyek közül a 14 μm, 19 μm és a 107 μm vastagságú mintákat emelem ki.

#### IX.1 Sérülési és olvadási határ

A tömőanyag felülete 4W teljesítmény 2 perc expozíciós idejű besugárzásig enyhén elszíneződik – molekuláris szinten ez jelentheti az olvadás kezdetét. A tömőanyag vastagságától és az előmelegítéstől függően ez a dózis már a porcelán felületi sérülését is okozhatja.

A tömőanyag felülete határozottan elszíneződött és a kezelt felület körül repedés jelent meg 4 W teljesítmény 8 perc expozíciós idejű besugárzása mellett.

A besugárzott felület olvadásának kezdeti fizikai jelei 7 W / 8 perces besugárzása [8. kép] mellett jelentkeznek. 8W/4 perces dózis alkalmazásánál [9. kép] a tömőanyag üvegesedni kezd, 10W/2 perces dózisnál ráolvad a porcelánra [10. kép].

#### IX.2 Belső gyűrű

A görbékről leolvasható [16. ábra], hogy ugyanazon vastagságú tömőanyag esetén a felületi feszültség hatása jóval erőteljesebben jelentkezik, azaz a belső gyűrű sugara jóval nagyobb mértékben változik, mint javítómáz esetén [v.ö. 8 és 9. ábra].



16. ábra A belső gyűrű átmérője a dózis függvényében 14µm vastag tömőanyag esetén

A felületi feszültség hatásának bemutatásához [11. kép] tekintsük a 16. ábrán a 8 perces expozíciós időre vonatkozó folyamatokat. 7W/8 perc besugárzásánál az anyag elkezd olvadni, majd a folyadék-fázist elérve a felületi feszültség az anyagot összehúzza, és minimális felszín kialakítására kényszeríti. A felületegységre eső teljesítmény növelésével az anyag módosul, üvegesedni kezd. 9W/8 perc dózis alkalmazása esetén az anyag üvegesedése tovább folytatódik, a belső gyűrű átmérője alulról közelíti a peremet. 10W/8 perc besugárzásánál a gyűrű egyenletesen üveges, átmérőjének nagysága felveszi maximumát.

A jelentősen vastagabb, 107 μm-es réteg besugárzása esetén – 6-7 W felületre eső teljesítménynél – a belső gyűrű átmérője kisebb, mint vékonyabb rétegek kezelésénél. A tömőanyag elkezd ugyan olvadni (a 14 μm-es rétegnél ez 8W-nál következett be), de az abszorbeált energia nem elegendő a vastagabb réteg további kémiai módosulásához [17. ábra].



17. ábra A belső gyűrű átmérője a dózis függvényében 107 µm vastag tömőanyag esetén

#### IX.3 Lézeres előmelegítés és belső gyűrű

A javítómázzal végzett kísérletek eredményeinek megfelelően tömőanyag esetén már minden esetben végeztem előmelegítéses kísérleteket is. Tömőanyag esetén az egyes fázisoknál az előmelegítést technológiailag úgy valósítottam meg, hogy a besugárzásokat folyamatosan végeztem. A mátrix egyes pontjainak kezelése során így a szomszédos pozíciókban elhelyezkedő elemek besugárzási dózisa a másik elem előmelegítését szolgáltatta.



18. ábra A belső gyűrű átmérője a dózis függvényében előmelegített 19 µm vastag tömőanyag esetén

Jóllehet, mint alább látjuk, a belső gyűrű paramétereiben a lézeres előmelegítés nem sokat változtat, de a külső gyűrű és a repedések méretét jelentős mértékben befolyásolja.

A belső gyűrű esetén [18. ábra] azt tapasztaltam, hogy az alacsonyabb dózisú besugárzások hatásfoka növelhető az előmelegítés nélküli besugárzásokhoz képest, az olvadás küszöbe azonban nem változik észrevehetően: a 14 µm-es réteghez hasonlóan ez 8W teljesítmény mellett következik be. Az egyetlen jelentősebb különbség, hogy a felületi feszültség hatása előmelegített mintára kisebb, azaz a belső gyűrű átmérője nem húzódik olyan kicsire össze, mint előmelegítetlen esetben.

Az üvegesedés kezdete – rétegvastagságtól és előmelegítéstől függetlenül – azonosan 9 W teljesítmény mellett következett be [Melléklet 12 és 13. kép].

#### IX.4 Külső gyűrű

A tömőanyag bevonatra is hasonló elváltozásokat mutat a külső gyűrű, mint javítómáz esetén. Fontos megjegyezni, hogy előmelegítés hatására az alacsonyabb dózisok tartományában átmérője kisebb [19. ábra]!



**19.a ábra** Külső-gyűrű a dózis függvényében (előmelegítés nélkül)



**19.b ábra** Külső-gyűrű a dózis függvényében (előmelegített)

#### IX.5 A belső- és a külső gyűrűk aránya

A 10µm nagyságrendű vastagságú anyagnál 6-7 W felületre eső teljesítmény mellett, a 100µm nagyságrendű tömőanyag esetén 8 W teljesítményig – az expozíciós időtől függetlenül – a belső és külső gyűrűk aránya [20. ábra] közel 1. Ugyanakkor változatlanul igaz, hogy jó minőségű üvegesedés esetén az arány 0.7-0.8 körül van, illetve a forrás / gőzölgés miatt nagy dózisoknál és nagy besugárzási teljesítményeknél csökken.



**20.a ábra** A belső és a külső gyűrű aránya 14 μm vastag tömőanyagra

**20.b ábra** A belső és a külső gyűrű aránya 107 μm vastag tömőanyagra

#### IX.6 Repedések

A repedések méretének besugárzástól való függése a korábbiakhoz hasonló képet mutat [21-23. ábra], azonban a repedés nagysága erősen függ az előmelegítéstől és a bevonat vastagságától. Az előmelegített minta repedésének mérete szignifikánsan kisebb, mint az előmelegítetlen ugyanolyan vastagságú tömőanyaggal bevont mintáé.



21. ábra A repedés átmérője a dózis függvényében 14 µm vastag tömőanyag esetén

A vastagabb réteg esetén [23. ábra] a repedés mérete elsősorban a nagy dózisok felé csökken, és külön utómelegítés nélkül (a javítómázzal ellentétben) hajszálrepedés- és repedés-mentes

üvegesedett felület hozható létre. Megfigyelhető továbbá, hogy a repedés mérete szoros korrelációban van a külső gyűrű méretével.



22. ábra A repedés átmérője a dózis függvényében előmelegített 19 µm vastag tömőanyag esetén



23. ábra A repedés átmérője a dózis függvényében 107 µm vastag tömőanyag esetén

#### X. ÖSSZEHASONLÍTÓ ELEMZÉSEK (olvadás-üvegesedés)

A besugárzás kezdeti szakasza egy időben lassabb lefutású folyamat az olvadás beindulásáig. Ekkor a megolvadt terület nagysága lassú exponenciális növekedést mutat. Az expozíciós idő változtatásával a cseppeloszlás szabályozható és a megmunkált felület mélysége növelhető [24. ábra].



24. ábra A megolvadt felület a dózis függvényében 107 µm vastag tömőanyag esetén

Az intenzitás növelésével exponenciálisan nő a megolvadt, majd az üvegesedett felület nagysága. Felső korlátot az anyag mennyisége jelent. Anyag hiányában beindul a párolgás, az üvegesedett felület nagysága csökken.

A 24. ábrán a szaggatott vonallal jelölt görbe a folyamat lefutását jelenti, a folytonos vonal a mérési pontokhoz illesztett exponenciális görbe.



**25.a ábra** Az olvadás az intenzitás függvényében 107 μm vastag tömőanyagra

**25.b ábra** Az olvadás az idő függvényében 107 μm vastag tömőanyagra

A besugárzás időtartama a "hangolást" teszi lehetővé [25.a ábra], a lézer paramétereinek optimalizálásában az intenzitás a meghatározó [25.b ábra].

#### XI. SÉRÜLT FELÜLETEK JAVÍTÁSA

#### XI.1 Tömőanyag-javítómáz-"szendvics" porcelánhordozón

A VI.-IX. fejezetekben ismertetett kísérletek tervezett és logikusnak tűnő folytatása a porcelánhordozóra rétegezett tömőanyag és javítómáz együttes vizsgálata. Az ilyen, ismert vastagságú rétegekből álló "szendvics" megismételhető módon való előállítása azonban többszöri és sokféle eljárást bevető próbálkozásunkra sem sikerült. Az alapvető problémát a javítómáz felvitele okozta: ecsetvonással a tömőanyag is (részben) letörlődött, szórópisztollyal viszont kis sugárnál nem volt egyenletes a felület, erős sugárnál pedig a tömőanyag részben lemosódott.

Ezen okok miatt úgy döntöttünk, hogy közvetlenül a sérülések javítását vizsgáljuk meg. Egy-egy mélyedésben ugyanis a tömőanyag "bent marad", azt a javítómázzal leilletve kimosni - elegendő odafigyelés mellett - gyakorlatilag nem lehet.

#### XI.2 Sérülések kezelése egy anyaggal

Félig zárt térfogatrész hevítésekor az ott elhelyezett anyag másképp viselkedhet, mint a hordozó felszínén való hevítéskor (VI.-IX. fejezetek). Az is elképzelhető, hogy bizonyos típusú sérülések kezelésekor elegendő lenne csak a javítómáz (esetleg csak a tömőanyag) használata. Ezen okok miatt először azt vizsgáltuk, hogy a létrehozott lyukakba helyezett szuszpenziók egyenként hogyan reagálnak a besugárzásra.

#### XI.2.1. Tömőanyag használata

A sérült felület javítására rendelkezésünkre bocsátott ún. tömőanyag, kerámia ill. máz keverékét használtuk. Olvadt állapotban a két anyag szétválik, a különböző sűrűségi viszonyok miatt a máz "feljön" a felszíni rétegbe, megfelelő dózis esetén üveges, csillogó felületet képez. Csak tömőanyaggal történő javítással megfelelő csillogású felszín nem érhető el, a keletkező mázréteg vastagsága nem elegendő az eredeti porcelán reflexiójának eléréséhez. A dózis emelésével a felszín reflexióképességét növelni tudtuk, de ezzel az üvegesedett felszín egyenletességét is elveszítette. Elképzelhető, hogy – amennyiben a fenti megállapításunk érvényes -, a keverék komponenseinek arányának változtatása a lézeres javításra fordított időt csökkenthetné.

#### XI.2.2. Javítómáz használata

Csak mázzal történő javítás esetén a fázisátalakulások során jelentős térfogatváltozást szenved el az anyag, mélyebb lyukaknál (h>0.1mm) az üveges felszín behorpad. Mivel nem alakul ki máz-tömőanyag határréteg, ezért a kezelt felületről

visszaverődő fény más szín-elemeket tartalmaz. Ez mindig világosabb foltot eredményez, sőt, vastagságtól függően akár világítóan fehér is lehet. Javítómáz használata ezért csak igen sekély (h<<0.1mm) rétegek esetén képzelhető el.

#### XI.2.3. Az ideális anyagfelvitel és nyalábméret

A fenti pontokban elvégzett vizsgálatoknak további komoly eredménye, hogy az anyagfelvitel módját, szükséges minőségét meg tudtuk határozni.

Ideális a mázfelvitel, ha a máz egy kicsit lelóg a felületről, le van simítva, és vastagsága ~100μm. Ha a máz túl kevés – kevesebb, mint 3 ecsetvonás –, a máz a besugárzott dózis hatására "elpárolog", alóla kilátszik a tömőanyag, ami miatt a csillogás nem lesz megfelelő. Ha a mázat túl vastagon visszük fel (~200μm), akkor olvadáskor az anyag a felületi feszültség hatására egy gömbbé "ugrik össze", és a besugárzás végére az üvegesedett felület egy kisebb "púp" formájában szilárdul meg.

Az elszóródott anyag – kristály-szemcsék eltávolítása – szükséges, mert besugárzás hatására a porcelán felületére olvadhatnak. A korábban megfigyelt gyűrű alakban keletkező matt felületetet is az olvadás első fázisa okozza (lásd IV. fejezet). Mivel az Airy-féle korong (lásd 4. ábra) peremén a csúcsintenzitás kb. 20-30%-ánál kisebb része már nem okoz teljes olvadást, üvegesedést, ezért az anyagfelvitelt a belső gyűrű sugarának kb. 80-90%-ára kell korlátozni, amivel a gyűrűk (4. ábra) keletkezése elkerülhető.

A sérült felület teljes javítása akkor tökéletes, ha a sérülésbe vitt anyag felvitelét a sérülés peremére korlátozzuk, és a lézernyaláb mérete – a fentiek valamint az ezt igazoló vizsgálataink szerint – a sérülés átmérőjének legalább 1.2-szerese.

#### XI.3 Sérülések kezelése tömőanyag-javítómáz együttesével

A XI.2.3 pontban leírt anyagfelviteli eljárás alkalmazása mellett 9W, 3-4 perc illetve 10W, 2-3-4 perces besugárzások mellett éri el a javított felület a megfelelő cseppeloszlást.

#### XI.3.1. A "szendvics" együttes besugárzása (egyszerű lyukak javítása)

Mélyebb réteg (0.1mm<h<0.5mm) javításakor fontos az anyagok olvadékban tartása, amivel biztosítható az átalakulások során keletkező gázok felszínre juttatása. Ezen olvadék- fázist követően a dózis emelésével történik az üvegesítés.

A kikísérletezett eljárás: a CCD kamera segítségével a lézer 4W teljesítményénél a sérülést a lézernyaláb közepére pozícionáljuk. A teljesítményt fokozatosan felemeljük 10W-ra, és a sérülést 2 percig besugározzuk. Ezután, az ideális cseppeloszlás megtartása érdekében a lézer teljesítményét egyenletesen, kb. 60s alatt csökkentjük 4W-ra.

#### XI.3.2. "Szendvics" lépésekben (mély sérülések javítása)

Az anyagok nagy abszorpciós tényezője és alacsony hővezető képessége miatt egyegy sérülésbe tett anyag olvadásig csak véges mélységben hevíthető fel. Amennyiben a lyuk alján olyan anyag marad, mely nem volt kellőképpen megolvasztva, úgy az üveges réteg alatt levő matt hatású kristályszemcsék láthatóan megmaradnak, ami a teljes felület megvilágításakor más színárnyalatot eredményez.

Az igen mély lyukak (h>0.5mm) kezelésénél tehát több lépésben járhatunk el. Első lépésben a tömőanyagot a lyukba olvasztjuk: 7-8W 2-4 perces dózis mellett először olvadékban tartjuk az anyagot, majd mélységtől függően 9-10W 1-2 perc alatt üvegesítjük. Megvárjuk, míg a minta elegendően lehűl, majd felvisszük a javítómázat, és újabb besugárzást végzünk (10W, 2 perc). Ezzel az eljárással a ráfordítási idő gyakorlatilag kétszeresére nő. Csak indokolt esetben, nagyobb méretű egyedi tárgyak javításához javasoljuk ezt a technikát.

#### XI.3.3 Repedések

A repedések kialakulását CCD kamera segítségével a besugárzás alatt folyamatosan figyeltük, bizonyos repedések keletkezését hang is kísérte.

A sekély lyukak javításakor a sugárirányú repedések elkerülhetőek (VIII.6 pont), de a gyűrű alakú repedés megmarad. Ha mélyebb, kb. 0.3-0.5mm-es lyukakat a sérülés centrumában lőttünk meg, akkor viszont a gyűrű alakú repedések nem, csak sugárirányúak keletkeznek.

A korábbi kísérleteinkhez hasonlóan a lyukak kezelésekor sem tudtunk a lézerrel olyan mértékű után-melegítést elérni, amelynél ne keletkeztek volna nagyobb repedések. Ennek kettős oka van: (i) a laboratórium és a minta közti nagy hőmérsékletkülönbség a hevített környezet túlságosan gyors lehűlését okozza. Ez utóbbit a lézer foltjának növelésével próbáltuk ellensúlyozni, de (ii) a vizsgálatokhoz használt, kölcsönzött lézer megfelelő hűtés hiányban nem tudott 10-15 percnél tovább folyamatosan működni, ezért az utánfűtési idő sem lehetett ennél hosszabb.

#### XII. TECHNOLÓGIAI JAVASLAT

A porcelánhordozó, de legalább a megmunkált felület 2-3 cm sugarú környezetének 150-200°C-os előmelegítése ajánlott, a *fokozatos lehűtés* (azaz a minta utánmelegítése) azonban *elengedhetetlen*. Emiatt az eljárás üzemi/technológiai okok miatt egyetlen lézerből álló berendezés alkalmazásával nem valósítható meg. Javaslatunk egy félig zárt rendszerű, folyamatos üzemű, utánmelegítő csatornát is tartalmazó berendezés építése.

#### XII.1. Berendezés működése és technológiai lépései

Elképzelésünk szerint a berendezés a következőképpen működne (ami egyúttal leírást is ad a berendezés főbb részeiről):

- a) Az előkezelt mintát (anyagfelvitel III.2.2 és XI.2.3 szerint, valamint a sérülés körül 15-20mm-re elhelyezett jelölőpontok) a kezelő helyezi az előmelegített (40-60°C) megmunkáló térrészbe és bezárja a – hőálló üvegezéssel ellátott – ajtót.
- b) Megkezdődik a térrész felmelegítése (elektromos vagy gázláng segítségével).
- c) A mintát tapadókorongok fogják meg és rögzítik a három-dimenziós manipulátorhoz.
- d) A kezelő a mintát a jelölések alapján, a manipulátorral (joystick segítségével) a lézer állandó nyalábja elé irányítja, majd bekapcsolja az automatikát.
- e) A célterületet egy képfeldolgozón keresztül a vezérlő számítógéphez kötött CCD kamera figyeli, és a mintát pontosan beállítja úgy, hogy a nyaláb a kívánt helyre essen (lásd XI.2.3).
- f) A lézer indul, az elhelyezett detektorok mérik és időben integrálják a besugárzott dózist és a visszaszórt fényt, amiből a kívánatos dózis elérése folyamatosan nyomon követhető.
- g) A megmunkálási dózis elérésekor a lézer teljesítménye fokozatosan csökken, ugyanakkor a megmunkáló kamra hőmérséklete eléri a 7-800°C-ot.
- h) A lézer kikapcsol, a hűtőcsatorna ajtaja kinyílik. A manipulátor a mintát a hűtőcsatorna szalagjára teszi. A hűtőcsatorna eleje 7-800°C, a kimenete 60-80°C.

Egy kezelő a technológia miatt optimálisan három kezelőkamrát is le tud kezelni, így a végső berendezésben egy hűtőcsatornához három kezelőkamra tartozhatna.

#### XII.2. A berendezés becsült adatai

A folyamat teljes becsült ideje: a)-e): 1-1.5 min, f)-g): 4-6 min, h): kb. 60 min. A berendezés áteresztőképessége 1 kezelőkamrával: 8-12 minta / óra 3 kezelőkamrával: 25-35 minta / óra

Egy minta javításának ideje: 65-68 perc.

## XIII. ÖSSZEFOGLALÁS

A fehér porcelánhordozó anyag és a szuszpenziók spektroszkópiai vizsgálata alapján az infravörös tartományban, 9.2 – 10.6 μm hullámhosszon működő lézerrel felület átalakító / módosító hatás az anyagok besugárzásával elérhető. Vizsgálataim során 10.6 μm hullámhosszon sugárzó SYNRAD CO<sub>2</sub>-lézert alkalmaztam: ebben a tartományban a rendelkezésünkre bocsátott szuszpenziók még elegendő abszorpcióval rendelkeznek.

6-10W, 1-8 perces besugárzásokat végeztem "mátrix" alakban: két besugárzási pont között vagy az expozíciós időt vagy a lézer intenzitását változtattam, illetve különböző előés utókezeléseket alkalmaztam. A rétegvastagság, valamint az alkalmazott szuszpenziók hatására különböző mintákon létrehozott azonos mátrixokból nyert eredmények összevetéséből következtettem. Az üvegesedett szuszpenziók megfelelő reflexiója (cseppek mérete és egyenletes eloszlása) máz esetén 10W / 4 perc, tömőanyag esetén 9-10W / 1-6 perces besugárzása mellett tapasztalható. A javítómázzal- illetve tömőanyaggal kezelt, valamint a kezeletlen porcelán eseteire külön-külön érvényes, hogy hasonló elváltozások különböző besugárzási idő / intenzitás sorozatok mellett előidézhetőek. A hosszabb ideig tartó, különböző teljesítmény szerinti "hangolással" finomabb szerkezeti elváltozások hozhatók létre.

Lézeres kezelés esetén az anyagra eső sugárzás erőssége – a sugárzás elnyelődése miatt – a behatolás mélységével exponenciálisan csökken. A felszín alatti mélységi rétegek felmelegedése részben a felszíntől származó hővezetés útján, részben pedig a még teljesen el nem nyelt lézersugárzás hatására történik. A lézersugár behatolási távolságánál mélyebben fekvő-, illetve a hevített térfogatrész mellett lévő anyag felmelegedése kizárólag a forró anyag irányából, hővezetés útján történik – máz, tömőanyag esetén – kb. 500-600µm mélységig.

A repedésmentes besugárzási határ 1.9 MW/m<sup>2</sup> intenzitás esetén 8 perc. A besugárzott folt közepének hőmérséklete ekkor kb. 900°C. Ennél nagyobb dózis esetén észlelhető hajszálrepedések keletkeznek. A porcelánhordozó, de legalább a megmunkált felület 2-3 cm sugarú környezetének 150-200°C-os előmelegítése ajánlott, a *fokozatos lehűtés* (azaz a minta utánmelegítése) azonban *elengedhetetlen*. Emiatt az eljárás – üzemi/technológiai – egyetlen lézerből álló berendezés alkalmazásával nem valósítható meg. Javaslatunk egy félig zárt rendszerű, folyamatos üzemű, utánmelegítő csatornát tartalmazó berendezés építése.

45

## KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Ezúton mondok köszönetet témavezetőmnek, dr. Osvay Károly egyetemi docensnek a rendkívül érdekes, sok kísérleti technika elsajátítására lehetőséget adó téma megválasztásáért, a szükséges lézeres berendezés biztosításáért és a kísérleti munka során nyújtott szakmai segítségért.

Köszönet illeti dr. Berkesi Ottó egyetemi docenst (Fizikai Kémiai Tanszék), aki hasznos ötleteivel az infravörös spektroszkópiai mérések során segítségemre volt.

Köszönöm dr. Hilbert Margit egyetemi adjunktusnak, dr. Tóth Zsolt tudományos főmunkatársnak és dr. Ignácz Ferenc tudományos segédmunkatársnak, hogy a digitális felvételek elkészítésében szerzett tapasztalataikat megosztották velem és a technikai hátteret biztosították számomra a felvételek elkészítéséhez.

Végül, de nem utolsósorban köszönöm dr. Szörényi Tamás tudományos főmunkatársnak, hogy az anyagtudományban szerzett tapasztalataival segítette munkánkat, valamint a TeWaTi Lézerlaboratórium munkatársainak, akiktől a mindennapos beszélgetések során hasznos szakmai tanácsokat kaptam. Külön köszönöm Csatári Mártának a hőmérséklet-eloszlási méréseknél és a kísérletekben nyújtott segítséget.

Hálás vagyok a Herendi Porcelánmanufaktúra Rt.-nek, amiért hozzájárult a bemutatott kísérleti eredmények diplomadolgozat formájában való közzétételéhez.

Köszönettel tartozom családomnak, szüleimnek, akik támogatása és szeretete nélkül ez a dolgozat nem készülhetett volna el.

## I. Függelék

## PORCELÁNGYÁRTÁS

#### I.1 ALAPANYAGOK ÉS MASSZA-ELŐÁLLÍTÁS

A porcelán alapanyagai (2:1:1 arányban) kaolin, földpát és kvarc. Mindezeket a *Bevezetésben* részletesen bemutattam, ezért ebben az alfejezetben csak a masszakészítési eljárásokat ismertetem.

A masszakészítés első lépése az alapanyagok és a szükségesnél több szűrt, lágyított ivóvíz bemérése [F-1. ábra]. Az órákig tartó iszapolást, homogenizálást a mágnesezhető vasas szennyeződések állandó és elektromágnessel történő eltávolítása követi.



F-1. ábra Különböző folyadékokkal és vegyszerekkel elegyítik az alapanyagokat (megkülönböztetésül rózsaszín)



**F-2. ábra** Víz hozzáadagolását követően a masszát zöldre színezik

A mágnesszűrés után az ún. vibroszitán keresztül jut a masszaiszap a pihentető kádba, ahol szintén több órán át keveredik. Az iszapból a felesleges vizet szűrőpréssel eltávolítják – nagy nyomással átsajtolják az iszapot a szűrővásznon, ami a szilárd részeket visszatartja, a vizet pedig átengedi. Ezután következik a vákuumozás. Egy csiga, forgás közben a masszát erőteljesen átgyúrja, majd egy nagy szilárdságú acéllemezen átpréseli a masszát a vákumtérbe, ahol az apró légzárványok az erős szívóhatás következtében eltávoznak. Ezután a prés a masszát a tömörítő csigákon keresztül kinyomja a vákuumprés szájnyílásán [F-2. ábra]. Felhasználás előtt a korongosmasszát hetekig, hónapokig pihentetik. Az öntőmasszát<sup>11</sup> használják bonyolult formák készítésére. Az öntőmassza készítése is az alapanyagok bemérésével és homogenizálásával indul, majd a mágnesszűrés és a szitálás után lassú fordulatú, spirálkeverővel ellátott pihentető keverőtartályba kerül. Ott 4-6 napig állandóan keverik, hogy a levegőzárványok eltávozzanak. A massza a

<sup>&</sup>lt;sup>11</sup> A leggyakrabban használt folyósítószerek: szóda, vízüveg, illetve szintetikus folyósítószerek.

pihentető keverőből műanyag vezetéken keresztül, szivattyú segítségével jut el az öntőhelyre. A virágmasszát a kézzel alakított virágok készítésére használják, ezért különösen plasztikusnak kell lennie. A korongosmassza előállításánál, a szűrőpréselés után keletkező lepényekből készítik plasztikusság fokozó és szagtalanító adalékszerek hozzáadásával. Ennél a masszatípusnál különösen fontos a hosszú és több hónapos pihentetés.

#### I.2 ÁTALAKÍTÁSI MÓDOK

A kerámiagyártás során további segédanyagokat (pl. gipsz) is felhasználnak. A gipszet meghatározott mennyiségű vízzel elkeverve önthető pépet kapnak, amely viszonylag rövid idő alatt megszilárdul.

A massza a megszilárdulás során még egy ideig könnyen faragható, majd a teljes megszilárdulás után elég nagy szilárdsággal rendelkezik ahhoz, hogy a formázás és szállítás közben fellépő mechanikai igénybevételt kiállja, a masszában lévő gipsz pedig elég porózus ahhoz, hogy a felesleges vizet kiszívja.

### 2.1 Korongolás

A centrikus formájú tárgyak (forgástestek) forgó korongon történő formázása a massza plasztikus tulajdonságán alapul. Az előállítandó tárgy alakjától függően kétféle munkamódszert különböztetünk meg. Ráformázásról a lapos áruk (tányérok, csészealsók, tálak stb.) készítésénél beszélünk.



F-3. ábra Tányérok és más forgástestek készítése korongolási technikával

Az alkalmazott gipszforma felülete és mintázata a gyártott tárgy belső "tükrét" (annak formáját és mintázatát) adja, a sablon élvonala pedig a hátoldalát. Beformázással öblös tárgyak (csészék, kaspók, mélyebb tálak, cukortartók stb.) készülnek. Ebben az esetben szabadkézzel hublit<sup>12</sup> készítenek, ezt helyezik a gipszforma közepébe, majd a korong forgásának megindulta után az előformát ujjal a forma falához nyomják, ezután sablonnal

<sup>&</sup>lt;sup>12</sup> Porcelángyártásnál használt előforma.

alakítják ki a végleges alakot [F-3. ábra]. A gipszforma alakja a tárgy külső felületét határozza meg, a sablon pedig a belső felületet alakítja ki.

#### 2.2 Öntés

Öntéssel általában bonyolult felületű, nem centrikus tárgyak (pl. figurák, kannák, tálak, dísztárgyak) készülnek. Az öntéssel való alakítás kétféle módon történhet: nyitott és zárt formába történő beöntéssel. A nyitott öntés (üreges öntés) esetében a gipszformát megtöltik öntőmasszával, ami csővezetéken érkezik az öntés helyére és a beöntés öntőpisztolyon, csapon keresztül történik [F-4. ábra].



F-4. ábra Nyitott és zárt típusú öntési technikák

A nyitott öntésű tárgyak beöntése lehetőség szerint forgó korongon történik, kiküszöbölve ezzel a terméken a masszarepedést. A nyitott öntésű tárgyak öntésénél a massza tixotróp tulajdonsága miatt szükség van időnként annak keverésére a gipszformában, különben a besűrűsödött massza miatt az öntött tárgy belső felülete nem lenne sima. A formából a felesleges, folyékony iszapot kiöntik és bizonyos idő elteltével a formában szikkadó és közben zsugorodó termék könnyen kiszedhető. A forma nagyságától függően a formák naponta 1-3 alkalommal önthetők be, ezután szárításra kerülnek. Zárt öntéssel elsősorban tálak, hamutálak, tálcák, és hasonló termékek készülnek. Ilyenkor a tárgy külső és belső felületét a gipszforma adja, az öntőmasszát a két gipszfal közé öntik be. Az öntőiszapot a vízelvonás következtében létrejövő szintcsökkenés mértékében után kell tölteni mindaddig, amíg a szilárd anyag teljesen kitölti a formaüreget.



Ragasztásnál a még nedves, ún. bőrkemény állapotú darabokról az öntés és formázás során képződő felesleges részeket eltávolítják [F-5. ábra], majd a ragasztási felületeket felkarcolják és vízzel vagy masszaiszappal benedvesítik. Ezt követően a ragasztandó felületeket összenyomják úgy, hogy ne maradjon közöttük levegőzárvány, ami az égetés során repedést okozhat.

F-5. ábra Felületek ragasztása

Bőrkemény állapotban történik az ún. áttörés [F-6. ábra] kivitelezése is. Ennél a munkafolyamatnál éles, hegyes, kétélű áttörőkéssel a zárt felületből dekoratív módon vágnak ki részeket. A kivágás mintáját relief vagy bekarcolt vonal formájában az öntött vagy formázott alaptest mutatja. A különféle falitányérok és függők szerelvényeihez a lyukfúrás is ekkor történik. Fontos munkafolyamat az azonosítás. Minden nyerstermékbe azonosítószámot, ún. formaszámot és Herend feliratot bélyegeznek.



F-6. ábra Áttörési technika

Az elkészített termékeket félszáraz, vagy száraz állapotban tisztítják. A száraz tisztítás erős porképződéssel jár. Az 5 mikron alatti kvarcszemcsék szilikózist okoznak, ezért kerülni kell, hogy a levegőbe, onnan pedig a szervezetbe kerüljenek. Ennek egyik módszere, hogy a termékeket lehetőség szerint nyersen, nedvesen tisztítják, így nem kerül por a levegőbe. A másik módszer, hogy a száraz tisztításnál képződött por elszívására porelszívókat alkalmaznak. A nyersen elkészített öntött vagy formázott terméket égetés előtt ki kell szárítani, mert a nedves terméket az égetés során a gyors hőmérséklet-emelkedés miatt fellépő hirtelen gőzfejlődés robbanásszerűen szétvetné. A szárítás történhet a műhelyben természetes módon, vagy műszárítóban előírt program szerint egyaránt. A vastagfalú, sok ragasztási felületet tartalmazó termékek, például bonyolult figurák, akár 3-4 hétig is száradhatnak. Szárításkor a formálhatóság vagy önthetőség céljából hozzákevert víz eltávozik. Ezt követi a zsengélés<sup>13</sup>, amely során a kaolin elbomlik, elveszti plasztikusságát, vagyis vízzel elkeverve többé már nem lesz plasztikusan alakítható. Az áru zsengélése szakaszos üzemű váltókocsis kemencében történik.

<sup>&</sup>lt;sup>13</sup> Az első égetés, amelyet 940-1000°C-on végeznek, így a vékonyfalú porcelántárgyak a máziszapban nem áznak szét, és a kis szilárdságú nyersáru mázolása kevésbé körülményes.

#### I.4. MÁZOLÁS, ÉGETÉS

A porcelánok jelentős részét az első égetés után mázréteggel vonják be [F-7. ábra], függetlenül attól, hogy a porcelán a második égetéskor tömörre ég, és nincs szüksége arra, hogy a máz tegye vízzáróvá. A porcelánmáz elsősorban esztétikai szempontból jelentős, ugyanakkor javítja a porcelánedények tisztíthatóságát, szilárdságát, fontos a festék hordozójaként, továbbá színes mázként díszítő szerepe is van.

Az első égetés után és közvetlenül a mázolás előtt a tárgyakat sűrített levegővel le kell fúvatni, mivel a felületükön levő apró porszemcsék megakadályozzák a máz jó tapadását a cseréphez. A kizsengélt és leporolt termékeket kézzel a máziszapba merítik, ez a leggyakoribb mázolási módszer.



F-7. ábra Mázréteg kézi felvitele

A porózus cserép a máziszapból vizet szív el, és a felületére az elnyelt vízzel együtt vékony mázréteg rakódik. A kialakuló mázréteg vastagsága a máz sűrűségétől és a mázolási technikától függ. A mázolási folyamatot követően minden esetben szükség van a máztisztításra. Nagyon fontos a mázfolyások utólagos letisztítása, valamint a mázhiányos helyeknek (főleg ujjnyomoknak) a mázzal való kijavítása. Az áttört tárgyaknál az apró lyukakból hegyes, éles szerszámmal ki kell kaparni a mázat, mivel a magastűzű égetéskor megolvadó máz eltömítené a lyukakat. A deformációra hajlamos termékeket [F-8. ábra] már a nyersárugyártástól kezdve a magastűzű égetés befejezéséig minden technológiai lépésnél, ún. bumznik<sup>14</sup> kísérik, amelyek a termékkel azonos anyagból készülnek. Máztisztítás után a beállítás művelete, a támasztékok és a máztisztított termék összeállítása következik.

A kerámia áruk, köztük a porcelán is az égetés során éri el végleges szilárdságát és formáját. Kiégetés során a porcelán nyersáru mérete jelentősen megvátozik: legnagyobb zsugorodás a magastűzű égetéskor következik be (8-10%).

<sup>&</sup>lt;sup>14</sup> Égetéskor a deformációra hajlamos porcelánokhoz helyezett támasztékok.

Herenden szakaszos üzemű, gáztüzelésű kemencékben történik az égetés. A kemencék belsejét a jobb hőszigetelés érdekében megolvasztott kaolinból készülő paplanréteggel bélelik.



F-8. ábra Égetés során támasztékkal ellátott porcelán termékek

Az égetés szabályozását mikroprocesszor végzi, amelybe beprogramozható a felfűtés sebessége, a gáz-levegő arány, vagyis a kemencetér atmoszférája az égetés különböző fázisaiban, valamint a kemence térnyomása. A kemencébe Seger-gúlákat<sup>15</sup> helyeznek, amelyek különböző összetételű kerámiai masszákból állnak, összetételüket úgy határozzák meg, hogy rögzített felfűtési sebesség mellett az egyes gúlák csúcsa mindig azonos hőmérséklet mellett hajoljon le.

Az égetési segédeszközök régebben samottból, ma már szilícium-karbidból készülnek, élettartamuk több száz égetési ciklus.

A tányérokat, csészealsókat, egyszerű tálakat a jobb helykihasználás érdekében napjainkban is a termékhez igazodó méretű és alakú tokokban égetik, míg a többi terméket (csészéket, vázákat, kannákat, figurákat, stb.) égetőlapokból és lábakból összeállított állványokon, regálokon. A kemencéből kiszedett áru máztalan felületeit csiszolni kell.



F-9. ábra Fehér porcelánáruk

A csiszolást, polírozást addig kell végezni, amíg a máztalan és a mázas felület azonos simaságú, és fényességű lesz. Ezzel befejeződött a fehéráru előállítása [F-9. ábra], a díszítés műveletei következnek.

<sup>&</sup>lt;sup>15</sup> A kemencetér hőmérsékletének mérésére alkalmazott – ma is a legelterjedtebben használt – eszközök.

#### I.5 A PORCELÁN DÍSZÍTÉSE, PORCELÁN FESTÉKEK

A porcelán termékek díszítése történhet mázalatti, mázfeletti magastűzű illetve mázfeletti alacsonytüzű festéssel. A festéshez mindhárom esetben különböző adalékanyagokkal kevert porcelánfestékeket használnak.



F-10. ábra Porelánfestékek keverése (színezőanyagok és folyadék-komponensek hozzáadásával)

A porcelánfestékek általában összetett festékek, amelyek ásványi eredetű vagy mesterségesen előállított színtestet<sup>16</sup> és a felhasználás módjától függő folyósító komponenst tartalmaznak [F-10. ábra].

A mázalatti festésnél a festéket közvetlenül a zsengélt porcelán felületére viszik fel, majd erre kerül az átlátszó máz. Ezeknek a festékeknek jól kell kötődniük a cseréphez és a mázhoz – a mázas égetés során károsodás nélkül kell elviselniük a kemence atmoszféráját és meg kell őrizniük a színüket. Ezen követelmények miatt a mázalatti festésre alkalmas festékek színskálája szegényes. Erre a célra leggyakrabban a kobalt és a króm oxidjaiból készült színtesteket használják.

A magastűzű és az alacsonytüzű mázfeletti festést és festékeket a már kiégetett, mázas porcelánra alkalmazzák. E két festékcsoport festékei a flussz<sup>17</sup> tekintetében különböznek egymástól. A flusszok a színtestek magas olvadáspontját csökkentik a dekorégetés hőmérsékletére. A magastűzű mázfeletti festékek, vagy köznapi néven mázba süllyedő festékek égetése 1200-1350 °C-on történik. Ezen a hőmérsékleten a festék belesüllyed a mázba, ezért a mechanikai és kémiai hatásoknak (sav, lúg) jobban ellenáll. A felhasználható festékek színskálája sokkal gazdagabb, mint a mázalatti festékeké [F-11. ábra]. A nagyobb színválaszték annak köszönhető, hogy az újabban alkalmazott gyorstüzelésű kemencékben az égetési idő jelentősen csökkenthető (1,5-3 óra), így a festékek kisebb igénybevételnek vannak kitéve. A gyors égetésre általában gázfűtéses alagútkemencéket használnak.

<sup>&</sup>lt;sup>16</sup> színező komponens

<sup>&</sup>lt;sup>17</sup> folyósító komponens

A 700-900 °C (mázfeletti alacsonytüzű festékek) közötti égetési hőmérsékleten az alkalmazható festékek száma és színskálája is hatalmas. Az alacsony égetési hőmérséklet miatt azonban ezek kevésbé kötődnek a mázhoz, mint a mázba süllyedő festékek, ezért könnyebben is sérülnek.





F-11. ábra Festett porcelántermékek



Ez nem csak a fizikai kopást, hanem az ételek, a mosogatószerek okozta kémiai kopást is jelenti. Napjainkban egyre szigorodó előírások határozzák meg a szervizporcelánokból savas kezelés hatására kioldható nehézfémek (ólom, kadmium, réz, cink) maximális mennyiségét<sup>18</sup>. A porcelánfestékek külön csoportját képezik a nemesfémfestékek. A legelterjedtebbek az aranyfestékek, az ezüst és platina festékeknek kisebb ma már a jelentőségük<sup>19</sup>.

A porcelán dekorálása kétféle arannyal történhet [F-12. ábra]: matt, vagy polírarannyal, illetve fényarannyal. Mindkettő viszkózus, fekete vagy barna folyadék. A fényarany oldat 8-12%-ban tartalmaz aranyat, míg a mattarany szuszpenzió finoman eloszlatott aranyport és kémiailag oldott aranyat tartalmaz, 18-30%-os arányban. A polírarany égetés után matt (innen a másik elnevezés), ezért tengeri homokkal vagy üvegszálbetétes műanyaggal fényesíteni, polírozni kell.



F-12. ábra Arany porcelánfestés

A polírarany rétegvastagsága kb. 6-szorosa a fényaranyénak, így sokkal dekoratívabb és ellenállóbb. A polírarany<sup>20</sup> szuszpenzió az aranyon kívül más nemesféme(ke)t is tartalmazhat, amelyekkel a festék színárnyalatát lehet beállítani. A Herenden készülő dekorokhoz szinte kizárólag csak políraranyat használnak.

<sup>&</sup>lt;sup>18</sup> A festékgyártó cégek egyre inkább a csökkentett nehézfémtartalmú, illetve ólom- és kadmium-mentes festékek gyártását helyezik előtérbe.

<sup>&</sup>lt;sup>19</sup> Létezik mázbasüllyedő aranyfesték is, leggyakrabban mégis a mázfeletti, alacsonytüzű aranyfestékeket használják.

<sup>&</sup>lt;sup>20</sup> Az egyéb nemesfémek mennyiségét a gyártók nem közlik, ezért arra a kérdésre nem lehet pontos választ adni, hogy hány karátos arany található a herendi porcelánokon.

## II. Függelék

| Reakció:  | 1.   | 2.     | 3.     | 4.     | 5.     |  |  |  |  |  |
|---|--|--------|--------|--------|--------|--|--|--|--|--|
| <b>Máz:</b> $12 \ \mu m$ – előmelegítés nélkü     | <b>Máz:</b> $12 \ \mu m$ – előmelegítés nélkül |        |        |        |        |  |  |  |  |  |
| Teljesítmény [W]                                  | 4.0  | 6.0    | 7.0    | 9.0    | 10.0   |  |  |  |  |  |
| Hőmérséklet [°C]                                  | 950.0  | 980.0  | 1010.0 | 1100.0 | 1250.0 |  |  |  |  |  |
| Expozíciós idő [min]                              | 8.0  | 2.0    | 2.0    | 4.0    | 4.0    |  |  |  |  |  |
| Intenzitás [MW/m <sup>2</sup> ]                   | 1.9  | 2.9    | 3.3    | 4.3    | 4.8    |  |  |  |  |  |
| Dózis [MWmin/m <sup>2</sup> ]                     | 15.2   | 5.8    | 6.6    | 17.2   | 19.2   |  |  |  |  |  |
| <b>Máz:</b> 19μm – előmelegítés nélkül            |  |        |        |        |        |  |  |  |  |  |
| Teljesítmény [W]                                  | 4.0  | 6.0    | 7.0    | 9.0    | 10.0   |  |  |  |  |  |
| Hőmérséklet [°C]                                  | 950.0  | 980.0  | 1010.0 | 1100.0 | 1250.0 |  |  |  |  |  |
| Expozíciós idő [min]                              | 8.0  | 1.0    | 1.0    | 2.0    | 8.0    |  |  |  |  |  |
| Intenzitás [MW/m <sup>2</sup> ]                   | 1.9  | 2.9    | 3.3    | 4.3    | 4.8    |  |  |  |  |  |
| Dózis [MWmin/m <sup>2</sup> ]                     | 15.2   | 2.9    | 3.3    | 8.6    | 38.4   |  |  |  |  |  |
| <b>Tömőanyag:</b> $14\mu m$ – előmelegítés nélkül |  |        |        |        |        |  |  |  |  |  |
| Teljesítmény [W]                                  | _  | 8.0    | 9.0    | 10.0   | 10.0   |  |  |  |  |  |
| Hőmérséklet [°C]                                  | _  | 1040.0 | 1100.0 | 1250.0 | 1250.0 |  |  |  |  |  |
| Expozíciós idő [min]                              | _  | 1.0    | 1.0    | 1.0    | 8.0    |  |  |  |  |  |
| Intenzitás [MW/m <sup>2</sup> ]                   | _  | 3.8    | 4.3    | 4.8    | 4.8    |  |  |  |  |  |
| Dózis [MWmin/m <sup>2</sup> ]                     | _  | 3.8    | 4.3    | 4.8    | 38.4   |  |  |  |  |  |
| <b>Tömőanyag:</b> 19µm – előmelegíte              | ett  |        |        |        |        |  |  |  |  |  |
| Teljesítmény [W]                                  | _  | 7.0    | 8.0    | 8.0    | 10.0   |  |  |  |  |  |
| Hőmérséklet [°C]                                  | _  | 1010.0 | 1040.0 | 1040.0 | 1250.0 |  |  |  |  |  |
| Expozíciós idő [min]                              | _  | 2.0    | 2.0    | 8.0    | 8.0    |  |  |  |  |  |
| Intenzitás [MW/m <sup>2</sup> ]                   | _  | 3.3    | 3.8    | 3.8    | 4.8    |  |  |  |  |  |
| Dózis [MWmin/m <sup>2</sup> ]                     | _  | 6.6    | 7.6    | 30.4   | 38.4   |  |  |  |  |  |
| <b>Tömőanyag:</b> 107µm – előmelegítés nélkül     |  |        |        |        |        |  |  |  |  |  |
| Teljesítmény [W]                                  | _  | 6.0    | 9.0    | 10.0   | 10.0   |  |  |  |  |  |
| Hőmérséklet [°C]                                  | _  | 980.0  | 1100.0 | 1250.0 | 125    |  |  |  |  |  |
| Expozíciós idő [min]                              | _  | 1.0    | 4.0    | 4.0    | 4.0    |  |  |  |  |  |
| Intenzitás [MW/m <sup>2</sup> ]                   | _  | 2.9    | 4.3    | 4.8    | 4.8    |  |  |  |  |  |
| Dózis [MWmin/m <sup>2</sup> ]                     | _  | 2.9    | 17.0   | 19.2   | 19.0   |  |  |  |  |  |

## Összefoglaló táblázat (utómelegítések kivételével)

2. táblázat Halmazállapot-változást előidéző lézer paraméterek

#### Jelölések:

- 1. Elváltozás nem detektálható: porcelán nem sérül, anyag nem módosul.
- 2. Olvadás kezdete.
- 3. Üvegesedés beindul.
- 4. Üvegesedett, magas reflexiójú réteg keletkezése.
- 5. Üvegesedett felület átmérője eléri maximumát.

## III. Függelék

Lézer – anyag kölcsönhatás mikroszkopikus elemzése I.

mérték: 300 µm/cm



### mérték: 300 µm/cm



mérték: 300 µm/cm



## IV. Sérülések javítása lézeres besugárzással









A képek a SZTE Optikai és Kvantumelektronikai Tanszékén készültek Nikon Coolpix885 digitális kamera segítségével.

## Irodalomjegyzék

- [1] http://www.herend.com
- [2] http://www.herendharald.com
- [3] Kissné Erőss K., Az infravörös spektroszkópia analitikai alkalmazása (MÜK, Bp., 1974)
- [4] Holly S., dr. Sohár P., Infravörös spektroszkópia (MÜK, Bp., 1968)
- [5] SYNRAD Series 48 Lasers Operator's Manual http://www.synrad.com
- [6] J. Xie, A. Kar, Appl. Phys. 81 3015 (1997)
- [7] A. Ancona, V. Spagnolo, P. M. Lugarà, M. Ferrara, Appl. Opt. 40 6019 (2001)
- [8] K.R. Kim, D. F. Farson, J. Appl. Phys. 89 681 (2001)
- [9] W. Dermtröder, Laser Spectroscopy (Springer, Berlin, 1996)