

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II»

На правах рукописи

Дранова Алина Юрьевна



ФОРМИРОВАНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ ОКСИДНЫХ ОБРАЗОВАНИЙ
НА МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОВЕРХНОСТЯХ ПРИ ПРЯМОЙ
ЛАЗЕРНОЙ МАРКИРОВКЕ

2.6.17. Материаловедение

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор технических наук, профессор
Пряхин Е.И.

Санкт-Петербург – 2026

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
ГЛАВА 1 АНАЛИЗ СОСТОЯНИЯ ПРОБЛЕМЫ И ОБОСНОВАНИЕ НЕОБХОДИМОСТИ ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ.....	12
1.1 Маркировка изделий и методы кодирования информации	12
1.1.1 Классификация методов маркировки металлических изделий	12
1.2 Системы кодирования информации на изделиях	14
1.3 Лазерная маркировка и физические основы лазерной обработки поверхностных слоёв металлических материалов	19
1.3.1 Значение лазерной маркировки для идентификации и защиты изделий ...	19
1.3.2 Физические основы взаимодействия лазерного излучения с материалом.	20
1.3.3 Режимы лазерной маркировки и особенности формирования модифицированного слоя	23
1.4 Оптические закономерности формирования цветной и чёрной лазерной маркировки.....	26
1.4.2 Влияние режимов лазерной обработки и диффузионная модель роста плёнки	28
1.4.3 Роль химического и фазового состава оксидных плёнок	31
1.4.4 Температурные диапазоны, толщина оксидной плёнки и наблюдаемые цветовые состояния	33
1.4.5 Структура и толщина модифицированного слоя при лазерной маркировке.	35
1.5 Анализ современных исследований в области лазерной маркировки.....	38
1.6 Сравнительный анализ механизмов оксидообразования	39
1.6.1 Электрохимические основы коррозии и роль оксидных пленок	39
1.6.2 Термодинамические и кинетические особенности лазерно- индуцированного окисления	40
1.6.3 Обоснование природы формирования многослойной «черной» оксидной пленки	41
1.6 Выводы по главе 1	43

ГЛАВА 2 ОБОРУДОВАНИЕ, МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ	45
2.1. Оборудование для исследований	45
2.1.1 Система прецизионной лазерной маркировки «МиниМаркер 2 — M10/20»	45
2.1.2 Профилометр Mitutoyo Surftest SJ-210.....	48
2.1.3 Металлографическое оборудование и подготовка поперечных шлифов ...	49
2.1.4 Сканирующий микроскоп Phenom ProX.....	50
2.1.5. Дифрактометр высокого разрешения Rigaku "Ultima IV"	52
2.1.6 Спектрометр Epsilon 3	54
2.1.7 Смартфон Samsung Galaxy S4 Zoom для считывания кодов.....	55
2.2 Материалы для исследования	56
2.2.3 Титан BT1-0	59
2.2.4 Сталь 12X18H10T.....	61
2.3 Методика исследования влияния параметров лазерной маркировки на структуру, толщину и фазовый состав оксидных плёнок	62
2.3.1 Определение интервалов варьирования параметров лазерной маркировки.....	62
2.3.2 Пробоподготовка и изучение структуры и толщины оксидных плёнок.....	64
2.4 Методика нанесения и оценки качества нанобар-кода.....	66
2.4.1 Технология формирования и считывания нанобар-кода	66
2.4.2 Оценка контрастности и геометрической точности	66
2.4.3 Верификация считывания и выбор оптимального режима	67
2.5 Методика экспресс-оценки химической стойкости плотного кода	68
2.6 Выводы по главе 2	68
ГЛАВА 3 ИССЛЕДОВАНИЯ ВЛИЯНИЯ ПАРАМЕТРОВ ЛАЗЕРНОЙ МАРКИРОВКИ НА ФОРМИРОВАНИЕ ОКСИДНЫХ ПЛЁНОК.....	70
3.1 Выбор целесообразных диапазонов варьирования параметрами лазерной обработки	70

3.2 Анализ особенностей полученных матриц для разных изучаемых металлов и сплавов.....	72
3.3 Исследование структуры и толщины оксидных плёночных комплексов	74
3.4 Исследование элементного состава пленочного комплекса	86
3.4 Выводы по главе 3	92
ГЛАВА 4 ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОПТИМАЛЬНОГО РЕЖИМА ЛАЗЕРНОЙ	
МАРКИРОВКИ.....	95
4.1 Особенности считывания нанобар-кода.....	95
4.2 Выбор диапазонов параметров лазерной обработки	96
4.3 Оптическая оценка матриц режимов по компонентам RGB.....	97
4.4 Оценка геометрии модулей нанобар-кода.....	99
4.5 Практическая считываемость плотного кода	105
4.6 Испытания эксплуатационной стойкости нанобар-кода	106
4.7 Выводы по главе 4	107
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	110
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	112
ПРИЛОЖЕНИЕ А Акт о внедрении результатов диссертации	128
ПРИЛОЖЕНИЕ Б Свидетельство о государственной регистрации базы	
данных	129

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования

Маркировка изделий является обязательным элементом современного машиностроительного производства и служит для идентификации продукции, обеспечения ее прослеживаемости на всех стадиях жизненного цикла, защиты от подделок и регистрации технологической информации. Как правило, для них применяется прямая лазерная маркировка, то есть нанесение кодов непосредственно на металлическую поверхность изделий.

На сегодняшний день активно применяется прямая лазерная маркировка с традиционными видами двумерных матричных кодов (DataMatrix и QR-коды), которые обеспечивают информационную емкость от 500 до 1000 символов с высоким разрешением. Однако для маркировки продукции в некоторых областях промышленности требуется запись с использованием кодов большого объема информации, что возможно только при использовании кодов с более плотной записью информации. Для этой цели был разработан нанобар-код (далее — НБК) с ультраплотной записью информации до 5000 символов. Это, соответственно, требует принципиальных изменений в подходе к условиям получения таких кодов при прямой лазерной маркировке машиностроительных изделий.

Попытки нанесения плотных и ультраплотных кодов на металлические поверхности, их считывание и идентификация вызывали проблемы из-за малоконтрастного изображения кода, либо из-за пережигания поверхности лазером.

Настоящая работа представляет собой всестороннее исследование особенностей прямой лазерной маркировки с использованием разных видов кодов, применительно к четырем разным группам наиболее широко применяемых в промышленности сплавов: стали – коррозионностойкая сталь 12X18H10T, титан - BT1, латунь – Л63 и алюминий - АМг. Выбор указанных групп материалов основан на том, что для каждой из них должны применяться принципиально разные значения параметров лазера для получения наилучшего

контрастного изображения кода. Для ультраплотных кодов с очень малыми ячейками (модулями) важно формирование при лазерной маркировке контрастных чёрных цветов, которые наряду с белым фоном подложки будут обеспечивать надежное гарантированное считывание НБК. В связи с этим, важной задачей по формированию контрастного кода, являлось получение насыщенного чёрного цвета при лазерном воздействии на металлическую поверхность, для чего потребовалось изучение механизма формирования оксидов под воздействием лазера.

Степень разработанности темы исследования.

Вопросами лазерной обработки различных металлов и металлических сплавов занимались такие отечественные и зарубежные учёные, как В.П. Вейко, С.Г. Горный, А.П. Петкова, О.Ю. Ганзуленко. Эти работы определили основные принципы взаимодействия лазерного излучения с разными металлами, что позволило внедрить лазерную маркировку на машиностроительных предприятиях, однако вопросы формирования оксидных плёночных образований под действием лазера с формированием серо-чёрных цветов в проводимых ранее работах не изучались. Основные исследования были связаны с формированием при лазерном воздействии цветных плёнок.

Объект исследования

Технология получения оксидных плёночных образований, формируемых при лазерной маркировке металлических поверхностей.

Предмет исследования

Механизм формирования плёночных оксидных образований с целью получения устойчивого контрастного чёрного цвета на металлических поверхностях при лазерной маркировке.

Цель работы

Разработка технологии формирования оксидных пленочных образований на поверхностях изделий из металлов и сплавов, обеспечивающей получение контрастных чёрных цветов при прямой лазерной маркировке.

Идея заключается в использовании процесса формирования оксидных плёночных образований на металлических поверхностях при лазерной маркировке, обеспечивающих получение контрастного чёрного цвета для нанесения и считывания плотных и ультраплотных кодов.

Задачи исследования

1. Провести анализ современного состояния исследований в области прямой лазерной маркировки на металлических поверхностях и обосновать недостаточную изученность механизмов формирования высококонтрастных чёрных оксидных плёнок, обеспечивающих получение высококонтрастных изображений для надёжного машинного считывания плотных и ультраплотных кодов.

2. Исследовать физические основы взаимодействия лазерного излучения с металлическими поверхностями и выявить закономерности изменения оптического состояния поверхности при варьировании теплового вклада;

3. Определить количественные зависимости толщины поверхностного оксидного слоя от параметров лазерной обработки и установить пороговые режимы, обеспечивающие формирование контрастного чёрного цвета;

4. Выявить структурные особенности поверхностного оксидного слоя в зависимости от применяемых режимов лазерного воздействия и установить влияние получаемых характерных структурных состояний на способность к поглощению и отражению светового потока;

5. Определить фазовый состав оксидных плёночных образований изучаемых металлов и сплавов при разных параметрах и режимах лазерного воздействия;

6. Разработать режимы лазерной маркировки, обеспечивающие контрастное нанесение кодов на поверхности изучаемых металлов и сплавов;

7. Оценить влияние геометрических характеристик модулей кода на качество декодирования и установить допустимые пределы искажения контуров модулей для надёжного считывания.

Методология и методы исследования

1. Применение метода рентгенофлуоресцентной спектроскопии (РФС) для определения химического состава всех использованных сплавов;
2. Проведение прямой лазерной маркировки на опытных пластинах размером 100x50 мм из всех выбранных сталей и сплавов с использованием лазерной установки «МиниМаркер-2» ($\lambda = 1064$ нм, $P \leq 30$ Вт);
3. Применение многофакторного плана эксперимента (мощность, скорость, частота, длительность импульса, линиятура);
4. Использование металлографической микроскопии для измерения толщины сформированного на поверхности оксидного слоя (Phenom ProX);
5. Рентгенофазовый анализ (РФА) контрастных режимов обработанной поверхности с целью идентификации оксидных фаз (Rigaku Ultima IV);
6. Применение цифровой обработки получаемых изображений с использованием RGB-анализа и путем расчёта контрастности получаемых кодов;
7. Использование оптической микроскопии для анализа морфологии модулей получаемых кодов.

Научная новизна

1. Установлены 4 стадии формирования оксидных образований при лазерном воздействии на металлические поверхности изделий в процессе маркировки:
 - Зона тонких однофазных оксидных плёнок при малом тепловом воздействии;
 - Зона утолщенных однофазных оксидных плёночных образований при умеренном тепловом воздействии;
 - Зона многофазных оксидно-металлических образований при нормальном тепловом воздействии;
 - Зона разьединенных пористых утолщенных оксидно-металлизированных комплексов при высоком тепловом воздействии.

2. С варьированием параметров лазерной установки (мощность, скорость, длительность импульса) закономерно изменяется толщина оксидных образований, что приводит к разной степени поглощения светового потока и соответственно к переходу цвета при лазерной маркировке от серого к чёрному.

Соответствие паспорту специальности

Полученные научные результаты соответствуют паспорту специальности 2.6.17. Материаловедение (технические науки) по пунктам: п. 2. «Установление закономерностей физико-химических процессов, происходящих в гетерогенных и композиционных структурах» и п. 11. «Разработка функциональных покрытий различного назначения и методов управления их свойствами и качеством».

Теоретическая и практическая значимость

1. Сформулированы теоретические положения, определяющие возможность получения контрастного чёрного цвета при прямой лазерной маркировке на металлических поверхностях за счёт формирования оптимальных толщин и структуры оксидных образований на поверхности, обеспечивающих максимальное поглощение падающего светового потока.

2. Установлена зависимость между параметрами лазера и процессом формирования контрастного чёрного цвета, позволяющая определять оптимальные режимы маркировки разных металлов и сплавов с использованием плотных и ультраплотных кодов.

3. Предложены технологические режимы оптимальной маркировки металлических изделий с использованием плотных и ультраплотных кодов, обеспечивающие размещение большого объёма информации и надёжное считывание.

4. Материалы диссертации приняты к внедрению в ООО «Лазерный центр» (акт от 13.05.2026, утверждён Генеральным директором Горным С.Г.) в виде рекомендаций по выбору режимов параметров лазерного воздействия при нанесении контрастной маркировки для плотных и ультраплотных кодов (Приложение А).

5. Зарегистрирована база данных «База данных параметров лазерной маркировки конструкционных цветных металлов на основе двумерной матрицы», что подтверждается свидетельством о государственной регистрации базы данных №2026622478 Российской Федерации от 29.05.2026 (Приложение Б).

Положения, выносимые на защиту

1. Воздействие на поверхность образцов из легированной стали и сплавов на основе титана, алюминия и меди лазером с варьированием параметров мощности, скорости и длительности импульса позволяет формировать у них модифицированный поверхностный слой толщиной от 30 до 76 мкм с наличием комплексных оксидов, в зависимости от химсостава маркируемого материала, и обеспечивающий, за счёт полного поглощения светового потока, получение насыщенных чёрных цветов при маркировке.

2. Надёжное считывание и декодирование плотных идентификационных кодов не менее 90%, формируемых при прямой лазерной маркировке на металлических поверхностях, достигается при получении контрастного чёрного цвета и правильных геометрических параметров модулей кодов.

Степень достоверности результатов исследования обусловлена необходимым объёмом методов математического планирования эксперимента, использованием стандартных методов исследований, достаточным объёмом экспериментальных исследований на сертифицированном и поверенном оборудовании, а также апробацией результатов исследований на всероссийских и международных конференциях и публикациях в рецензируемых изданиях.

Апробация результатов диссертации проведена на 4 научно-практических мероприятиях с докладами, в том числе на 3 международных. За последние 3 года принято участие в 4 научно-практических мероприятиях с докладами, в том числе на 3 международных:

III Международная научно-практическая конференция «Актуальные вопросы науки и образования» (г. Петрозаводск, март 2026 года);

XI Международная научно-практическая конференция «Человек, общество, технологии: актуальные вопросы взаимодействия» (г. Петрозаводск, март 2026 года);

III Всероссийский научный форум студентов и учащихся (г. Петрозаводск, май 2026 года);

XXIX Международная научно-практическая конференция «Актуальные вопросы современной науки» (г. Пенза, июнь 2026 года).

Личный вклад автора заключается в постановке цели и задач диссертационного исследования, анализе зарубежной и отечественной научной литературы по теме исследования, проведении экспериментальных исследований.

Публикации. Результаты диссертационного исследования в достаточной степени освещены в 4 печатных работах (пункты списка литературы № 50, 51, 52, 110), в том числе в 2 статьях – в изданиях из перечня рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук (далее – Перечень ВАК), в 2 статьях - в изданиях, входящих в международную базу данных и систему цитирования Scopus. Получено 1 свидетельство о государственной регистрации базы данных. (Приложение А, пункт списка литературы № 53)

Структура работы. Диссертация состоит из оглавления, введения, 4 глав с выводами по каждой из них, заключения, списка литературы, включающего 123 наименований и 2 приложений. Диссертация изложена на 129 страницах машинописного текста, содержит 34 рисунка и 18 таблиц.

ГЛАВА 1 АНАЛИЗ СОСТОЯНИЯ ПРОБЛЕМЫ И ОБОСНОВАНИЕ НЕОБХОДИМОСТИ ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ

1.1 Маркировка изделий и методы кодирования информации

Согласно нормативным документам, маркировка – это наносимые на изделие товарные знаки, символы, надписи и изображения, содержащие паспортную, предупреждающую, инструктивную и иную краткую информацию об изделии и его изготовителе, а также данные, необходимые для монтажа и эксплуатации [17]. Маркировка изделий является обязательным элементом современного машиностроительного и материаловедческого производства и служит для идентификации продукции, обеспечения ее прослеживаемости на всех стадиях жизненного цикла, защиты от подделок и регистрации технологической информации. В условиях перехода к цифровым производственным системам роль маркировки возрастает, так как к традиционным функциям добавляется интеграция с информационными системами учета, логистики и сервисного обслуживания. От выбранного способа нанесения обозначений зависят долговечность идентификационных знаков, их стойкость к эксплуатационным воздействиям и возможности последующего считывания в реальных условиях [6, 22, 37].

1.1.1 Классификация методов маркировки металлических изделий

Существует несколько методов маркировки металлических изделий, различающихся по принципу воздействия на материал и по стойкости получаемой информации. К традиционным относят механическую маркировку (штамповка, ударная накатка, гравировка), которая обеспечивает высокую прочность рельефных знаков, но сопровождается локальным упрочнением и нарушением целостности поверхностного слоя, что может быть нежелательно для отечественных деталей. Химическая и электрохимическая маркировка основаны на избирательном травлении поверхности через защитные маски и позволяют формировать контрастные обозначения, однако требуют применения

химически агрессивных сред и чувствительных к состоянию поверхности. Печатные методы (струйная и тампонная печать, нанесение этикеток и полимерных плёнок) обеспечивают высокую скорость и низкую стоимость, но ограничены по температурной и химической стойкости, а также подвержены износу и стиранию [11, 22, 37].

В этой связи особое место занимает лазерная маркировка, основанная на локальном воздействии сфокусированного лазерного излучения на поверхность материала. Лазерная маркировка позволяет формировать как традиционные условные обозначения, так и машиночитаемые коды с высокой плотностью информации, обеспечивая при этом бесконтактность процесса, малую зону теплового влияния и высокую воспроизводимость геометрии элементов. Возможность точного управления параметрами излучения (мощность, скорость, частота импульсов, диаметр пятна) открывает перспективы создания кодирующих структур, в которых информация заложена не только в геометрии элементов, но и в локальном состоянии поверхностного слоя – его цвете, составе и микроструктуре [1, 2, 8, 11].

Сравнительный анализ рассмотренных методов маркировки металлических поверхностей приведен в таблице 1.1.

Таблица 1.1 - Сравнительная характеристика методов маркировки металлических изделий [составлено автором]

Метод	Способ нанесения	Преимущества	Недостатки
Механическая	Силовое воздействие инструментом	- низкая стоимость; - отсутствие расходных материалов; - высокая износостойкость.	- снижает усталостную прочность; - минимальный размер ≥ 1 мм.
Химическая/ электрохимическая	Травление с применением агрессивных сред	- низкая себестоимость; - высокая производительность; - высокая контрастность.	- нарушение пассивного слоя, снижение коррозионной стойкости; - низкое разрешение.

Продолжение таблицы 1.1

Печатная (струйная/тампонная, этикетки)	Нанесение краски/полимерной плёнки	- высокая скорость нанесения; - низкая стоимость расходных материалов.	- низкая стойкость к истиранию, температуре, химии; - носитель отделяем от изделия.
Лазерная	Модификация приповерхностного слоя лазерным излучением	- долговечность; - высокое разрешение; - бесконтактность нанесения;	- высокая стоимость оборудования; - требуется подбор режимов.

Из представленных в таблице данных можно сделать вывод, что механическая, химическая и печатная маркировка обладают ограничениями, которые не позволяют одновременно обеспечить длительную стойкость метки и ее высокое разрешение, требуемое для машиносчитываемых кодов [6, 11, 17]. Лазерная маркировка представляет собой метод, при котором носителем информации выступает сам материал, а высокая точность нанесения обеспечивает высокое разрешение изображения. Эти преимущества определяют выбор лазерной маркировки в качестве технологии для дальнейших исследований [22, 52].

1.2 Системы кодирования информации на изделиях

В современных производственных, логистических и сервисных системах маркировка изделий рассматривается не только как средство визуального обозначения объекта, но и как инструмент автоматизированной идентификации и хранения информации [22, 23]. Для решения этих задач наибольшее распространение получили штриховые и матричные коды, позволяющие представить сведения об изделии в машиносчитываемой форме. Применение таких кодов обеспечивает ускорение учёта продукции, снижение числа ошибок

при обработке данных и повышение прозрачности производственных и товарных потоков [11, 23].

В современных системах широко применяются одномерные штрих-коды, двумерные коды типа QR и DataMatrix, а также специальные промышленные стандарты кодирования для маркировки деталей и узлов [6, 22].

Наиболее простыми и ранними по внедрению являются линейные штрих-коды, в которых информация кодируется последовательностью штрихов и пробелов различной ширины [11]. Для таких идентификаторов критическими параметрами являются геометрическая точность элементов, достаточный оптический контраст между кодом и фоном, устойчивость к загрязнению и износу, а также возможность надежного считывания в течение всего срока службы изделия. Их основным достоинством является простота формирования и считывания, а также широкая распространенность уже существующей инфраструктуры считывающих устройств [11, 51]. Вместе с тем информационная емкость линейных кодов сравнительно невелика, а для размещения даже ограниченного объема информации требуется значительная длина кодовой строки. По этой причине линейные коды наиболее удобны для маркировки упаковки, бирок и этикеток, но существенно менее эффективны в тех случаях, когда необходимо разместить большой объем информации на ограниченной площади самого изделия [48, 49, 50].

Более высокой плотностью записи обладают двумерные матричные коды, прежде всего QR-код и DataMatrix. В этих системах информация распределяется по двум координатам, что позволяет существенно повысить информационную ёмкость по сравнению с линейными кодами и уменьшить размеры идентификационного поля [22, 51]. Двумерные коды получили широкое распространение в промышленной маркировке, учёте деталей, логистике, медицине и других областях, где требуется компактное размещение информации и возможность автоматического считывания. Они хорошо приспособлены к использованию как с оптическими сканерами, так и с

камерными системами, включая встроенные камеры мобильных телефонов [50, 106].

Несмотря на широкое практическое применение, стандартные линейные и двумерные коды обладают рядом принципиальных ограничений. Во-первых, эти системы представляют собой открытые и стандартизированные форматы кодирования, структура которых хорошо известна и может быть воспроизведена при наличии подходящего оборудования [22]. Это снижает их защитную функцию при борьбе с контрафактом, поскольку геометрически идентичный код сравнительно легко нанести повторно на поддельное изделие или на его упаковку. Во-вторых, в подавляющем большинстве случаев коды размещаются не на самом изделии, а на промежуточных носителях – этикетках, самоклеящихся пленках или упаковке [23, 37]. Такие носители могут быть заменены или отделены от исходного изделия и перенесены на другой объект, что делает систему идентификации уязвимой.

Существенным ограничением является также конечная информационная ёмкость стандартных кодов при допустимых размерах изображения. На практике в компактные коды, пригодные для нанесения на реальные изделия, обычно удаётся поместить порядка сотен символов, чего нередко недостаточно для полноценного хранения расширенной информации о продукте, технологическом маршруте, партии, условиях эксплуатации и защитных признаках [51]. В результате код часто выполняет лишь функцию указателя на внешнюю базу данных или веб-ресурс, а не самостоятельного носителя информации. Такой подход с одной стороны, удобен, но с другой – снижает автономность системы идентификации и создаёт дополнительные риски, связанные с подменой или компрометацией внешних информационных ресурсов [48, 49].

На фоне указанных ограничений возникла задача создания новых многоуровневых кодирующих систем, которые смогут обеспечить более высокую плотность записи, увеличенную информационную ёмкость, повышенную устойчивость к подделке и возможность прямого нанесения кода

на изделия без промежуточных носителей. Одной из таких разработок стало создание нанобар-кода (НБК) [48, 49].

В отличие от стандартных QR- и DataMatrix-кодов, НБК ориентирован не только на компактное геометрическое размещение информации, но и на расширение функциональных возможностей кодирующей системы. В НБК предусмотрены варианты полностью открытого кодирования, полностью закрытого кодирования с шифрованием всей информации, а также комбинированного режима, при котором часть сведений остаётся открытой, а часть - защищённой. Такая архитектура позволяет использовать НБК не только как машиночитаемый идентификатор, но и как средство криптографически защищённого хранения информации непосредственно на изделии [50]. Внешний вид НБК представлен на рисунке 1.1.

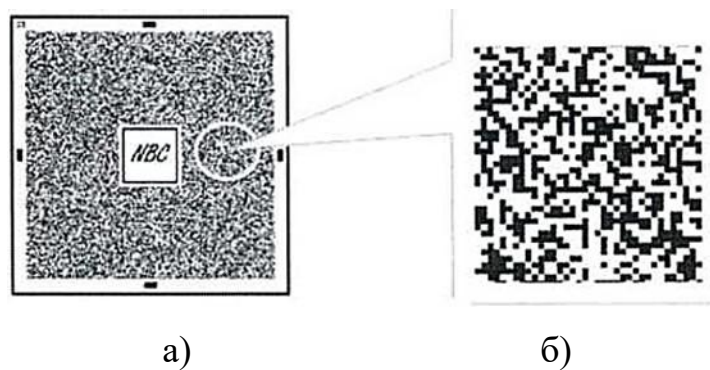


Рисунок 1.1 - Внешний вид ультраплотной записи НБК а) НБК без увеличения; б) часть НБК с увеличением $\times 10$ [48, 50]

На современном этапе НБК уже реализуются и апробируются преимущественно на неметаллических носителях – бумаге, полимерных плёнках и пластиках, где возможно формирование достаточно чёткой и однородной геометрической структуры с высокой точностью воспроизведения изображения. В таких случаях качество кода в основном определяется точностью переноса рассчитанного рисунка на поверхность и оптическим контрастом между тёмными и светлыми элементами. При переходе к металлическим материалам задача усложняется, поскольку нанесение кода методом лазерной маркировки сопровождается изменением структуры, фазового состава и морфологии приповерхностного слоя металла. В результате

читаемость, контраст и цвет элементов кода определяются уже не только геометрией, но и особенностями формирования модифицированного слоя, что требует анализа и настройки режимов лазерной обработки [106].

Сравнительная характеристика основных систем кодирования информации, применимых для маркировки изделий, приведена в таблице 1.2.

Таблица 1.2 - Сравнительная характеристика основных систем кодирования информации [составлено автором]

Тип кода	Принцип кодирования	Преимущества	Ограничения	Внешний вид
Линейный штрих-код	Последовательность штрихов и пробелов различной ширины	Простота формирования и считывания	Низкая информационная ёмкость, ограниченная масштабируемость	
QR-код	Двумерное матричное представление информации	Компактность, массовое распространение	Открытый формат	
DataMatrix	Компактное двумерное матричное кодирование	Высокая плотность записи, компактность	Ограничение объёма информации	
Нанобар-код	Ультратяглотное двумерное кодирование	Повышенная информационная ёмкость, возможность многоуровневого и скрытого кодирования	Сложность формирования, нанесения и считывания	

Таким образом, эволюция систем кодирования на изделиях закономерно приводит от линейных и стандартных двумерных кодов к более сложным многоуровневым структурам, одной из которых является нанобар-код. Для успешной реализации на металлических материалах необходимо установить связи между режимами лазерной обработки, составом и строением

модифицированного слоя и оптическими характеристиками маркировки, что и составляет одну из ключевых задач настоящей работы [50, 106].

1.3 Лазерная маркировка и физические основы лазерной обработки поверхностных слоёв металлических материалов

1.3.1 Значение лазерной маркировки для идентификации и защиты изделий

В современном машиностроении, приборостроении и смежных отраслях маркировка изделий представляет собой обязательный этап технологического цикла, обеспечивающий идентификацию деталей, их прослеживаемость, контроль качества и защиту от подделок. В отличие от бумажных этикеток, полимерных наклеек и иных промежуточных носителей, маркировка, наносимая непосредственно на поверхность изделия, обладает существенно большей стойкостью к механическим, термическим и химическим воздействиям, а также исключает возможность быстрой замены кодирующего элемента без повреждения самого объекта. По этой причине в условиях промышленного производства всё большее значение приобретают технологии прямой лазерной маркировки [8, 11, 22].

Наиболее развитым способом прямого нанесения информации на изделие является лазерная маркировка, основанная на локальном воздействии сфокусированного лазерного излучения на ограниченные участки поверхности. Согласно ГОСТ Р 59736-2021, лазерная маркировка представляет собой нанесение идентификационных изображений на поверхность изделия с использованием лазерного излучения для визуального и (или) машинного детектирования информации [24]. Применение лазерного излучения позволяет с высокой точностью формировать буквенно-цифровые обозначения, логотипы, одномерные и двумерные коды, а также более сложные изображения. Важнейшими преимуществами лазерной маркировки являются бесконтактный характер воздействия, отсутствие расходных материалов, высокая

автоматизация процесса, возможность программного управления формой изображения и высокая долговечность получаемой маркировки [8, 11, 51].

С практической точки зрения лазерная маркировка занимает промежуточное положение между методами глубокого удаления материала и способами мягкой модификации его поверхности. В зависимости от параметров излучения и свойств обрабатываемого материала в процессе воздействия могут быть реализованы локальный нагрев, плавление, испарение, окисление, структурная перестройка и изменение отражательной способности поверхности. Именно эта технологическая гибкость делает лазерную маркировку особенно перспективной для формирования не только традиционных контрастных кодов, но и цветных элементов на металлических поверхностях [12, 14, 44].

1.3.2 Физические основы взаимодействия лазерного излучения с материалом

Лазерная маркировка является частным случаем лазерной обработки поверхности и подчиняется общим закономерностям взаимодействия электромагнитного излучения с конденсированными средами [16, 25, 38]. На первом этапе процесса энергия лазерного луча поглощается поверхностью материала, после чего преобразуется в тепловую энергию. Это приводит к формированию локального нестационарного температурного поля, распределение которого по глубине и по поверхности определяется оптическими свойствами материала, плотностью мощности излучения, длительностью воздействия и теплофизическими характеристиками обрабатываемого тела [53, 64, 65].

Характер протекающих процессов удобно описывать через поверхностную плотность мощности лазерного излучения. При фокусировке излучения средней мощностью P в пятно диаметром d средняя плотность мощности на поверхности может быть оценена выражением (1.1):

$$q = \frac{4P}{\pi d^2}, \quad (1.1)$$

где q – плотность мощности, Вт/см²;

P – мощность лазерного излучения, Вт;

d – диаметр пятна, см;

π – математическая константа, безразмерная величина.

Для импульсного режима при энергии одного импульса E_{imp} и длительности импульса τ пиковая плотность мощности может быть записана формулой (1.2):

$$q_{\text{max}} = \frac{4E_{\text{imp}}}{\pi d^2 \tau}. \quad (1.2)$$

где q_{max} – пиковая плотность мощности, Вт/см²;

E_{imp} – энергия одного импульса, Дж;

d – диаметр пятна, см;

τ – длительность импульса, с;

π – математическая константа, безразмерная величина.

Из приведённых соотношений следует, что даже при сравнительно небольшой средней мощности резкое уменьшение диаметра пятна и длительности импульса приводит к многократному росту локальной интенсивности воздействия, а значит – к существенному изменению характера взаимодействия лазера с материалом [9, 38].

С точки зрения теплопереноса, важное значение имеет глубина распространения теплового возмущения в приповерхностный слой. В первом приближении характерную глубину термического влияния можно оценить по формуле (1.3):

$$l_T = 2\sqrt{\alpha\tau}, \quad (1.3)$$

где l_T – характерная глубина термического влияния, см;

α – коэффициент температуропроводности материала, см²/с;

τ – характерное время действия теплового импульса, с.

При малых значениях τ , характерных для импульсных твердотельных и волоконных лазеров, тепловое возмущение локализуется в тонком поверхностном слое, что позволяет изменять состояние поверхности без

существенного влияния на объемные свойства детали. Именно эта особенность лежит в основе прецизионной маркировки изделий [15, 29, 42].

В зависимости от величины q , $q_{\max}$, времени воздействия и свойств материала можно условно выделить несколько областей взаимодействия лазерного излучения с поверхностью. При сравнительно низкой плотности мощности реализуется область нагрева без плавления, в которой преобладают термическое окисление, релаксация напряжений и частичная рекристаллизация. При дальнейшем повышении интенсивности воздействия достигается температура плавления и формируется тонкий переплавленный слой, который затем быстро кристаллизуется. При еще более высоких значениях плотности мощности реализуется абляционный режим, сопровождающийся испарением и выбросом материала, образованием кратеров и развитого микрорельефа [11, 16, 29, 41)].

Схематическое представление стадий взаимодействия импульсного лазерного излучения с металлической поверхностью представлено на рисунке 1.2.

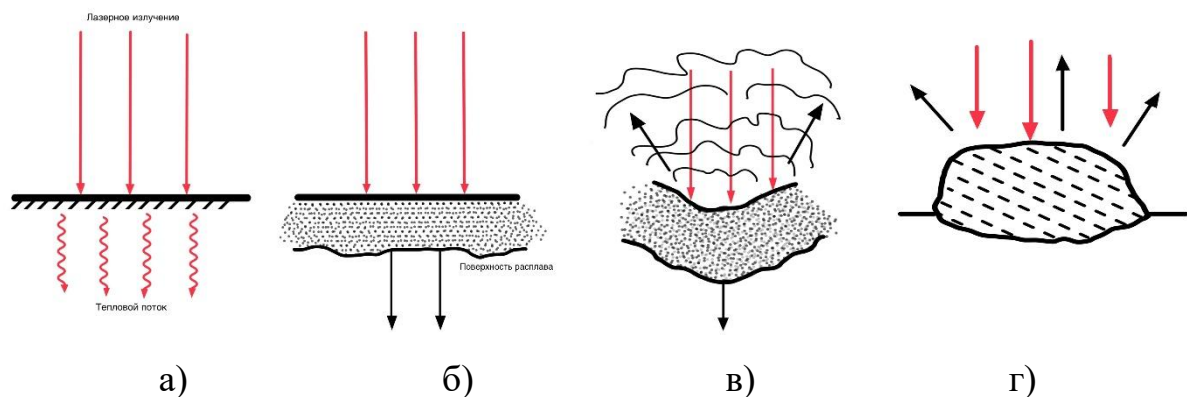


Рисунок. 1.2.- Основные физические процессы, возникающие при взаимодействии мощного лазерного излучения с веществом: а) поглощение и нагревание; б) плавление; в) испарение; г) образование плазмы [составлено автором]

Для задач маркировки, ориентированных на формирование устойчивых контрастных или цветных изображений, наиболее важен диапазон режимов, в котором излучение обеспечивает формирование приповерхностного слоя и

модификацию структуры поверхностного слоя без чрезмерного изменения исходной геометрии поверхности. В этой области становятся значимыми процессы поверхностного окисления, локального переплава, диффузии кислорода в приповерхностную зону, а также формирования рекристаллизованного слоя. Именно эти процессы определяют цвет, контраст и долговечность маркировки на металлических материалах [1, 2, 62].

1.3.3 Режимы лазерной маркировки и особенности формирования модифицированного слоя

В технологии маркировки можно выделить два основных режима лазерного воздействия на металлическую поверхность: гравировку и цветную маркировку. При жёстких режимах лазерной гравировки основной вклад в формирование изображения вносят процессы испарения, выброса и перераспределения материала, вследствие чего на поверхности образуется заметный рельеф [36, 41]. Такие режимы удобны для получения чётко выраженных углублённых символов, однако они не всегда пригодны для создания высокоплотных информационных структур, где требуется контролируемое изменение оптических свойств при минимальном нарушении геометрии поверхности [49].

При более мягких режимах лазерного воздействия происходит приповерхностное окисление металла и изменение фазового состояния в его поверхностном слое, которые позволяют получить контрастные изображения без существенного удаления материала. В этом случае маркировочный эффект связан с изменением фазового состояния, отражательной способности, шероховатости и состава тонкого приповерхностного и поверхностного слоя. Для металлов с высокой склонностью к окислению, в частности титана и нержавеющей сталей, такой режим особо важен, поскольку он создаёт предпосылки для формирования цветных оксидных структур [44, 62].

При анализе структуры поверхности после лазерной обработки необходимо чётко различать два вида получаемого состояния поверхностного слоя:

- при мягких режимах лазерного воздействия в поверхностном слое формируется тонкая, оптически эффективная оксидная плёнка, цвет которой и будет определять интерференционную окраску обрабатываемой лазером поверхности в виде модифицированного оксидного слоя. Для цветной маркировки интерференционно-активная часть оксидной плёнки, как правило, имеет толщину в диапазоне десятков-сотен нанометров. По данным исследований цветной лазерной маркировки нержавеющей сталей рабочий диапазон толщин таких плёнок составляет ориентировочно 20-350 нм, а на титане аналогичный порядок величин также соответствует наблюдаемым цветовым переходам [12, 14]. Именно эта нанометровая плёнка определяет интерференционный вклад в формировании цвета на обработанной лазером поверхности.

- под действием мощного лазерного импульса на металлической поверхности формируется более толстая зона структурных изменений – модифицированный слой, включающий переходную оксидную область, газонасыщенный или переуплотнённый слой и зону рекристаллизованного металла.

По данным исследований, выполненных для титана и нержавеющей сталей [19, 20], общая мощность модифицированного слоя после импульсной лазерной обработки может достигать микрометровых величин. При избыточном тепловложении возникает переплав, пористость, трещины, развитый рельеф и утолщённые оксидно-переходные подслои, что увеличивает рассеяние и поглощение света и приводит к переходу от яркой цветной маркировки к тёмным и чёрным плёнкам [19, 20, 61]. Таким образом, выбор параметров лазерной обработки должен обеспечивать такое соотношение между толщиной оптически активной плёнки и мощностью модифицированного слоя, при котором достигаются требуемые цвет, контраст и долговечность.

Для стандартных кодовых систем, наносимых на бумагу, полимерные плёнки или пластик, определяющее значение имеет точность геометрического воспроизведения модуля кода и наличие достаточного оптического контраста между тёмными и светлыми участками. В таких случаях физико-химическое состояние самого носителя оказывает вторичное влияние на читаемость кода. Для металлических материалов положение принципиально другое: на считываемость кода, существенное влияние оказывает физико-химическое состояние самого носителя, поскольку каждый элемент информационного поля формируется в результате локальной модификации приповерхностного слоя изделия [48, 49, 50].

Это обстоятельство особенно важно для нанобар-кода, где высокая плотность записи модулей требует не только точного позиционирования лазерного пятна, но и геометрически точного формирования каждого модуля. Следовательно, качество кодов на металле определяется совокупностью параметров: диаметром пятна, режимом лазерного воздействия, средней и пиковой плотностью мощности, исходным состоянием поверхности, химическим составом и закономерностями роста оксидных и переходных слоёв. Именно поэтому лазерная маркировка в задачах нанесения НБК должна рассматриваться не только как способ нанесения, но и как управляемый процесс изменения поверхностного слоя металлического материала [50, 106].

Таким образом, лазерная маркировка является физико-технологической основой для формирования высокоплотных кодов на металлических поверхностях. Для научного понимания и обоснования этого процесса необходимо исследовать закономерности окисления, интерференционной окраски, формирования модифицированного слоя и влияния режимов лазера на свойства поверхности конкретных металлов и сплавов [12, 44].

1.4 Оптические закономерности формирования цветной и чёрной лазерной маркировки

Формирование цветных изображений при лазерной маркировке металлических материалов в большинстве случаев связано с образованием на их поверхности тонких оксидных плёнок, обладающих определённой толщиной и оптическими свойствами. Наблюдаемый цвет определяется не только собственным спектром поглощения оксидного слоя, но и интерференцией света в системе «оксидная плёнка – металл». Такое сочетание интерференционных и абсорбционных эффектов обуславливает сложную нелинейную зависимость цвета от параметров лазерной обработки, толщины плёнки, её состава, показателя преломления и состояния подлежащего металла [12, 14].

При падении света на тонкую прозрачную или полупрозрачную часть излучения отражается от границы раздела «воздух-плёнка», а часть проникает в плёнку, отражается от границы «плёнка – подложка» и затем выходит обратно в воздух. Сложение этих двух отражённых волн приводит к интерференции, в результате которой усиливаются или ослабляются отдельные спектральные компоненты. Внешне это проявляется как появление цветных интерференционных оттенков. Схематическая модель интерференции приведена на рисунке 1.3.

Для плёнки толщиной h и показателем преломления n при нормальном падении условие интерференционного максимума отражение для длины волны λ в простейшем виде может быть записано в виде формулы (1.4):

$$2nh = (2m + 1) \frac{\lambda}{2}, \quad (1.4)$$

где n – показатель преломления плёнки, безразмерная величина;

h – толщина плёнки, см;

m – целое число порядка интерференции, безразмерная величина;

λ – длина волны падающего света, см.

Интерференция света в тонкой плёнке

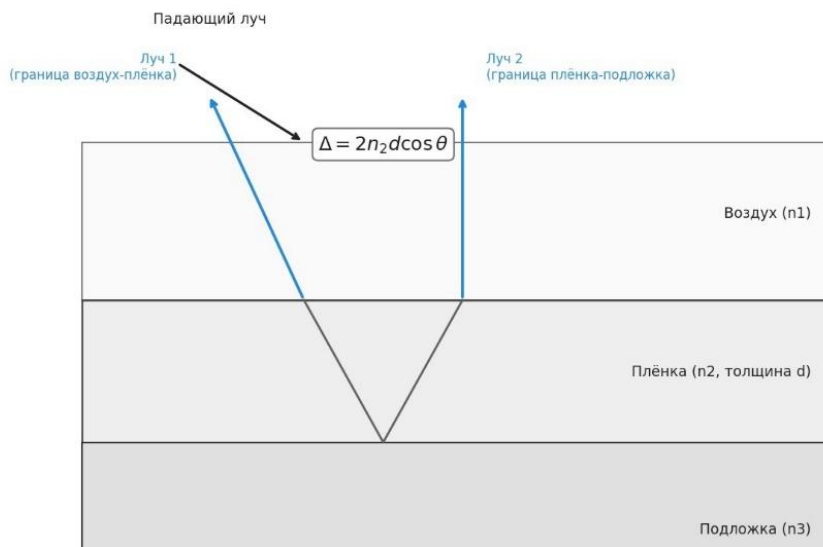


Рисунок 1.3 – Схематическая модель интерференции в системе «оксидная плёнка - металл»: падающее излучение, отражение от границ «плёнка – подложка» и оптическая разность хода лучей [составлено автором]

Из этого соотношения следует, что при изменении толщины плёнки на доли длины волны продолжение максимумов и минимумов в спектре отражения смещается, что приводит к изменению наблюдаемого цвета.

Классические модели интерференции в тонких плёнках показывают, что устойчивые интерференционные цвета реализуются при толщине плёнки порядка десятков – сотен нанометров, сопоставимой с длиной волны видимого света, при этом последовательное изменение толщины на величины порядка сотен нанометров приводит к смене преобладающих цветов в отражённом спектре. Однако такие модели исходят из идеализированной ситуации «однородная диэлектрическая плёнка на прозрачной подложке» и не учитывают ни поглощения в самой плёнке, ни сложной структуры подложки.

Для металлических материалов ситуация сложнее. Оксидные слои на коррозионностойких сталях, титане, латунных и алюминиевых сплавах обладают собственным коэффициентом поглощения и комплексным показателем преломления, а металлическая подложка характеризуется высокой и спектрально неоднородной отражательной способностью. Кроме того, под действием импульсного лазерного излучения формируется не только тонкая

оптически активная плёнка, но и более глубокий модифицированный слой с подоксидными, газонасыщенными и рекристаллизованными зонами, который дополнительно влияет на рассеяние и поглощение света. Поэтому для коррозионностойких сталей и титана нельзя использовать «классические» зависимости «толщина – цвет», полученные для диэлектрических плёнок, а связь между толщиной плёнки и наблюдаемым цветом имеет существенно более сложный характер [44].

Тем не менее, расчётные и экспериментальные исследования цветной лазерной маркировки сталей и титановых сплавов [12] показывают, что интерференционно-активные оксидные плёнки, обеспечивающие устойчивые жёлтые, золотистые, фиолетовые и синие оттенки, имеют толщину порядка десятков-сотен нанометров в зависимости от конкретного материала, состава плёнки и режима обработки. Таким образом, можно считать, что интерференционный механизм цветообразования при лазерной маркировке металлов и сплавов реализуется в диапазон толщин, сопоставимых с длиной волны видимого света, но конкретная цветовая картина определяется уже не только геометрической толщиной плёнки, а совокупностью её оптических констант, фазового состава и состояния модифицированного слоя [14].

1.4.2 Влияние режимов лазерной обработки и диффузионная модель роста плёнки

Формирование оксидной плёнки при импульсной лазерной маркировке определяется температурой и длительностью нагрева приповерхностных слоёв, которые в свою очередь задаются параметрами режима лазера: средней и пиковой мощностью излучения, частотой следования импульсов (F), скоростью маркировки (V), диаметром пятна (D), шагом линий и числом проходов. При фиксированной мощности увеличение частоты импульсов или уменьшении скорости маркировки приводит к росту интегрального тепловложения в единицу поверхности и, как следствие, к увеличению максимальной температуры и времени пребывания материала в интервале ускоренного

окисления. Соответственно, изменение этих параметров прямо отражается на толщине оксидной плёнки и, через интерференционный механизм, на наблюдаемом цвете плёнки [12].

Для количественного описания кинетики роста оксидного слоя на металлической поверхности под действием лазерного излучения целесообразно использовать диффузионную модель, согласно которой рост плёнки в широком диапазоне температур носит диффузионно-ограниченный характер. В этом приближении толщина оксидной плёнки h связывается с эффективным коэффициентом диффузии кислорода D_0 и временем взаимодействия $\tau_{вз}$ соотношением (1.5):

$$h = \sqrt{D_0 \times \tau_{вз}}, \quad (1.5)$$

где h – толщина оксидного слоя, см;

D_0 – эффективный коэффициент диффузии кислорода, $\text{см}^2/\text{с}$;

$\tau_{вз}$ – время взаимодействия лазерного излучения с поверхностью, с

Время взаимодействия определяется по формуле (1.6):

$$\tau_{вз} = \tau \times N, \quad (1.6)$$

где $\tau_{вз}$ – время взаимодействия, с;

τ – длительность импульса, с;

N – число импульсов, воздействующих на рассматриваемый участок поверхности, безразмерная величина.

Число импульсов можно выразить через формулу (1.7):

$$N = \frac{D}{dx}, \quad (1.7)$$

где N – число импульсов, безразмерная величина;

D – диаметр лазерного пятна, см;

dx – шаг смещения импульсов, см.

Шаг между соседними импульсами вдоль траектории луча равен (1.8):

$$dx = \frac{V}{F} \quad (1.8)$$

где dx – шаг между соседними импульсами вдоль траектории луча, см;

V – скорость нанесения маркировки, $\text{см}/\text{с}$;

F – частота импульсов, Гц (импульсов в секунду).

После подстановки указанных выражений толщина оксидного слоя принимает вид (1.9):

$$h = \sqrt{D_0 \times \tau \times D \times \frac{F}{V}} \quad (1.9)$$

где h – толщина оксидного слоя, см;

D_0 – эффективный коэффициент диффузии кислорода, см²/с;

τ – длительность импульса, с;

D – диаметр лазерного пятна, см;

F – частота импульсов, Гц;

V – скорость нанесения маркировки, см/с.

Полученное соотношение устанавливает связь между основными параметрами режима лазерной обработки и толщиной формируемой оксидной плёнки. Из него следует, что при прочих равных условиях увеличение длительности импульса, частоты следования способствует увеличению толщины оксидного слоя, тогда как рост скорости маркировки уменьшает число импульсов, приходящихся на конкретный участок поверхности, сокращает эффективное время взаимодействия и ограничивает рост плёнки. Такой характер зависимости хорошо согласуется с экспериментальными наблюдениями: при переходе к более высоким частотам и меньшим скоростям маркировки на коррозионностойких сталях и титане наблюдается последовательный переход от светлых оттенков к более тёмным следам на поверхностях [44].

Таким образом, параметры режима лазерной маркировки выступают основным инструментом управления толщиной оксидной плёнки, цветом и контрастом маркировки. Диффузионная модель позволяет связать физический процесс окисления с технологическими настройками оборудования и служит основой для выбора режимов, обеспечивающих переход к чёрной высококонтрастной маркировке без чрезмерного разрушения поверхности [50].

1.4.3 Роль химического и фазового состава оксидных плёнок

Помимо толщины и показателя преломления, существенное влияние на цвет и контраст оказывает химический и фазовый состав оксидной плёнки. Для коррозионностойких сталей в процессе лазерного окисления формируются, как правило, смеси оксидов железа, хрома и никеля: Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , FeO , Cr_2O_3 , а также шпинели типа M_3O_4 (где М - Fe, Cr, Ni). Эти соединения обладают различными оптическими константами и собственными цветами, что приводит к дополнительной модуляции спектра отражения помимо интерференционных эффектов. Например, Fe_2O_3 даёт красновато-бурые оттенки, Fe_3O_4 – тёмно-серые и черные, Cr_2O_3 характеризуется зелёным оттенком, а комплексные Fe-Cr-Ni-оксиды и шпинели могут формировать более сложные комбинации цветов [43, 45, 58, 59].

Для титана спектр возможных оксидных фаз включает TiO , Ti_2O_3 , Ti_3O , TiO_2 (анатаз и рутил) и различные нестехиометрические TiO_x -соединения. Работы по лазерной цветной маркировке титана показывают, что цвет поверхности определяется сочетанием интерференции в $\text{TiO}_2/\text{TiO}_x$ -плёнках и собственным поглощением в низших оксидах титана, что особенно заметно при переходе от светлых жёлтых тонов к насыщенным синим и фиолетовым цветам. Наличие в плёнке нескольких фаз с различными показателями преломления и коэффициентами поглощения приводит к фактическому образованию многослойной оптической структуры, что усложняет спектр и расширяет набор возможных цветов [12].

В случае алюминиевых сплавов типа Амг при анодировании и лазерном окислении основную роль играют Al_2O_3 , MgO и возможные смешанные фазы типа MgAl_2O_4 . Однако в отличие от сталей и титана, оксидные слои на алюминии часто являются тонкими или частично аморфными, что затрудняет их прямое выявление методом объёмной рентгенографии и делает интерференционный вклад особенно чувствительным к исходной шероховатости и чистоте поверхности [46].

Для латунных и медных сплавов цветная маркировка связано с формированием Cu_2O , CuO , ZnO и сложных Cu-Zn -оксидов. Cu_2O обладает красновато-оранжевым оттенком, CuO – чёрным, ZnO – белым; их комбинации, вместе с интерференцией в тонких слоях, обеспечивают переход от золотисто-красных к тёмно-бурым и почти чёрным цветам. Таким образом, химический состав плёнки, в зависимости от температуры, определяемой параметрами лазера, формирует «фон» собственных цветов, на которых накладываются интерференционные цвета при отражении света от комплекса «плёнка – металлическая подложка» [106, 107].

Сводные данные о составе оксидных плёнок для коррозионностойких сталей, титана, алюминиевых и латунных сплавов, а также об их характерных оптических свойствах представлены в таблице 1.3.

Таблица 1.3 - Основные оксидные фазы, формирующиеся при лазерной маркировке исследуемых материалов [составлено автором]

Материал	Основные оксидные фазы	Характерные оптические свойства
Коррозионностойкие стали	Fe_2O_3	Красновато-бурые оттенки
	Fe_3O_4	Тёмно-серые, почти чёрные
	Cr_2O_3	Зеленоватые оттенки
	Шпинели M_3O_4 (Fe, Cr, Ni)	Тёмные, серо-бурые
Титан и сплавы	TiO_2 (рутил, анатаз)	Светлые
	TiO , Ti_2O_3	Тёмные, синевато-фиолетовые
Алюминиевые сплавы	Al_2O_3 , MgO , MgAl_2O_4	Светлые
Латунные/медные сплавы	Cu_2O ,	Красновато-оранжевые
	CuO	Почти чёрные
	ZnO	Белые
	Смеси Cu-Zn -оксидов	Тёмно-бурые

Таким образом, химический и фазовый состав плёнки формирует «фон» собственных цветов, на который накладывается интерференционные цвета при

отражении света от системы «плёнка – подложка». Простая зависимость «толщина – цвет», которая характерна для идеальных диэлектрических плёнок, заменяется более сложной многопараметрической зависимостью для многокомпонентных сплавов [49].

1.4.4 Температурные диапазоны, толщина оксидной плёнки и наблюдаемые цветовые состояния

Интерференционная окраска оксидных плёнок и диффузионный характер их роста позволяют связать температурный режим лазерной обработки, толщину оксидного слоя и наблюдаемый цвет поверхности. При увеличении тепловложения в зоне лазерного пятна приповерхностные слои дольше находятся в области температур активного окисления, толщина плёнки растёт, и максимумы интерференционного отражения последовательно смещаются по спектру. Внешне это проявляется тем, что по мере усиления режима обработки поверхность сталей и сплавов меняет окраску от светлой к тёмной.

Количественные зависимости «цвет – температура – толщина оксидной плёнки» для металлов традиционно исследовались в условиях печного или равномерного нагрева образца на воздухе. Для сталей на основе железа и хрома известны шкалы «цветов побежалости», фиксирующие последовательную смену оттенков при возрастающих температурах и толщине плёнки. Аналогичные ряды приведены и для титана [21, 53, 59]. Эти данные отражают те же интерференционные закономерности, но получены для практически изотермического режима, когда рост плёнки происходит при выдержке образцов при постоянной температуре и характеризуется сравнительно простыми кинетическими законами.

В ряде работ по цветной лазерной маркировке коррозионностойких сталей и титана показано, что при увеличении энергии лазерного воздействия последовательность цветов в целом воспроизводит известные термические ряды побежалости, а печные шкалы могут использоваться для интерпретации наблюдаемых цветовых состояний и оценке диапазонов толщины оксидных

плёнок [12]. При этом подчёркивается, что режим нагрева при импульсной лазерной обработке является принципиально иным. В печи длительное время образец выдерживается при почти постоянной температуре, рост плёнки подчиняется параболическому закону, а температурное поле однородно по толщине и площади. При импульсной маркировке нагрев и охлаждение осуществляются за нано- и микросекунды, температурное поле вблизи поверхности сильно неоднородно, а на рост плёнки в основном влияют короткие интервалы, когда температура превышает порог активного окисления. В таких условиях прямой перенос печных цветовых шкал на лазерные режимы некорректен [12, 14].

Ситуация осложняется еще и тем, что непосредственное измерение температуры в фокусе лазерного пятна практически недостижимо стандартными методами. Область максимального нагрева имеет микронные размеры, время нагрева мало, а оптические свойства поверхности существенно меняются в процессе формирования оксидного слоя. Контактные датчики вносят существенные изменения, бесконтактная пирометрия усложняется из-за неопределенности коэффициента излучения быстро изменяющейся поверхности. Поэтому в большинстве работ по лазерной маркировке температурные параметры процесса определяются на основе расчётных тепловых моделей и косвенных экспериментальных признаков (цвет, структура, фазовый состав), а не прямым прямыми измерениями [13, 94, 114].

В этих условиях температурные диапазоны, соответствующие разным цветовым состояниям поверхности, трактуются как ориентировочные. Схематическое расположение цветовых областей для стали 12X18H10T и титана BT1-0 приведено на рисунке 1.4.

Для коррозионностойких сталей и титановых сплавов можно, опираясь на совокупность печных данных и результатов лазерной маркировки, считать, что светло-жёлтые и соломенные оттенки соответствуют области формирования тонких оксидных плёнок, тогда как коричневые и фиолетовые цвета характеризуют последовательное увеличение толщины оксидного слоя до сотен

нанометров. Появление серо-чёрных и чёрных состояний поверхности связано с выходом за пределы интерференционно-активного диапазона и развитием более мощного оксидно-переходного слоя, в котором возрастает вклад поглощения и рассеяния света [42, 44].

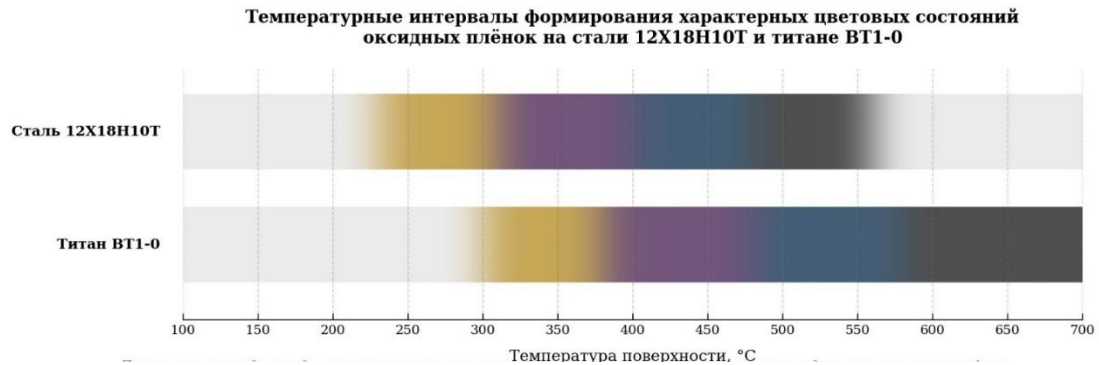


Рисунок 1.4 - Температурные интервалы формирования цветовых состояний оксидных плёнок на стали 12Х18Н10Т и титане ВТ1-0 [составлено автором]

Для латуни и алюминиевого сплава литературные данные по температурно-цветовым соответствиям ограничены. Подбор режимов и оценка соответствующих температурных состояний выполняются на основе собственных экспериментальных результатов и расчётных тепловых оценок [49, 49, 106].

1.4.5 Структура и толщина модифицированного слоя при лазерной маркировке.

При импульсной лазерной маркировке формируется не только тонкая оксидная плёнка, определяющая цвет и оптический контраст поверхности, но и более глубокий модифицированный слой, в котором происходят фазовые и структурные изменения металла [19, 20, 62, 68]. В общем случае такой слой включает поверхностную оксидную и подоксидную зоны, область повышенной дефектности и газонасыщения, а также зону термического влияния или рекристаллизованного металла, прилегающую к исходной структуре основы. Суммарную толщину модифицированного слоя h_{mod} можно представить в виде (1.10):

$$h_{\text{mod}} = h_{\text{ox}} + h_{\text{gs}} + h_{\text{rec}}, \quad (1.10)$$

где h_{mod} – суммарная толщина модифицированного слоя, мкм;

h_{ox} – толщина оксидного и подоксидного слоя, мкм;

h_{gs} – толщина газонасыщенной (дефектно-переходной) области, мкм;

h_{rec} – толщина зоны рекристаллизованного или термически модифицированного металла, мкм.

Схематическое строение модифицированного приповерхностного слоя после лазерной маркировки приведено на рисунке 1.5.

Структура приповерхностного слоя после лазерного окисления

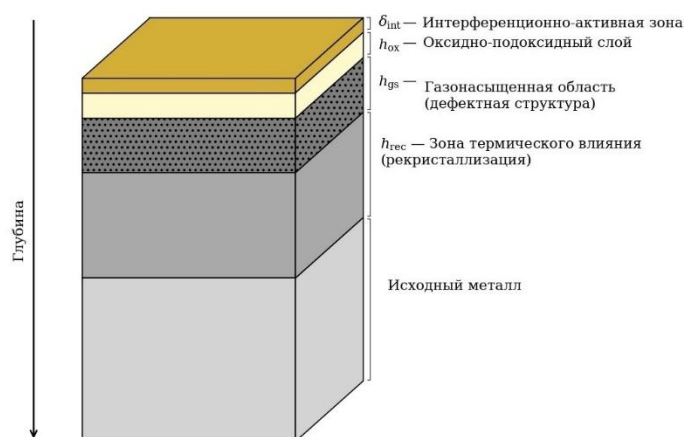


Рисунок 1.5 - Структура модифицированного приповерхностного слоя после лазерной маркировки [составлено автором]

Поверхностный оксидный слой включает собственно оксидную плёнку, формирующуюся на границе «газовая среда – металл», где концентрация кислорода и других газов понижается по мере удаления от поверхности. Для коррозионностойких сталей в эту область входят фазы Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , Cr_2O_3 , комплексные Fe-Cr-Ni – оксиды и переходные подоксидные структуры; для титана – TiO_2 , нестехиометрические TiO_x , и низшие оксиды титана; для латунно-медных и алюминиевых сплавов – соответствующие оксиды меди, цинка, алюминия и магния [1, 43]. Именно верхняя часть этой зоны толщиной порядка десятков – сотен нанометров является интерференционно-активной и определяет цвет поверхности, тогда как более глубокие подоксидные участки

главным образом формируют фон поглощения и участвуют в обеспечении адгезии [12, 43].

Ниже располагается газонасыщенная и дефектно-переходная область, в которой концентрация растворённых газов (кислород, азот, водород), плотность дислокаций и других дефектов существенно превышают значения в объёме материала. Эта зона формируется за счёт высоких градиентов температуры и концентрации, быстрого охлаждения и возможного частичного переплава поверхности. Здесь могут наблюдаться перераспределение легирующих элементов, образование карбидных, нитридных или интерметаллидных включений, а также развитие пористости и микротрещин, особенно при «жёстких» режимах обработки. Толщина газонасыщенной зоны h_{gs} обычно достигает долей-единиц микрометра и существенно превышает толщину интерференционно-активной части оксидной плёнки [19, 20, 62].

Ещё глубже располагается зона термического влияния или рекристаллизованного металла, в которой структура изменяется в результате нагрева до температур ниже температуры плавления, но достаточной для интенсивной диффузии и перестройки дефектной структуры. В этой области может происходить укрупнение или измельчение зерна, перераспределение карбидных и интерметаллидных частиц, релаксация остаточных напряжений, а при некоторых сочетаниях режимов – частичная рекристаллизация. Толщина зоны h_{rec} зависит от теплофизических свойств материала, диаметра пятна, длительности импульсов и характера теплового цикла и может составлять от долей до нескольких микрометров. Эта зона практически не вносит прямого вклада в формирование цвета, она определяет механические свойства и долговечность модифицированной поверхности [20, 62].

Соотношение между толщинами h_{ox} , h_{gs} , h_{rec} определяется совокупностью параметров лазерной обработки и теплофизическими свойствами конкретного материала. Используя диффузионную модель, можно оценить толщину оксидной плёнки h_{ox} по известным режимам; толщина нижележащих зон пропорциональна глубине прогрева (1.3), которая, в свою

очередь, зависит от температуропроводности материала α . Для титана (низкая температуропроводность $\alpha \approx 2,5 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$), тепловое возмущение локализуется в более тонком слое, чем для алюминиевого сплава ($\alpha \approx 70 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$) или латуни ($\alpha \approx 34 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$). Это означает, что при одинаковых параметрах лазерного воздействия соотношение будет различным для разных материалов. Это необходимо учитывать при разработке методике подбора режимов маркировки [19].

При переходе от «мягких» режимов к более «жестким» возрастает доля подоксидных, газонасыщенных и рекристаллизованных зон, усиливается дефектность, появляется развитый микрорельеф, что приводит к увеличению поглощения и рассеяния света и переходу поверхности к темным цветовым состояниям [42, 44].

Для задач данной диссертации это разделение имеет принципиальное значение. В режимах декоративной цветной маркировки основное внимание уделяется управлению толщиной интерференционно-активной части оксидной плёнки и её оптическим параметрам. В режимах формирования чёрной высококонтрастной маркировки необходимо учитывать строение всего модифицированного слоя [19, 49].

1.5 Анализ современных исследований в области лазерной маркировки

В последние десятилетия российские и зарубежные ученые активно занимаются вопросами лазерной маркировки поверхности металлических материалов и формированию оксидных плёнок при локальном нагреве. В работах рассматриваются механизмы интерференционного цветообразования, влияние режимов обработки на толщину и состав оксидных плёнок, а также качество и стойкость маркировки.

В работах В.П. Вейко, С.Г. Горного и соавторов показано, что изменением мощности, частоты и скорости лазерного воздействия формируются устойчивые цветовые палитры. Для таких систем построены цветовые шкалы и модели, которые связывают параметры лазерной установки с цветом и

позволяют рассчитывать режимы для получения искомых оттенков на сталях и титане [14, 15]. При этом исследования ориентированы на расширение цветовой палитры и воспроизводимость оттенков, а чёрное маркировка поверхности не выделяется как отдельная область.

Также достаточно большое количество работ составляют исследования, посвящённые лазерной маркировке кодов. В работах Е.И. Пряхина, Е.В. Ларионовой, А.П. Петковой, О.Ю. Ганзуленко разработаны технологические процессы для цветной маркировки изделий из коррозионностойких сталей, титана, латунных и алюминиевых сплавов [37, 50]. Данные исследования доказывают, что подбор параметров лазерного излучения позволяют обеспечивать требуемый визуальный контраст и считываемость кодов без абляции материала [22, 37, 50].

Анализ этих работ позволяет выделить несколько принципиально важных нерешённых задач. Во-первых, практически отсутствуют исследования, в которых чёрная оксидная плёнка рассматривается как отдельное направление и состояние поверхности с максимальной контрастностью для задач машинного считывания. Во-вторых, недостаточно изучены закономерности формирования чёрных оксидных плёнок на разных материалах (коррозионностойкие стали, титан, латунные и алюминиевые сплавы). В-третьих, не разработаны критерии выбора режимов, обеспечивающих одновременно контрастную маркировку, геометрическую точность элементов кода и надёжное считывание информации [106].

1.6 Сравнительный анализ механизмов оксидообразования

1.6.1 Электрохимические основы коррозии и роль оксидных пленок

Согласно классической теории коррозии, устойчивость металла в агрессивной среде определяется способностью его поверхности к самопроизвольному образованию защитных оксидных слоев. Ключевым критерием защитной способности пленки является выполнение условия сплошности: молекулярный объем образующегося оксида должен превышать

объем металла, израсходованного на его формирование [32, 33, 59]. Если это условие не выполняется, пленка получается рыхлой и пористой, не препятствуя дальнейшему доступу агрессивных агентов к подложке. Для конструкционных сталей и сплавов легирующие элементы, прежде всего хром и титан, обладают высоким сродством к кислороду и формируют плотные оксиды (Cr_2O_3 , TiO_2), удовлетворяющие условию сплошности и обеспечивающие явление пассивности [64].

Разрушение пассивного состояния в реальных эксплуатационных условиях чаще всего носит локальный характер. Наиболее агрессивными являются ионы хлора (Cl^-), которые благодаря малому радиусу и высокой подвижности легче проникают через дефекты или поры оксидного слоя, адсорбируются на активных участках поверхности и инициируют локальное анодное растворение металла [27, 60, 61]. Дополнительно фактором, снижающим коррозионную стойкость, выступает топография поверхности: увеличение шероховатости и наличие микрорельефа нарушают сплошность пассивирующего слоя, создавая зоны концентрации напряжений и условия для зарождения питтинговой коррозии [27, 60].

1.6.2 Термодинамические и кинетические особенности лазерно-индуцированного окисления

В отличие от равновесной электрохимической коррозии, формирование оксидных структур при прямой лазерной маркировке протекает в условиях резкой неравновесности. Процесс представляет собой высокоскоростное термохимическое окисление, инициированное поглощением лазерного излучения поверхностью металла. Термодинамический анализ реакций окисления элементов, входящих в состав промышленных сплавов, показывает, что при изотерме $T \approx 2000 \text{ K}$ относительное сродство к кислороду возрастает в ряду: $\text{Mg} \rightarrow \text{Al} \rightarrow \text{Mn} \rightarrow \text{Zn} \rightarrow \text{Cr} \rightarrow \text{Fe} \rightarrow \text{Co} \rightarrow \text{Ni} \rightarrow \text{Sn} \rightarrow \text{Pb}$ [4, 31, 34]. Это определяет приоритетное образование оксидов хрома и титана в поверхностном слое даже при кратковременном нагреве.

Кинетика роста оксидной пленки при лазерном воздействии существенно отличается от параболического или логарифмического законов, характерных для атмосферной коррозии. Скорость окисления носит нелинейный характер и определяется интегральным температурно-временным воздействием серии перекрывающихся импульсов. Для количественной оценки данного эффекта в литературе предлагается полуэмпирический параметр Φ , учитывающий пиковую температуру поверхности, количество импульсов, длительность и частоту их следования [13, 114, 115]. Экспериментальные данные свидетельствуют, что каждому цветовому оттенку соответствует определенное значение Φ с погрешностью не более 5%, что подтверждает определяющую роль толщины формирующегося диэлектрического слоя в формировании цвета за счет интерференции отраженного света [44].

Однако механизм образования контрастного черного изображения не может быть полностью описан моделью тонкой интерференционной пленки. Черный цвет маркировки свидетельствует о максимальном поглощении видимого излучения, что физически реализуется либо за счет формирования шероховатого микрорельефа с эффектом многократного переотражения, либо за счет образования фаз с узкой запрещенной зоной и высокой концентрацией дефектов кристаллической решетки [35, 36]. Сверхбыстрое охлаждение зоны воздействия (скорости до 10^5 – 10^6 К/с) способствует «замораживанию» высокотемпературных метастабильных фаз, формированию нестехиометрических оксидов и возникновению градиентного распределения элементов по глубине слоя [19, 20, 61].

1.6.3 Обоснование природы формирования многослойной «черной» оксидной пленки

Анализ литературных данных позволяет выявить противоречие между упрощенными теоретическими моделями и реальной физикой процесса. При математическом моделировании тепловых полей и кинетики окисления для удобства вычислений часто принимается допущение об образовании оксида

одного стехиометрического состава, обладающего однородными свойствами по всей толщине [13, 115]. Однако структурно-фазовые исследования, приведенные в работах по лазерному модифицированию сталей и титановых сплавов, указывают на формирование сложных приповерхностных зон, включающих оксидную пленку, газонасыщенный (альфированный) слой и зону структурных превращений подложки [62]. Рентгенофазовый анализ замаркированных поверхностей регулярно выявляет присутствие не одной, а нескольких оксидных фаз (например, FeO , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , Cr_2O_3 или TiO , Ti_2O_3 , TiO_2), распределенных неравномерно [43, 49].

На основании изложенного можно выдвинуть предположение: формирование «черной» маркировки на металлах и сплавах при прямой лазерной обработке обусловлено не образованием монолитного слоя одного оксида, а созданием градиентно-многослойной структуры с переменным фазовым и химическим составом по глубине. Множественность термических циклов при сканировании лазерного луча, наложение зон термического влияния соседних импульсов и сверхбыстрая закалка создают условия для последовательного или одновременного образования оксидов различной валентности и стехиометрии. Верхние слои такой структуры, обогащенные высшими оксидами, отвечают за интерференционные и оптические свойства, тогда как внутренние слои, содержащие нестехиометрические соединения и дефекты решетки, обеспечивают высокое оптическое поглощение и механическое сцепление с подложкой [106].

Данное предположение согласуется с данными о том, что оксидные пленки, образующиеся при импульсном лазерном нагреве, имеют переменный по толщине состав без явно выраженных границ между окислами различной валентности [35, 114]. Подтверждение или опровержение выдвинутого положения требует проведения структурно-фазового анализа поперечных сечений оксидных образований методами электронной микроскопии и послойного элементного анализа, что составит содержание экспериментальной части настоящего исследования.

1.6 Выводы по главе 1

1. Анализ существующих систем маркировки и кодирования информации показал, что лазерная маркировка металлических изделий имеет ряд преимуществ по сравнению с традиционными методами нанесения (механическая, химическая, печатная маркировка). Одновременно, обращено внимание на особенности прямой лазерной маркировки на металлических изделиях, связанная с характером взаимодействия лазерного луча с металлической поверхностью.

2. Выполнен анализ систем кодирования информации (линейные штрих-коды, QR-коды, DataMatrix, нанобар-коды). Показано, что стандартные открытые коды имеют низкую информационную ёмкость и уровень защищённости, что обуславливает актуальность использования многоуровневых кодирующих структур с более плотной записью информации, к числу которых относится нанобар-код.

3. Рассмотрены физические основы взаимодействия лазерного излучения с металлами. Установлено, что при переходе от «мягких» режимов к более «жёстким» возрастает доля оксидных модифицированных пленочных образований, усиливается дефектность, появляется развитый микрорельеф, что приводит к увеличению поглощения и рассеяния света и переходу поверхности к тёмным цветовым состояниям.

4. Описаны оптические закономерности формирования цвета и контраста на основе интерференции в тонких оксидных плёнках и влияние фазового состава оксидов. Предложена диффузионная модель, связывающая толщину оксидного слоя с технологическими параметрами (частота, скорость маркировки). Показано, что переход к чёрной высоконтрастной маркировке связан с утолщением модифицированного слоя и ростом поглощения/рассеяния света

5. Проведён анализ современных российских и зарубежных исследований по лазерной маркировке металлов. Выявлено, что большинство работ направлено на расширение цветовой палитры и декоративную цветную

маркировку. Установлено, что практически отсутствуют исследования, посвящённые формированию чёрных оксидных плёнок с высокой контрастностью для машинного считывания, а также недостаточно изучены закономерности их получения на разных металлах и сплавах.

ГЛАВА 2 ОБОРУДОВАНИЕ, МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

2.1. Оборудование для исследований

2.1.1 Система прецизионной лазерной маркировки «МиниМаркер 2 — М10/20»

Система прецизионной лазерной маркировки «МиниМаркер 2 — М10/20» (производитель — ООО «Лазерный центр», г. Санкт-Петербург) представляет собой автоматизированный комплекс для нанесения изображений на поверхность металлов, пластиков, резины и других материалов [12, 14, 44]. В основе установки лежит импульсный иттербиевый волоконный лазер, генерирующий излучение с длиной волны 1,06 мкм (инфракрасный диапазон) и длительностью импульса 80–120 нс. Выбор этой длины волны обусловлен тем, что она хорошо поглощается металлами и их оксидами, обеспечивая эффективный нагрев и окисление приповерхностного слоя без глубокого проплавления основы [8, 11].

Принцип работы установки основан на растровом способе формирования изображения. Лазерное излучение, генерируемое иттербиевым волоконным излучателем, по оптоволокну передаётся в сканирующую систему. В сканирующей головке луч последовательно отражается от двух зеркал гальванометрических сканаторов, которые отклоняют его по осям X и Y. Далее луч проходит через фокусирующий объектив (просветлённый на длину волны 1,06 мкм) и фокусируется на поверхности маркируемого изделия в пятно диаметром 40–50 мкм [11, 46]. Перемещение луча по поверхности происходит с высокой скоростью (до 8 700 мм/с) без механического контакта с изделием.

Изображение разбивается управляющей программой на параллельные отрезки следования активного лазерного луча. При перемещении от отрезка к отрезку лазер находится в выключенном состоянии. Таким образом, одна строка по габаритным размерам изображения может содержать несколько отрезков, на которых формируется оксидная плёнка [48].

Конструктивные особенности и технологические возможности

СПЛМ «МиниМаркер 2 — М10/20» конструктивно состоит из следующих основных узлов [46]:

- блока питания и управления лазером;
- сканирующей системы с оптоволоконном, являющимся частью излучателя;
- рабочего стола с кронштейном для крепления сканирующей системы и возможностью его ручного перемещения по оси Z;
- управляющего компьютера.

Технические параметры лазерного излучателя обеспечивают широкий диапазон регулирования пространственно-временных характеристик излучения, что позволяет наносить маркировочные символы на детали из различных материалов без предъявления высоких требований к исходной шероховатости поверхности. Программное управление даёт возможность автоматически изменять мощность, скорость и другие параметры в процессе обработки, что необходимо при нанесении кодов с большим перепадом контраста между тёмными и светлыми модулями. Благодаря бесконтактности процесса и отсутствию расходных материалов установка пригодна для интеграции в автоматизированные производственные линии [8, 11].

Технические характеристики представлены лазерной установки в таблице 2.1.

Таблица 2.1 - Технические характеристики СПЛМ «МиниМаркер 2 - М10/20» [составлено автором]

Параметр	Значение
Тип лазера	Импульсный иттербиевый волоконный
Длина волны излучения, нм	1064
Максимальная мощность излучателя, Вт	100

Продолжение таблицы 2.1

Диапазон частоты следования импульсов, кГц	20–100
Длительность импульса, нс	120
Диаметр лазерного пятна в фокусе, мкм	40–50
Размер зоны обработки, мм	100 × 100
Максимальная скорость, мм/с	15 000
Программное разрешение, мкм	2,5
Глубина фокусировки, мм	2,5–3,0
Тип сканирующего устройства	2 гальванометрических сканатора с подвесными зеркалами
Габаритные размеры (без компьютера), мм	500 × 500 × 250 (стойка управления); 520 × 300 × 320 (излучатель)
Масса, кг	30

Внешний вид системы приведён на рисунке 2.1.



Рисунок 2.1 – Общий вид системы ПЛМ «МиниМАРКЕР 2 – 20А»,
подключенной к ПК [46]

2.1.2 Профилометр Mitutoyo Surftest SJ-210

Измерение шероховатости поверхности образцов до и после лазерной маркировки выполнялось с помощью портативного профилометра Mitutoyo Surftest SJ-210 (Япония) [103]. Прибор реализует контактный (щуповой) метод измерения, при котором алмазная игла с радиусом закругления 2 мкм перемещается по исследуемой поверхности, а вертикальные перемещения щупа преобразуются индуктивным датчиком в электрический сигнал. Контактный метод был выбран как обеспечивающий наилучшее горизонтальное разрешение и исключаящий зависимость результатов от оптических констант исследуемого материала.

Основные технические характеристики профилометра приведены в таблице 2.2.

Таблица 2.2 — Технические характеристики профилометра Mitutoyo Surftest SJ-210 [составлено автором]

Параметр	Значение
Диапазон измерения по оси Z	360 мкм
Диапазон перемещения по оси X	17,5 мм
Скорость измерения	0,25 мм/с
Параметры шероховатости	Ra, Rz, Rq, Rmax, Sm, S
Базовая длина	0,25 / 0,8 / 2,5 мм
Дисплей	Цветной ЖК-дисплей с подсветкой
Питание	Аккумуляторная батарея или блок питания
Передача данных	USB-кабель, вывод на ПК

Внешний вид профилометра представлен на рисунке 2.2.



Рисунок 2.2 – Внешний вид профилометра Mitutoyo Surftest SJ-210 [103]

В ходе работы профилометром определялись параметры шероховатости R_a (среднее арифметическое отклонение профиля) и R_z (наибольшая высота профиля) на подложке. Измерения проводились поперечно проходам лазерного луча. Полученные данные через USB-кабель переносились на компьютер и обрабатывались в программе Mitutoyo Surftest [103].

2.1.3 Металлографическое оборудование и подготовка поперечных шлифов

Металлографические исследования поверхности и поперечных сечений образцов проводились с использованием двух световых инвертированных микроскопов [98]:

- Leica DM ILM (Германия) — для общего анализа микроструктуры при увеличениях $\times 5$, $\times 10$, $\times 20$ и $\times 50$;
- Сканирующий микроскоп Phenom ProX;
- Аналитический сканирующий электронный микроскоп TESCAN VEGA.

Микроскопы снабжены системами освещения для работы в отражённом свете (светлое поле), что позволяет выявлять структурные составляющие, границы зёрен и особенности рельефа маркированной поверхности.

Подготовка поперечных шлифов выполнялась по стандартной металлографической методике [25, 98]:

1. Подготовка образцов. Нанесение первичной маркировки на образцы.

2. Заливка в эпоксидный клей. Заготовки помещались во фторопластовые разборные формочки и заливались эпоксидным клеем быстрого отверждения марки ЭПД (ТУ 2385-024-75678843-2010). Плоскость шлифа ориентировалась перпендикулярно маркированной поверхности.

3. Шлифование. Проводилось на шлифовально-полировальном станке, оснащённом автоматической головкой для равномерного прижима образцов. Использовалась последовательность абразивных кругов на основе карбида кремния с убывающей зернистостью по ISO 6344: P320 (40–50 мкм), P600 (20–28 мкм), P800 (12–18 мкм), P1200 (7–14 мкм). При смене кругов образцы промывались проточной водой и поворачивались на 90° для исключения образования глубоких царапин.

4. Полировка. Финишная операция выполнялась на круге из мягкого фетра с нанесением пасты ГОИ № 1 (ТУ 6-18-36-85) и машинного масла для снижения коэффициента трения и исключения перегрева образца.

Готовые шлифы использовались для изучения микроструктуры поперечного сечения зоны лазерного воздействия и измерения толщины модифицированного слоя [25, 28].

2.1.4 Сканирующий микроскоп Phenom ProX

Для исследования морфологии поверхности и элементного состава оксидных пленок, сформированных при лазерной маркировке, использовался настольный сканирующий электронный микроскоп (СЭМ) Phenom ProX, рисунок 2.3, производства компании Thermo Fisher Scientific (Нидерланды) [121], оснащенный встроенным энергодисперсионным спектрометром (EDS).

Физическая основа метода сканирующей электронной микроскопии заключается во взаимодействии сфокусированного пучка высокоэнергетических

электронов с поверхностью твердого тела. При бомбардировке образца электронами, ускоренными разностью потенциалов 5–15 кВ, в приповерхностном слое объемом порядка 1–3 мкм³ возникает каскад физико-химических процессов, сопровождающихся эмиссией различных сигналов: вторичных электронов (ВЭ), обратно рассеянных электронов (ОЭ), характеристического рентгеновского излучения, оже-электронов и катодолюминесценции [121].

Вторичные электроны образуются в результате неупругого взаимодействия первичных электронов с электронами валентных оболочек атомов образца. Благодаря низкой энергии (менее 50 эВ) вторичные электроны способны покинуть образец лишь с глубины не более 5–10 нм, что обеспечивает высокое пространственное разрешение и формирование изображения, воспроизводящего топографию поверхности с выраженной трехмерной перспективой.

Обратно рассеянные электроны возникают в результате упругого рассеяния первичных электронов на ядрах атомов вещества. Интенсивность сигнала ОЭ пропорциональна среднему атомному номеру элемента (*Z*-контраст): участки, обогащенные тяжелыми элементами, отображаются на изображении более светлыми. Данный механизм позволяет визуализировать химическую неоднородность многослойных оксидных структур без проведения элементного анализа.

Рентгеновское излучение генерируется при заполнении вакансий во внутренних электронных оболочках атомов, образованных в результате ионизации первичным пучком. Энергия квантов рентгеновского излучения однозначно определяется атомным номером элемента, что составляет физическую основу энергодисперсионного спектроскопического анализа (EDS).



Рисунок 2.3 – Внешний вид сканирующего микроскопа Phenom ProX [121]

Технические характеристики Phenom ProX представлены в таблице 2.3.

Таблица 2.3 – Технические характеристики Phenom ProX [составлено автором]

Параметр	Значение
Источник электронов	CeB6 (гексаборид церия)
Ускоряющее напряжение	5, 10, 15 кВ
Разрешение (BSED)	≤ 8 нм
Разрешение (SED)	≤ 6 нм
Увеличение	до 150 000×
Детекторы	BSED (4-сегментный), SED (опция), EDS (SDD)
Размер рабочего поля	до 180×180 мм
Время подготовки к работе	< 30 с
Габариты	286×566×495 мм
Масса	50 кг

2.1.5. Дифрактометр высокого разрешения Rigaku "Ultima IV"

Для исследования фазового состава оксидных пленок, сформированных на поверхности замаркированных металлических образцов, использовался многофункциональный рентгеновский дифрактометр высокого разрешения

Ultima IV (рисунок 2.4) производства компании Rigaku Corporation (Япония) [115].

Метод рентгеновской дифрактометрии (рентгеноструктурного анализа, РСА) основан на явлении дифракции электромагнитного излучения на периодической кристаллической решетке вещества. При падении монохроматического рентгеновского излучения на кристалл происходит его рассеяние на атомных плоскостях, причем усиление рассеянных волн наблюдается лишь при выполнении условия Брэгга–Вульфа.

В настоящем исследовании рентгеноструктурный анализ проводился в фильтрованном $\text{CuK}\alpha_1$ -излучении (длина волны $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) с использованием асимметричной геометрии скользящего параллельного пучка при угле падения рентгеновского пучка на образец, равном 2° . Применение методики скользящего падения является критически важным для исследования тонких оксидных пленок, формируемых при лазерной маркировке [43, 115].

Качественный рентгеноструктурный анализ проводился по полным дифракционным спектрам, при этом экспериментальные дифрактограммы исследуемых образцов, являющиеся суперпозицией спектров присутствующих фаз, сопоставлялись с данными картотеки стандартов PDF-2.



Рисунок 2.4 – Внешний вид Дифрактометра Rigaku "Ultima IV" [115]

2.1.6 Спектрометр Epsilon 3

Для количественного элементного анализа химического состава оксидных пленок, сформированных на поверхности замаркированных металлических образцов, использовался энергодисперсионный рентгенофлуоресцентный спектрометр Epsilon 3 (рисунок 2.5) производства компании Malvern Panalytical (Нидерланды) [100].



Рисунок 2.5 – Внешний вид Спектрометра Epsilon 3 [100]

Спектрометр Epsilon 3 относится к классу компактных энергодисперсионных рентгенофлуоресцентных спектрометров (EDXRF), предназначенных для быстрого неразрушающего элементного анализа твёрдых образцов. Ключевые конструктивные элементы прибора включают:

Источник возбуждения. В качестве источника первичного рентгеновского излучения используется рентгеновская трубка с серебряным анодом (Ag), обеспечивающая эффективное возбуждение флуоресценции элементов в широком диапазоне атомных номеров. Оптическая схема с вторичными мишенями и фильтрами позволяет оптимизировать спектр возбуждения для повышения чувствительности к определяемым элементам.

Детектор. Регистрация флуоресцентного излучения осуществляется кремниевым полупроводниковым детектором с охлаждением методом Пельтье

(SDD — Silicon Drift Detector), обеспечивающим высокое энергетическое разрешение (менее 140 эВ по линии Mn K α) и высокую скорость счёта.

Геометрия измерения. Образец размещается в измерительной камере, обеспечивающей воспроизводимую геометрию облучения и регистрации. Система автоматической калибровки и контроля положения образца минимизирует влияние геометрических факторов на результаты анализа [100].

Основные технические параметры спектрометра Epsilon 3 представлены в таблице 2.4.

Таблица 2.4 — Технические характеристики спектрометра Epsilon 3 [составлено автором]

Параметр	Значение
Диапазон определяемых элементов	Na (11) — U (92)
Минимальная концентрация	от 1 ppm (в зависимости от элемента и матрицы)
Энергетическое разрешение (Mn K α)	< 140 эВ
Мощность рентгеновской трубки	до 50 Вт
Анодный материал	Ag (серебро)
Детектор	SDD с охлаждением Пельтье
Время анализа	от 10 до 600 с
Размер измерительной области	от 1 до 25 мм (с коллиматорами)
Программное обеспечение	SuperQ, UniQuant

2.1.7 Смартфон Samsung Galaxy S4 Zoom для считывания кодов

Для считывания и оценки читаемости нанесённых QR-кодов и нанобар-кодов использовался смартфон Samsung Galaxy S4 Zoom (Южная Корея) [116]. Выбор данного устройства обусловлен его техническими характеристиками, обеспечивающими высокую точность распознавания двумерных кодов:

- камера 16 МП с 10-кратным оптическим зумом и автофокусировкой, позволяющая получать чёткие снимки кодов с размерами модулей от 50 мкм;
- наличие системы оптической стабилизации изображения, снижающей влияние дрожания рук при съёмке;
- мощный процессор, обеспечивающий быструю обработку изображения при распознавании кода.

В качестве программного обеспечения для считывания использовался сканер для устройств с операционной системой Android. Считывание производилось при стандартном комнатном освещении, расстояние от камеры до образца составляло 150–200 мм.

Внешний вид смартфона приведён на рисунке 2.6.



Рисунок 2.6 – Внешний вид Смартфона Samsung Galaxy [116]

2.2 Материалы для исследования

Выбор материалов для исследования определялся необходимостью охватить основные классы конструкционных металлических сплавов, применяемых в машиностроении, приборостроении и аэрокосмической отрасли, — аустенитную коррозионностойкую сталь, технический титан, деформируемый алюминий-магний-медный сплав и медно-цинковый сплав (латунь) [32, 58, 60]. Такая выборка позволяет оценить влияние

теплофизических свойств и химического состава материала на характер формирования оксидных плёнок при лазерной маркировке и на контраст и считываемость нанобар-кода [12, 44, 49].

Химический состав всех использованных сплавов был дополнительно подтверждён методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии (РФС) на приборе Epsilon 3 [100]. Полученные спектры для каждого материала приведены на соответствующих рисунках.

Образцы представляли собой пластины размером 15×10 мм, вырезанные из листового проката. Толщина пластин составляла 1,5 мм для стали и 1,0–1,5 мм для остальных сплавов. Перед нанесением маркировки поверхность всех образцов обезжиривалась [32, 58].

2.2.1 Алюминий технический

Алюминий и его сплавы широко применяются в авиа- и судостроении, электротехнике и производстве упаковки благодаря низкой плотности, высокой коррозионной стойкости и хорошей обрабатываемости [58, 60]. При лазерной маркировке алюминий представляет особый интерес, поскольку его природный оксид Al_2O_3 практически прозрачен в видимом диапазоне. Это затрудняет получение контрастных меток без дополнительного развития микрорельефа или присутствия легирующих добавок, образующих окрашенные оксиды [46, 58].

Образец вырезан из листового проката толщиной 1,5 мм в состоянии поставки. Исходная шероховатость поверхности $Ra = 0,35$ мкм.

Спектр образца, полученный методом РФС, приведён на рисунке 2.7.

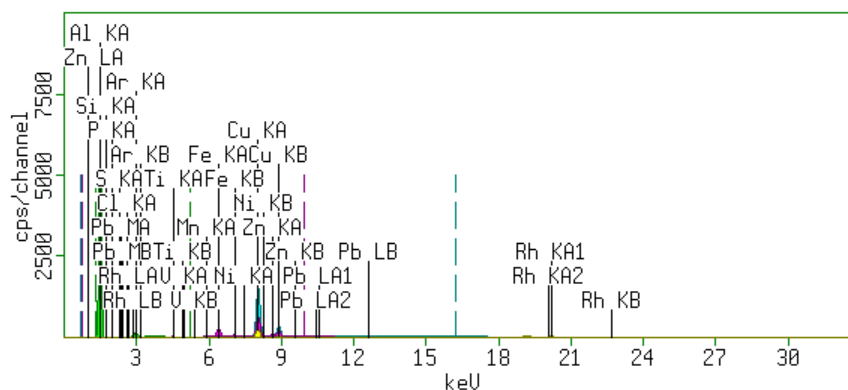


Рисунок 2.7 - Спектр образца марки АмГ [составлено автором]

Химический состав алюминиевого образца приведен в таблице 2.5.

Таблица 2.5 - Химический состав алюминиевого образца, % масс. [составлено автором]

Элемент	Фактическое содержание (РФС)	Типичные значения для технического алюминия (ГОСТ 4784-97, марка АД)
Al	98,02	$\geq 98,0$
Si	0,26	$\leq 0,5$
Fe	0,25	$\leq 0,5$
Mn	0,02	$\leq 0,05$
Mg	$\leq 0,02$	$\leq 0,05$

По совокупности данных (содержание алюминия ~98 %, низкие концентрации кремния, железа, магния и марганца) материал классифицируется как алюминий технический, по ГОСТ к марке Амг.

2.2.2 Латунь Л63

Медно-цинковые сплавы (латуни) широко используются в приборостроении, электротехнике и производстве декоративных элементов благодаря высокой коррозионной стойкости, хорошей электро- и теплопроводности, а также привлекательному внешнему виду. Латунь Л63 (по ГОСТ 15527-2004) содержит около 63 % меди и 37 % цинка. При лазерной маркировке на поверхности латуни формируются оксиды Cu_2O (красновато-оранжевый), CuO (чёрный) и ZnO (белый), комбинация которых с интерференционными эффектами обеспечивает переход от золотисто-красных к тёмно-бурым и почти чёрным оттенкам [46, 106, 107].

Образец вырезан из листового проката толщиной 1,0 мм. Исходная шероховатость $Ra = 0,28$ мкм.

Спектр образца приведён на рисунке 2.8.

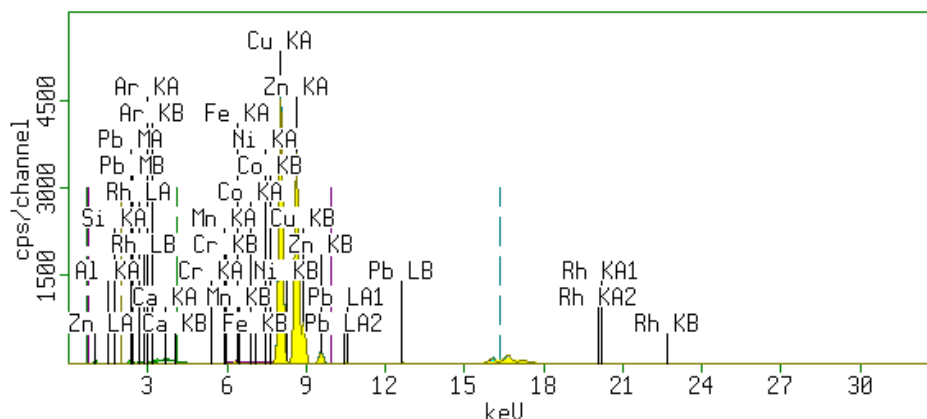


Рисунок 2.8 - Спектр образца латуни Л63[составлено автором]

Химический состав образца из латуни представлен в таблице 2.6.

Таблица 2.6 - Химический состав латуни Л63, % масс. [составлено автором]

Элемент	Фактическое содержание (РФС)	Требования ГОСТ 15527-2004
Cu	63,37	62–65
Zn	35,54	34,22–37,5
Pb	0,70*	$\leq 0,07$
Fe	0,12	$\leq 0,2$
Si	0,10	не регламентируется

Содержание основных компонентов (Cu, Zn) соответствует ГОСТ 15527-2004.

2.2.3 Титан BT1-0

Технический титан BT1-0 (ГОСТ 19807-91) является нелегированным α -титановым сплавом. Благодаря высокой коррозионной стойкости, биосовместимости и низкой плотности он нашёл применение в аэрокосмической технике, судостроении и медицинской промышленности. С точки зрения лазерной маркировки титан — один из наиболее благоприятных

материалов, поскольку на его поверхности при лазерном нагреве формируются интерференционно-активные оксидные плёнки (TiO_2 , Ti_2O_3 , TiO) в широкой цветовой гамме — от светло-соломенного до тёмно-фиолетового и синего [12, 14, 44].

Образец вырезан из листового проката толщиной 1,5 мм. Исходная шероховатость $R_a = 0,48$ мкм.

Спектр образца приведён на рисунке 2.9.

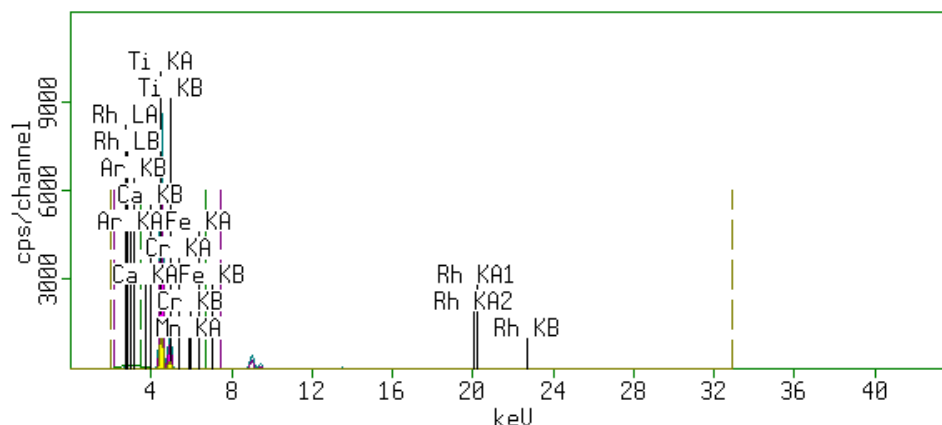


Рисунок 2.9 - Спектр образца из титана [составлено автором]

Химический состав образца из титана представлен в таблице 2.7.

Таблица 2.7 - Химический состав титана BT1-0, % масс. [составлено автором]

Элемент	Фактическое содержание (РФС)	Требования ГОСТ 19807-91
Ti	99,92	99,24–99,7
Fe	0,04	$\leq 0,25$
Mn	0,008	не регламентируется
Cr	0,004	не регламентируется

Фактический состав образца полностью соответствует требованиям ГОСТ 19807-91 к марке BT1-0 [58]. Высокое содержание титана (99,92 %) при минимальном количестве примесей гарантирует, что процессы цветообразования при лазерной маркировке будут определяться в первую

очередь формированием оксидов самого титана без влияния побочных элементов.

2.2.4 Сталь 12X18H10T

Коррозионностойкая сталь аустенитного класса 12X18H10T (аналог AISI 321) отличается от 08X18H10 наличием титана в качестве стабилизирующей добавки [24, 58]. Титан связывает углерод, предотвращая образование карбидов хрома по границам зёрен и, как следствие, межкристаллитную коррозию. Благодаря этому сталь 12X18H10T предпочтительна для сварных конструкций и изделий, эксплуатируемых при повышенных температурах.

С точки зрения лазерной маркировки наличие титана может влиять на фазовый состав оксидной плёнки, поскольку титан обладает большим сродством к кислороду, чем железо и хром, и при лазерном нагреве может образовывать TiO_2 , придающий дополнительные оттенки [24, 62].

Образец вырезан из горячекатаного листа толщиной 1,5 мм. Исходная шероховатость поверхности $R_a = 0,28$ мкм.

Спектр образца приведён на рисунке 2.10.

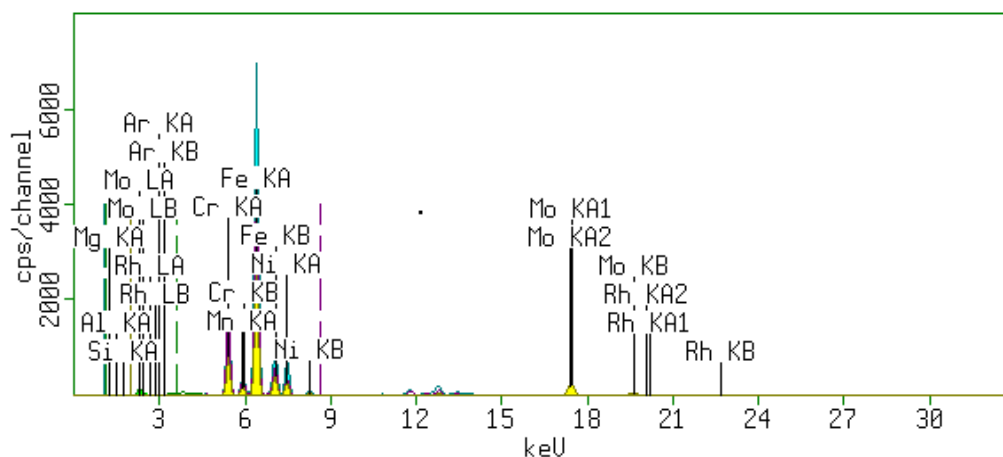


Рисунок 2.10 - Спектр образца из стали 12X18H10T [составлено автором]

Химический состав образца стали представлен в таблице 2.8.

Таблица 2.8 - Химический состав стали 12X18H10T, % масс. [составлено автором]

Элемент	Фактическое содержание (РФС)	Требования ГОСТ 5632-2014
Fe	69,06	основа
Cr	17,15	17–19
Ni	10,01	9–11
Mn	1,44	$\leq 2,0$
Ti	0,48	0,5–0,8*
Mo	1,47**	не регламентируется

По совокупности данных (содержание Cr ~17,2 %, Ni ~10 %, наличие титана) материал классифицируется как сталь 12X18H10T.

2.3 Методика исследования влияния параметров лазерной маркировки на структуру, толщину и фазовый состав оксидных плёнок

2.3.1 Определение интервалов варьирования параметров лазерной маркировки

Исследование проводилась в несколько последовательных этапов. Сначала необходимо было установить границы изучаемых параметров лазера при лазерной маркировке для каждого из изучаемого металла и сплава. Для этого первоначально проводилась серия экспериментов по матричному плану на возможность получения серо-черных цветов за счет нужного состава, толщины и структуры оксидных комплексов в поверхностном модифицированном слое пластин из изучаемых металлов и сплавов [11, 46, 48].

Соответственно, для каждого из пяти исследуемых материалов была проведена серия экспериментов по матричному плану. В качестве варьируемых факторов использовались ключевые технологические параметры, доступные для регулировки в системе «МиниМаркер-2 М10/20»: мощность лазерного

излучения (P , Вт), скорость перемещения луча при нанесении маркировки (V , мм/с), частота следования импульсов (F , кГц), длительность импульса (τ , нс) и линиатура (плотность линий, l_{pi}).

Матрица такого плана в кодированных переменных и соответствующих натуральных значениях приведена в таблице 2.11. Нижний (-1) и верхний ($+1$) уровни факторов выбраны исходя из технических возможностей лазерного комплекса «МиниМаркер 2 – M10/20» [46, 48].

Для сокращения объёма экспериментальной работы без потери информативности был проведён предварительный анализ физических взаимосвязей между параметрами, позволивший зафиксировать три из пяти факторов на постоянных уровнях.

Частота следования импульсов f и длительность импульса τ связаны между собой через скважность (коэффициент заполнения) $D = \tau \cdot f$. При фиксированной скважности увеличение частоты автоматически означает пропорциональное уменьшение длительности импульса, и наоборот. С физической точки зрения, для процессов окисления при лазерной маркировке определяющим является эффективное время взаимодействия излучения с единицей поверхности (формула 1.4.6). На основании литературных данных и предварительных экспериментов было установлено, что для получения контрастной маркировки на выбранных материалах без чрезмерного оплавления и абляции оптимальным является режим с частотой $f = 40$ кГц при длительности импульса $\tau = 20$ нс (скважность $D \approx 8 \cdot 10^{-4}$). Эти значения были приняты как постоянные для всех последующих экспериментов.

Линиатура l_{pi} определяет степень перекрытия соседних строк растровой развёртки. Для диаметра лазерного пятна $d \approx 40\text{--}50$ мкм условие полного перекрытия строк без избыточного наложения даёт оптимальное значение $l_{pi} = 1/d \approx 20\text{--}25$ линий/мм. Во избежание многократного перекрытия, ведущего к перегреву и искажению геометрии, линиатура была зафиксирована на уровне $l_{pi} = 20$ линий/мм.

После фиксации f , τ и l_{pi} пространство варьирования сузилось до двух параметров: мощности излучения P (5–90 %) и скорости сканирования V (5–200 мм/с). Именно эти два параметра непосредственно определяют эффективное время взаимодействия и плотность вводимой энергии. Уровни и интервалы варьирования, единые для всех пяти материалов, приведены в таблице 2.12.

В результате выполнения этого этапа была получена предварительная оценка влияния каждого из изучаемых параметров, на основании которой были установлены пределы варьирования всех параметров лазера, которые позволили более целенаправленно проводить дальнейшее детальное изучение механизма формирования нужного серо-черного цвета за счет управления структурой и толщиной оксидных пленок.

2.3.2 Пробоподготовка и изучение структуры и толщины оксидных плёнок

Для возможности изучения структурных изменений и толщины оксидных пленочных комплексов на обработанных лазером по установленным режимам образцах, принято было для всех исследуемых металлов и сплавов изготовить специальные пластины размером 10x15 мм, на которые наносились последовательно узкие серо-черные полосы, соответствующие определенному варьируемому параметру лазера [28, 48]. Фотографии таких образцов приведены на рисунке 2.11.



Рисунок 2.11 - Фото образцов из изучаемых металлов и сплавов с нанесенными с помощью лазера цветные (серо-черные) полосы, полученные при разных значениях параметров лазерной обработки [составлено автором]

Для дальнейшего исследования структуры и толщины оксидных пленочных комплексов, сформированных на этих пластинах при разных режимах лазерного воздействия, из них изготавливались поперечные металлографические шлифы. Подготовка шлифов включала вырезку заготовок,

их заливку в эпоксидную смолу холодного отверждения, шлифование и финишную полировку.

Анализ приготовленных шлифов проводился на металлографических микроскопах [98]. Основной задачей было прямое измерение толщины сформированного на поверхности оксидного слоя. Измерения выполнялись на микрофотографиях при увеличениях до $\times 1000$; для каждого режима проводилось не менее пяти замеров в разных точках шлифа с последующим усреднением [28].

Этот этап позволил получить прямые экспериментальные зависимости толщины оксидной плёнки от варьирования параметров лазерного излучения для каждого из исследуемых материалов и установить, какие комбинации параметров ведут к образованию тонких интерференционных, а какие — толстых, сильно поглощающих слоёв [44, 49].

Данные по толщине плёнок были сопоставлены с визуальной оценкой контрастности. Из всей совокупности исследованных режимов были отобраны несколько наиболее контрастных для каждого материала. Именно эти, целевые, образцы подвергались дальнейшему рентгенофазовому структурному анализу.

Рентгенофазовый анализ проводился на дифрактометре (см. раздел 2.1.5). Съёмка велась в $\text{Cu K}\alpha$ -излучении в диапазоне углов 2θ от 10° до 100° . Идентификация фаз осуществлялась с использованием базы данных PDF-2. Анализу подвергалась непосредственно маркированная поверхность без дополнительной подготовки. Целью анализа было идентифицировать конкретные оксидные фазы (Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , Cr_2O_3 для сталей; TiO_2 , Ti_2O_3 для титана; Cu_2O , CuO для латуни; Al_2O_3 для алюминия), ответственные за формирование высокой контрастности на каждом из материалов [50, 62].

Соответственно, толщину получаемых оксидных пленочных комплексов измеряли на поперечных шлифах [25, 28].

2.4 Методика нанесения и оценки качества нанобар-кода

2.4.1 Технология формирования и считывания нанобар-кода

На основании результатов анализа особенностей формирования оксидных плёнок в зависимости от значений параметров лазерной обработки (раздел 2.3), для каждого материала были определены две группы оптимальных параметров, формирующих принципиально разный оптический отклик поверхности. На их основе был реализован двухстадийный метод маркировки, позволивший искусственно повысить контраст между тёмными и светлыми модулями кода без применения абляции [48, 50, 106].

На первом этапе на всю площадь будущего кода наносилась светлая подложка. Для этого использовались параметры лазера, которые по результатам раздела 2.3 обеспечивали минимальное окисление поверхности и, соответственно, максимальный коэффициент отражения. На втором этапе поверх подложки формировались тёмные информационные модули. Для них использовались параметры, ведущие к образованию толстой, сильно поглощающей чёрной оксидной плёнки. Такой подход гарантировал, что контраст между модулями и фоном будет определяться целенаправленно созданной парой «светлое поле — тёмный символ» [49].

2.4.2 Оценка контрастности и геометрической точности

Для каждого нанесённого кода проводилась количественная оценка двух ключевых характеристик: оптического контраста и геометрической точности модулей [102, 106].

Контрастность (К) определялась по цифровым фотографиям кодов, полученным при стандартных условиях освещения. Фотографии переводились в оттенки серого, после чего в программе Photoshop CC с помощью инструмента «пипетка» измерялись усреднённые значения яркости (RGB) светлого фона и тёмных модулей. Расчёт контрастности проводился по формуле (2.1):

$$K = \frac{B_1 - B_2}{B_1}, \quad (2.1)$$

где K – контрастность, безразмерная величина (от 0 до 1);

B_1 – среднее значение яркости фона изображения, условные единицы (0–255);

B_2 – среднее значение яркости информационного модуля, условные единицы (0–255).

Критерием высокого качества считалось значение $K \geq 0,7$, что гарантирует надёжное распознавание кода большинством сканирующих устройств.

Геометрическая точность оценивалась по микрофотографиям кодов, полученным на металлографических микроскопах Leica DM ILM. Измерялись фактические размеры нескольких случайно выбранных модулей (длина стороны квадрата или диаметр точки) и сравнивались с номинальным значением, заданным в программе. Рассчитывалось абсолютное и относительное отклонение. Допустимым считалось отклонение, не приводящее к слиянию соседних модулей или потере их различимости (как правило, не более 10–15 % от номинального размера) [49, 50, 106].

2.4.3 Верификация считывания и выбор оптимального режима

Финальная оценка качества считываемости маркировки кодов проводилась с помощью смартфона Samsung Galaxy S4 Zoom со специализированным программным обеспечением для считывания (раздел 2.1.7). Считывание производилось при комнатном освещении. Критериями служили: успешное считывание и отсутствие считывания.

Оптимальным признавался режим лазерной обработки, который одновременно обеспечивал контрастность не ниже $K \geq 0,7$, геометрическое отклонение модулей не более 10 % и стабильное считывание кода без задержек. Образцы, полученные при этих оптимальных режимах, использовались далее для проверки эксплуатационной стойкости маркировки [50].

2.5 Методика экспресс-оценки химической стойкости плотного кода

Проверка читаемости маркировки в условиях, имитирующих эксплуатационные, была выполнена на образцах с кодами, нанесёнными по оптимальным режимам (раздел 2.4.3).

Испытания проводились в двух средах, моделирующих возможные агрессивные воздействия [26, 27, 71]:

- Раствор NaCl 3,5% масс. — имитация воздействия хлоридсодержащей среды (пот, морская атмосфера);
- слабощелочной раствор ($\text{pH} \sim 9\text{--}10$) — имитация воздействия моющих и дезинфицирующих средств.

Образцы выдерживались в растворах при комнатной температуре в течение 48 часов. По истечении заданного времени образцы извлекались, промывались дистиллированной водой, просушивались и подвергались визуальному осмотру, измерению контрастности (раздел 2.4.2) и проверке считываемости (раздел 2.4.3). Маркировка считалась выдержавшей испытание, если после его окончания контрастность снижалась не более чем на 10 % от исходного значения, а код продолжал стабильно считываться без задержек.

2.6 Выводы по главе 2

1. Определен состав и проведена аттестация материалов исследования. Для проведения экспериментальных работ выбраны четыре конструкционных материала, наиболее широко применяемые в машиностроении: коррозионностойкая сталь 12Х18Н10Т, титановый сплав ВТ1-0, латунь Л63 и алюминиевый сплав АМг. Химический состав всех образцов подтвержден методом рентгенофлуоресцентной спектromетрии (РФС), что обеспечивает достоверность последующих результатов при сопоставлении поведения разных материалов в одинаковых условиях лазерного воздействия.

2. Обоснован и реализован комплекс методик экспериментального исследования. Разработана методика проведения многофакторного

эксперимента на системе прецизионной лазерной маркировки «МиниМаркер-2 М10/20» при варьировании пяти технологических параметров (мощность, скорость, частота, длительность импульса, линиятура), что позволило обеспечить системный анализ влияния режимов обработки на формирование оксидных плёнок. Для количественной оценки качества маркировки применены методы металлографической микроскопии, профилометрии, РЭМ, РФА и RGB-анализа цифровых изображений с расчетом контрастности.

3. Разработана методика приготовления поперечных металлографических шлифов, обеспечивающая корректное измерение толщины оксидного слоя. Подготовка шлифов включала заливку образцов в эпоксидный компаунд, последовательное шлифование с уменьшением зернистости абразива и финишную полировку. Это позволило визуализировать зону лазерного воздействия в поперечном сечении и выполнить прямые измерения толщины модифицированного слоя с погрешностью, не превышающей 5 % от измеряемой величины, что обеспечивает достоверность количественных зависимостей, устанавливаемых в последующих главах.

ГЛАВА 3 ИССЛЕДОВАНИЯ ВЛИЯНИЯ ПАРАМЕТРОВ ЛАЗЕРНОЙ МАРКИРОВКИ НА ФОРМИРОВАНИЕ ОКСИДНЫХ ПЛЁНОК

3.1 Выбор целесообразных диапазонов варьирования параметрами лазерной обработки

В настоящей главе приведены результаты исследования влияния параметров лазерной обработки на изменение оптического состояния поверхности исследуемых металлов и сплавов, за счет образования оксидных плёночных комплексов различного состава и с разной толщиной и структурой, а также обоснован выбор диапазонов параметров лазерной обработки для последующего целенаправленного управления составом и толщиной оксидных плёночных комплексов, с целью получения контрастного серо-черного цвета на исследуемых металлах и сплавах.

Исследование влияния параметров лазерной обработки на формирование поверхностных оксидных слоёв проводилось при варьировании мощности лазерного излучения и скорости воздействия по методике, указанной в главе 2. Частота следования импульсов, длительность импульса и линиятура оставались постоянными, что позволило оценить зависимость влияния мощности и скорости на характер изменения оптического состояния обрабатываемой лазером поверхности.

Для каждого из исследуемых материалов были получены матрицы оптического состояний поверхности, каждая ячейка которых соответствует определённому сочетанию мощности и скорости воздействия (рисунок 3.1).

Использование матриц на данном этапе являлось предварительным этапом проводимого в данной работе исследования и было направлено на качественную оценку возможности формирования оксидных плёнок в различных условиях лазерного воздействия.

Анализ матриц показал, что для всех исследуемых материалов изменение мощности лазерного излучения и скорости воздействия приводит к закономерному изменению оптического состояния поверхности. При низких значениях мощности и высоких скоростях воздействия поверхность

приобретает слабо выраженный цветной оттенок –серый или желтый, в зависимости от обрабатываемого металла и сплава. Это свидетельствует о недостаточной температуре в зоне обработки металлической поверхности лазером и, соответственно, малом тепловом вкладе в поверхностный слой, при котором температура и интенсивность окисления оказывается низкой, а формирующаяся оксидная плёнка имеет предельно малую толщину.

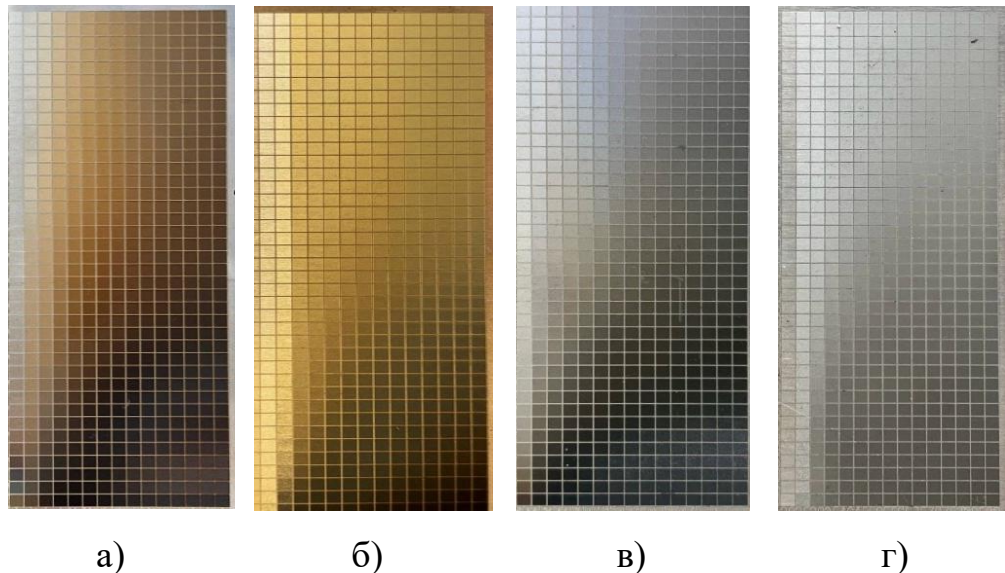


Рис. 3.1 - Матрицы оптического состояния поверхности: а)12Х18Н10Т; б)Л63; в)ВТ1-0; г)Амг; [составлено автором]

При увеличении мощности и одновременном уменьшении скорости воздействия наблюдается последовательное усиление потемнения поверхности. В различных областях матриц формируются светло-серые, серые, тёмно-серые и практически чёрные состояния. Такое изменение оптического отклика указывает на увеличение степени окисления поверхности, рост толщины оксидного слоя и возрастание его влияния на отражательную способность материала [55].

При дальнейшем повышении теплового вклада в отдельных областях матриц отмечается ухудшение контрастности зон с черной окраской и появление локальных серо-черных и серых участков, что указывает на принципиальные изменения в структуре оксидной модифицированной пленки, изменившей светоотражение от сформированного поверхностного слоя.

Это подтверждается результатами, сделанным нами обобщением имеющихся в литературе данными, приведенными на рисунке 3.2 [12, 44].

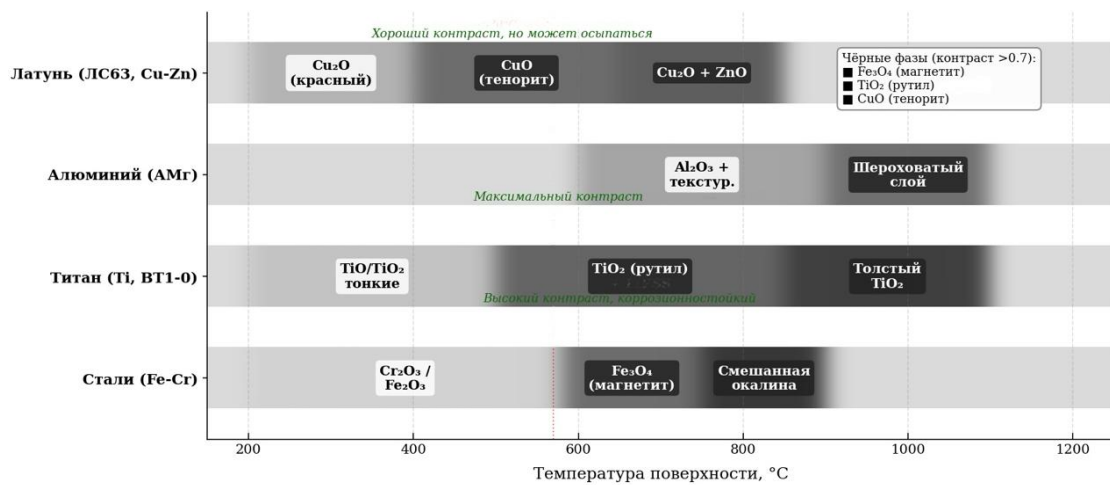


Рис.3.2 - Обобщение имеющихся в литературе данных по связи температуры с составом оксидных пленок [составлено автором]

Подобные признаки могут быть связаны с перегревом, локальным переплавом, изменением микрорельефа и перераспределением продуктов окисления поверхности. Следовательно, изменение оптического состояния поверхности определяется не только фактом образования оксидной плёнки, но и условиями её роста в конкретном интервале энергетического воздействия.

3.2 Анализ особенностей полученных матриц для разных изучаемых металлов и сплавов

Матрицы, полученные для коррозионностойких аустенитных сталей, характеризуются сравнительно широким диапазоном режимов, при которых формируются тёмно-серые и чёрные состояния поверхности. Для этих материалов переход от слабого изменения оттенка к выраженному потемнению происходит достаточно последовательно, а значительная часть исследованной области параметров соответствует однородному оптическому отклику. Это указывает на благоприятные условия для формирования серо-чёрных оксидных слоёв в широком технологическом интервале [19, 20].

Для титана изменение состояния поверхности под воздействием лазера носит другой характер. В матрице наблюдается интенсивное изменение

оттенков при переходе от одного сочетания параметров к другому, что свидетельствует о высокой зависимости оптического эффекта от толщины и состояния оксидного слоя. При отклонении от области устойчивого потемнения возрастает вероятность появления неоднородности окраски, что указывает на повышенную чувствительность титановой поверхности к локальным изменениям теплового режима [12, 14].

Для латуни характерно формирование тёмных состояний поверхности в достаточно ограниченной области матрицы и в целом оптический отклик отличается большей сложностью. Наряду с потемнением наблюдаются переходы к бурым и коричневатым оттенкам, а также локальное снижение однородности окраски. Это может быть связано со сложным характером окисления медно-цинкового сплава и вероятным образованием нескольких поверхностных оксидных составляющих, различающихся по оптическим характеристикам [46, 106, 107].

Для алюминиевого сплава диапазон режимов, обеспечивающих заметное потемнение поверхности, является наиболее ограниченным. В значительной части матрицы поверхность сохраняет светло-серый тон, близкий к исходному, а выраженное потемнение наблюдается лишь при повышенной мощности лазера, т.е. при большем тепловом вкладе. Данная особенность согласуется с высокой отражательной способностью и теплопроводностью алюминиевого сплава, а также со спецификой формирования на его поверхности тонких оксидов.

Проведенный анализ показал, что исследуемые материалы существенно различаются по характеру оптического отклика на изменение мощности и скорости воздействия лазером. Наиболее широкий диапазон режимов, сопровождающихся устойчивым потемнением поверхности, характерен для коррозионностойких сталей; более узкий — для титана и латуни; наиболее ограниченный — для алюминиевого сплава. Это различие необходимо было учитывать при последующем выборе режимов для изготовления минипластин —

образцов с целью металлографического исследования толщины и состава оксидных плёнок.

3.3 Исследование структуры и толщины оксидных плёночных комплексов

После выполнения матричных экспериментов для каждого из исследуемых материалов были установлены диапазоны параметров лазерной обработки, при которых на поверхности наблюдались признаки формирования оксидного слоя, потенциально доступного для регистрации в поперечном сечении методами световой металлографии. Для образцов, полученных в указанных режимах, были изготовлены поперечные металлографические шлифы, что позволило перейти от качественной визуальной оценки состояния поверхности к прямому измерению толщины оксидных плёночных комплексов.

Для исследования влияния параметров лазерной обработки на формирование оксидных плёночных комплексов были проведены три серии экспериментов, различающиеся составом варьируемых параметров. Частота следования импульсов и линиятура во всех экспериментах поддерживались постоянными и составляли соответственно 40 кГц и 20 линий/мм.

Первая серия экспериментов была посвящена исследованию влияния мощности лазерного излучения. В данном случае при фиксированных значениях скорости воздействия и длительности импульса мощность изменялась ступенчато в заданном диапазоне. Для всех исследуемых материалов использовались одинаковые значения скорости воздействия и длительности импульса, что обеспечивало возможность сопоставления результатов при изменении только одного параметра — мощности лазерного излучения.

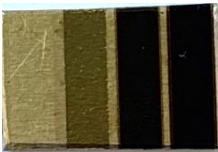
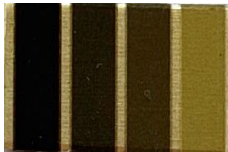
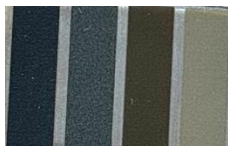
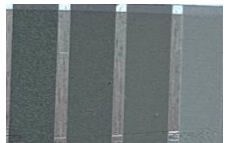
Во второй серии экспериментов варьировалась длительность импульса. При этом мощность лазерного излучения и скорость воздействия оставались постоянными, а изменение временной характеристики импульса позволяло оценить её влияние на формирование поверхностного оксидного слоя. Для всех

четырёх материалов использовался единый набор значений длительности импульса, что обеспечивало сопоставимость получаемых результатов.

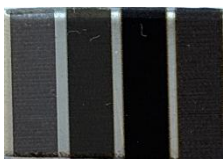
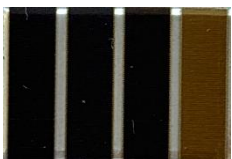
Третья серия экспериментов была направлена на исследование влияния скорости воздействия. В этой серии при постоянных значениях мощности лазерного излучения и длительности импульса изменялась скорость перемещения луча. Таким образом, изменялось время теплового воздействия на единицу длины траектории при прочих неизменных условиях обработки, что позволяло проследить влияние данного параметра на особенности формирования маркированного поверхностного слоя.

Значения параметров для всех трёх серий экспериментов приведены в таблицах 3.1. В таблице представлены варьируемые параметры обработки для каждой серии, а также соответствующие фотографии пластин с нанесёнными полосами маркировки, полученными при заданных режимах. Такое представление позволяет сопоставить условия лазерного воздействия с внешним видом сформированных участков поверхности.

Таблица 3.1 – Параметры лазерной обработки и вид пластин с полученными цветами [составлено автором]

Материал	Мощность, Вт				Длительность импульса, нс				Скорость, мм/с			
	4	6	10	16	4	8	14	20	10	30	50	100
латунь Л63												
Титан BT1-0												
Алюминий АМГ												

Продолжение таблицы 3.1

12X18H10T			
-----------	---	--	---

После получения пластин с маркировкой, сформированной при различных режимах лазерной обработки, из зон с разной степенью воздействия были вырезаны образцы размером 10x15 мм и изготовлены поперечные металлографические шлифы. Изготовление шлифов было необходимо для последующего измерения толщины оксидных плёночных комплексов и глубины модифицированного поверхностного слоя, формирующихся в зависимости от значений мощности, длительности импульса и скорости воздействия. Вырезанные образцы микрошлифов заливались в эпоксидную смолу. Микрофотографии поперечных шлифов получали на оптическом микроскопе Phenom ProX [122, 123] при увеличении x570.

Полученные данные использовались для установления связи между параметрами лазерной обработки, визуальным состоянием поверхности и геометрическими характеристиками оксидного слоя. Характерные для изучаемых металлов и сплавов микрофотографии поперечных шлифов с увеличением x570 представлены на рисунке 3.3.

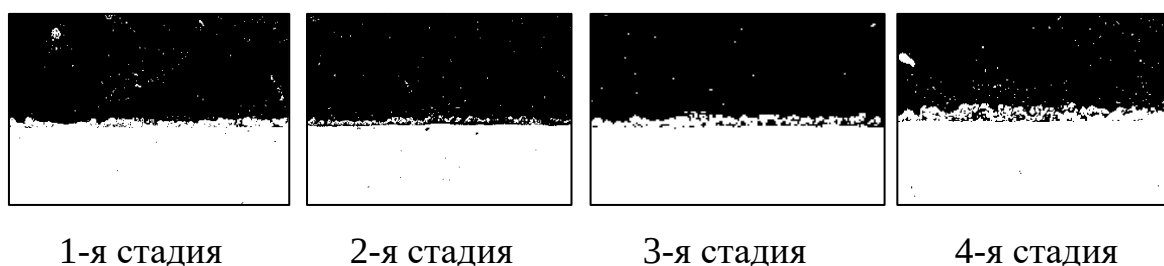


Рисунок 3.3 - Характерные для всех изучаемых металлов и сплавов микрофотографии поперечных шлифов, x570 [составлено автором]

Исследование проводили по микрофотографиям поперечных сечений, поскольку именно такой подход позволяет проследить распределение изменений по глубине материала и количественно оценить толщину поверхностного слоя, сформированного в результате лазерного воздействия. На каждом изображении использовали масштабную линейку. Для каждого режима

выполняли не менее пяти измерений в различных участках поперечного сечения с последующим усреднением результатов. На рисунках 3.3 приведены характерные микрофотографии поперечных шлифов. Эти изображения показывают, что лазерная обработка во всех случаях приводит к формированию поверхностной зоны с изменённой структурой, однако чёткость границы между модифицированным слоем и исходным металлом зависит от природы материала и режима обработки.

На основе сопоставления микроструктур для всех изучаемых материалов качественно можно выделить четыре общих характерных состояния оксидного плёночного комплекса.

1. Тонкая, однофазная оксидная плёнка – при малом тепловом воздействии;

В этом состоянии плёнка представлена узким, ровным поверхностным слоем с чёткой границей и минимальными признаками переплава или пористости. Изменение оптических свойств ограничено: маркировка даёт светлые или умеренно окрашенные оттенки за счет собственного цвета образующегося оксида (или комплекса из нескольких оксидов);

2. Утолщенное однофазное плёночное образование – при умеренном тепловом воздействии;

Плёнка стала толще, её структура усложняется: граница становится волнистой, появляются небольшие языкообразные участки и локальная зона переплава, однако сплошность покрытия сохраняется, без выраженных полостей. Такое состояние обеспечивает тёмную, вплоть до чёрной, маркировку при сохранении целостности и адгезии плёнки.

3. Многофазное оксидно-металлическое образование - при нормальном тепловом воздействии;

При увеличении теплового вклада пленочный комплекс переходит в плотный толстый модифицированный слой. Формируется четко выраженная зона, которая распространяется на десятки микрон вглубь материала. Структура слоя в этом состоянии сохраняет высокую степень сплошности: возможная

пористость и микротрещины имеют локальный характер и не приводят к сегментации слоя на отдельные фрагменты. Такое состояние является технологически предпочтительным для чёрной маркировки, поскольку сочетает высокую поглощающую способность и стабильный тёмный цвет такой модифицированной пленки с хорошей адгезией к подложке и достаточной эксплуатационной стойкостью.

4. Модифицированная пористая плёнка с нарушением монолитности структуры - при высоком тепловом воздействии;

При максимальном увеличении теплового вклада модифицированный слой становится рельефным и неоднородным: формируются глубокие «языки» переplava, выраженная пористость, полости и локальные отслоения от подложки. Плёнка сохраняет высокую оптическую плотность (маркировка остаётся очень тёмной), но её внутренняя структура нарушена, что потенциально снижает устойчивость и долговечность покрытия. Схема возможных качественных состояний оксидной плёнки при разных режимах обработки представлена на рисунке 3.4.

На примере латунного образца Л63 предварительно была отработана методика выделения границ оксидной плёнки и модифицированного подповерхностного слоя. На исходных микрофотографиях были визуально идентифицированы и выделены контрастом области собственно пленки (на рабочих изображениях – красным), рисунок 3.5, что позволило отделить тонкий поверхностный плёночный комплекс от лежащей ниже зоны переplava и основного металла. По положению этих границ оценивались форма, сплошность и относительная толщина плёнки.

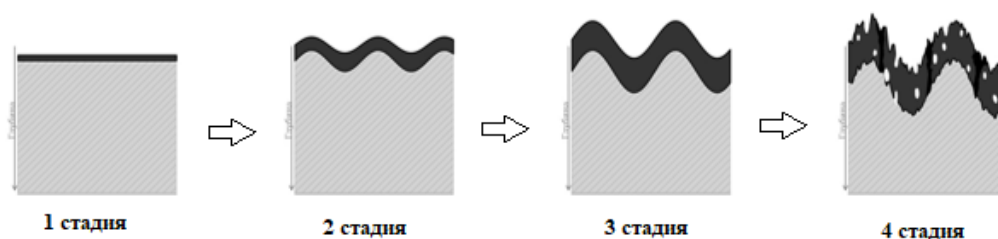


Рисунок 3.4 - Схема возможных качественных состояний оксидной плёнки при разных режимах обработки поверхности лазером [составлено автором]

Далее по тому же принципу были обработаны все микроснимки для различных режимов и всех исследованных материалов. Для каждого случая отдельно анализировались: непрерывность плёнки вдоль поверхности, наличие пор и полостей, выраженность волнистости и «языкообразных» участков, а также степень развития модифицированного подслоя. Пример оценки формы, сплошности и толщины плёнки представлены на рисунке 3.5.

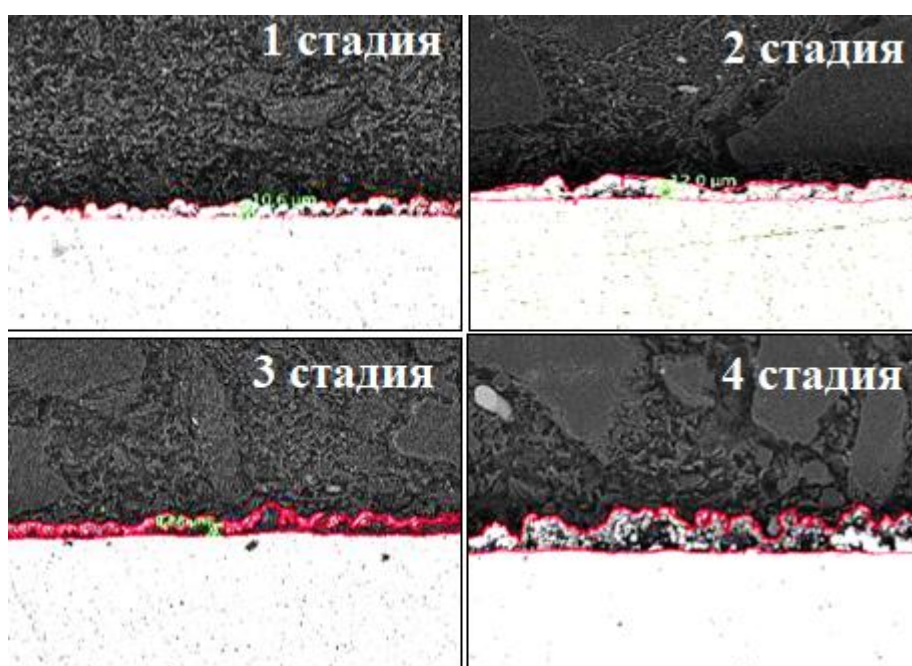


Рисунок 3.5 – Пример микрофотографий поперечных сечений шлифов на обработанном лазером образце, с выделенной областью плёнки x570 [составлено автором]

На основании этой обработки сформулированы качественные выводы о структуре образовавшейся плёнки и её изменении при варьировании параметров лазерного излучения.

На латунных образцах при мягких режимах плёнка проявляется как тонкий, практически линейный поверхностный слой, отделённый от подложки сравнительно ровной границей. Плёнка в этом состоянии компактна и сплошна, а зона под ней слабо отличается от исходной микроструктуры латуни. При усилении режимов (увеличение мощности и длительности импульса, снижение скорости) структура претерпевает заметные изменения: граница становится волнистой и зубчатой, появляются вытянутые языкообразные участки, уходящие в подложку, и признаки локального переплава. В результате плоская плёнка переходит в более толстый, рельефный плёночный комплекс, тесно связанный с явно выраженной модифицированной зоной.

Для титана при минимальных тепловых воздействиях формируется тонкий, равномерный поверхностный слой с чёткой границей с матрицей и практически без заметной зоны переплава. Плёнка выглядит сплошной и однородной, а изменения ограничиваются наиболее верхними слоями металла. При переходе к более жёстким режимам картина резко усложняется: поверхностная область превращается в развитую зону переплава с глубокими языкообразными вкраплениями в подложку, в межзеренных участках появляются разуплотнённые области и полости. В этом состоянии плёнка уже воспринимается не как тонкий ровный слой, а как сложный, неоднородный плёночный комплекс, связанный с сильно модифицированным подповерхностным слоем.

На алюминиевом сплаве при щадящих режимах плёнка либо практически неразличима, либо проявляется в виде очень тонкого, ровного поверхностного пояса. Граница с подложкой в этом случае чёткая, приповерхностная зона плотная и мелкопористая, что указывает на компактный характер плёнки. С усилением режима обработки плёнка становится визуально толще, её граница с основным металлом приобретает волнистый характер, а в приповерхностной области возрастает количество пор и тёмных включений. При наиболее жёстких условиях фиксируются участки разуплотнения и местные признаки отслоения,

что свидетельствует о переходе от компактной плёнки к более рыхлому и неоднородному плёночному комплексу,

Для нержавеющей стали 12Х18Н10Т при минимальном тепловом воздействии оксидная плёнка представляет собой тонкий, ровный поверхностный слой с практически прямой границей с подложкой. Структура плёнки в этом состоянии сплошная, а модифицированный подслой практически не выделяется. По мере увеличения теплового вклада плёнка и прилегающая к ней зона приобретают более сложную морфологию: граница становится волнистой, затем зубчатой, возникают вытянутые «шипы» и языкообразные участки, уходящие вглубь стального основания. При наиболее жёстких режимах плёнка выглядит максимально развитой и структурно неоднородной, её форма тесно повторяет рельеф переплавленной зоны, что указывает на формирование многослойного, рельефного плёночного комплекса.

Рассмотренные выше особенности структуры на поверхности материалов при изменении параметров лазерной маркировки показывают, что вариация режимов приводит к формированию принципиально разных состояний плёночного комплекса. Различия между состояниями проявляются не только в степени сплошности и характере дефектов, но и в геометрических параметрах модифицированной зоны. В частности, при изменении режима лазерной обработки заметно варьируют общая толщина модифицированного слоя и глубина проникновения структурных изменений в подложку.

Для систематизации полученных данных и последующего количественного анализа влияния параметров лазерной обработки на формирование плёночного комплекса, проводили его измерение по микрофотографиям поперечных сечений на шлифах. Результаты измерений были сведены в таблицы 3.2 - 3.5. В них для каждого варьируемого параметра маркировки приведены значения, соответствующие им измеренные толщины плёночного комплекса. Представленные данные позволяют проследить взаимосвязь между режимами обработки и геометрическими характеристиками сформировавшегося слоя и служит основой для выделения диапазонов

параметров, обеспечивающих формирование требуемого состояния плёночного комплекса.

Таблица 3.2 - Режимы лазерной маркировки и геометрические характеристики пленочного комплекса на поверхности Л63 [составлено автором]

Материал	Варьируемый параметр	Средняя толщина плёночного комплекса по 10 точкам, мкм
Л63	мощность, 4 Вт	16,6
	мощность, 6 Вт	10,9
	мощность, 10 Вт	13,6
	мощность, 16 Вт	18,4
	длительность импульса, 4 нс	20,5
	длительность импульса, 8 нс	36,0
	длительность импульса, 14 нс	10,7
	длительность импульса, 20 нс	15,6
	скорость, 10 мм/с	39,4
	скорость, 30 мм/с	41,9
	скорость, 50 мм/с	29,6
	скорость, 100 мм/с	7,0

Таблица 3.3 - Режимы лазерной маркировки и геометрические характеристики пленочного комплекса на поверхности ВТ1-0 [составлено автором]

Материал	Варьируемый параметр	Средняя толщина плёночного комплекса, мкм
ВТ1-0	мощность, 4 Вт	22,7
	мощность, 6 Вт	29,1
	мощность, 10 Вт	120,4
	мощность, 16 Вт	135,6

Продолжение таблицы 3.3

	длительность импульса, 4 нс	11,8
	длительность импульса, 8 нс	14,3
	длительность импульса, 14 нс	15,5
	длительность импульса, 20 нс	20,3
	скорость, 10 мм/с	63,6
	скорость, 30 мм/с	23,3
	скорость, 50 мм/с	17,2
	скорость, 100 мм/с	15,3

Таблица 3.4 - Режимы лазерной маркировки и геометрические характеристики пленочного комплекса на поверхности АмГ [составлено автором]

Материал	Варьируемый параметр	Средняя толщина плёночного комплекса, мкм
АмГ	мощность, 4 Вт	57,6
	мощность, 6 Вт	59,0
	мощность, 10 Вт	72,0
	мощность, 16 Вт	72,6
	длительность импульса, 4 нс	68,0
	длительность импульса, 8 нс	70,0
	длительность импульса, 14 нс	76,1
АмГ	длительность импульса, 20 нс	76,2
	скорость, 10 мм/с	76,1
	скорость, 30 мм/с	67,5
	скорость, 50 мм/с	61,4
	скорость, 100 мм/с	61,0

Таблица 3.5 - Режимы лазерной маркировки и геометрические характеристики пленочного комплекса на поверхности 12X18H10T [составлено автором]

Материал	Варьируемый параметр	Средняя толщина плёночного комплекса, мкм
12X18H10T	мощность, 4 Вт	1,24
	мощность, 6 Вт	8,9
	мощность, 10 Вт	15,08
	мощность, 16 Вт	38,9
	длительность импульса, 4 нс	6,3
	длительность импульса, 8 нс	31,3,
	длительность импульса, 14 нс	44,8
	длительность импульса, 20 нс	50,3
	скорость, 10 мм/с	11,3
	скорость, 30 мм/с	8,5
	скорость, 50 мм/с	4,0
	скорость, 100 мм/с	2,4

На основании данных таблиц 3.2-3.5 были построены графические зависимости толщины плёночного комплекса от варьируемых параметров лазерной обработки для каждого из исследованных материалов рисунки 3.6-3.8.

На построенных графиках представлена толщина оксидной плёнки в зависимости от варьируемых параметров лазерного излучения: скорости лазерного воздействия, длительности импульса лазерного воздействия, мощности лазерного воздействия. В общем случае толщина оксидной плёнки возрастает при увеличении теплового вклада за счет уменьшения скорости лазерного воздействия и увеличения мощности и длительности импульса лазерного воздействия.

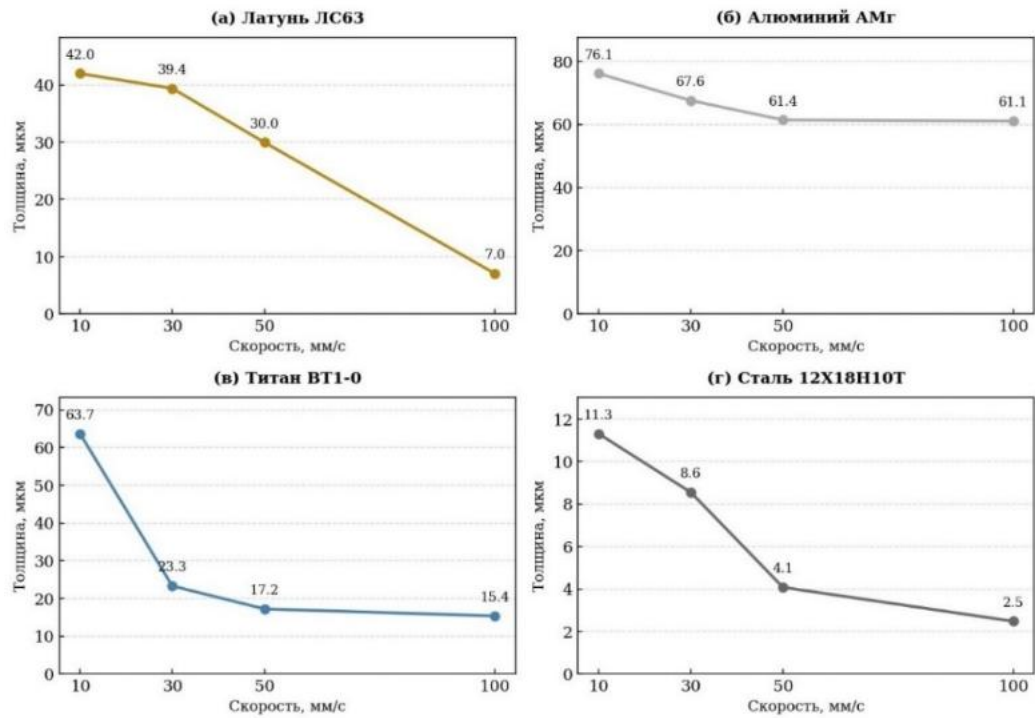


Рисунок 3.6 - Зависимость толщины пленочного комплекса от скорости лазерного воздействия [составлено автором]

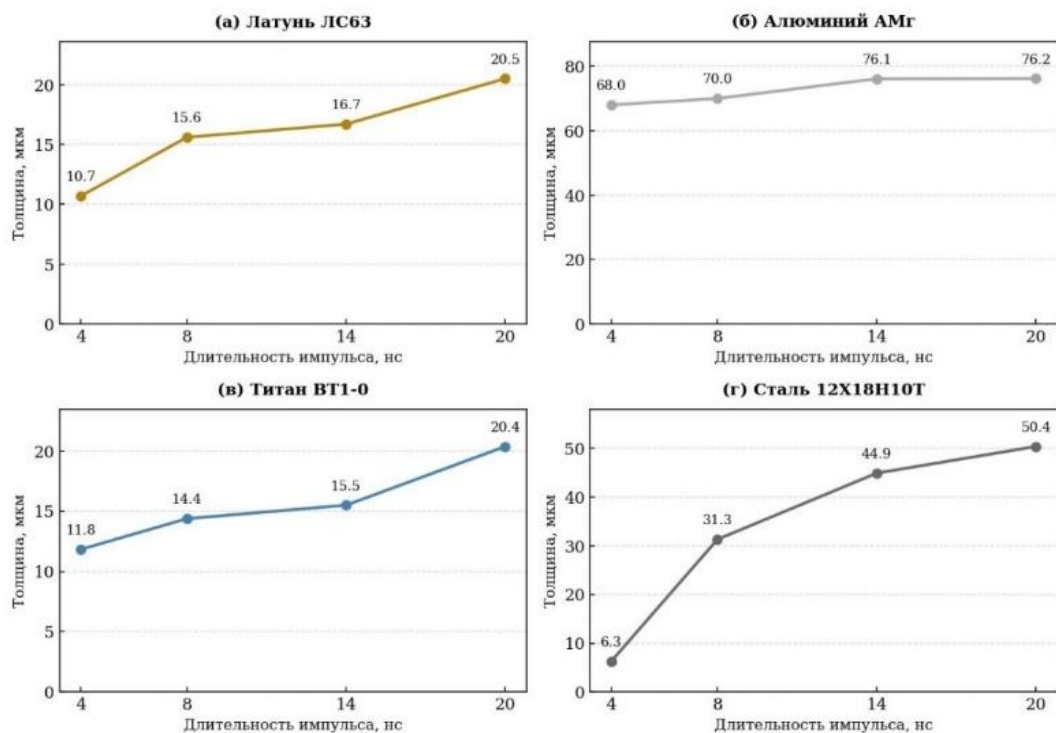


Рисунок 3.7 - Зависимость толщины пленочного комплекса от длительности импульса лазерного воздействия [составлено автором]

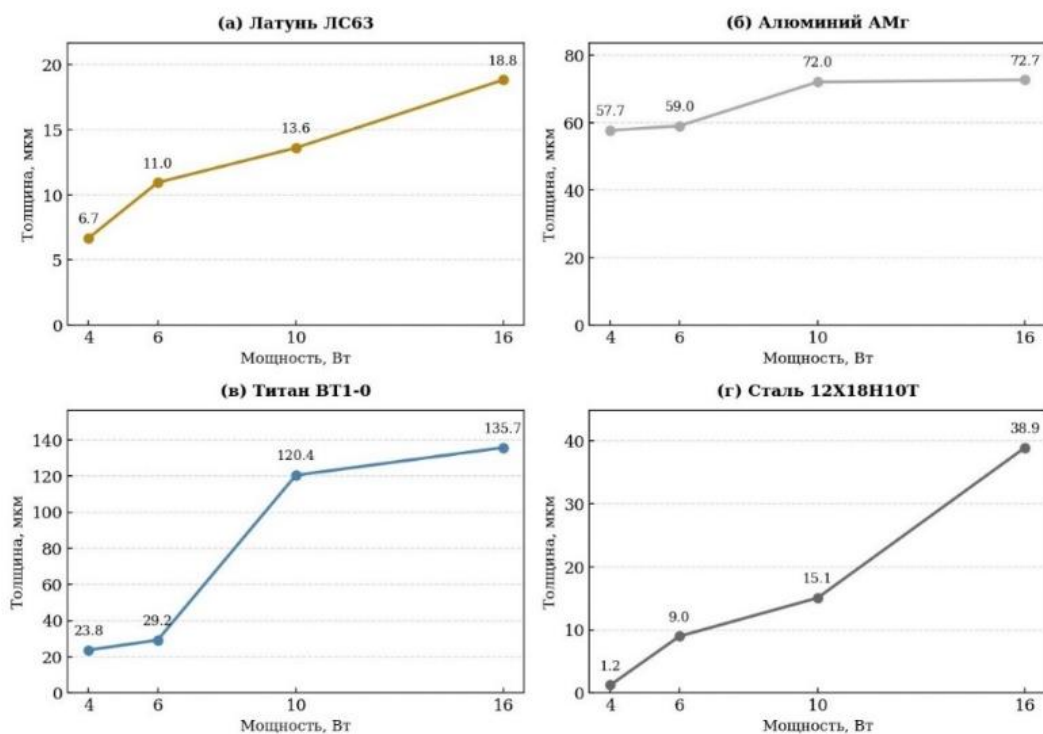


Рисунок 3.8 - Зависимость толщины пленочного комплекса от мощности лазерного воздействия [составлено автором]

3.4 Исследование элементного состава пленочного комплекса

Для уточнения механизмов формирования плёночного комплекса при чёрной маркировке и проверки выводов, сделанных на основе морфологического анализа и измерения толщины, был выполнен рентгенодифракционный анализ образцов из латуни Л63, титана ВТ-1, алюминиевого сплава АМг и стали 12Х18Н10Т [43, 62]. (Для каждого материала исследовали по одному образцу, обработанному режимом лазерной маркировки, обеспечивающим устойчивую чёрную маркировку при отсутствии выраженных дефектов структуры плёночного комплекса (мощность 50%, скорость сканирования 10 мм/с, частота 40 кГц, длительность импульса 20 нс, число линий 20). Такой выбор условий позволил сосредоточиться на фазовом составе получаемой плёнки [49].

Рентгенодифракционные исследования выполняли на многофункциональном дифрактометре Rigaku Ultima IV [115] в геометрии Брэгга–Брентано ($\theta/2\theta$) при использовании фильтрованного излучения $\text{FeK}\alpha_1$.

Регистрацию дифрагированного излучения осуществляли энергодисперсионным детектором D/teX Ultra при скорости сканирования 2°/мин; коллимацию первичного пучка обеспечивали щелями до $1/2 \times 5$ мм, применялись щели Соллера с расходимостью 5° на первичном и дифрагированном пучках. Обработка дифрактограмм и идентификация фаз проводились с использованием программного комплекса PDXL и баз порошковых стандартов COD и PDF-2. Обобщённые кристаллографические данные фаз, выявленных в исследованных образцах, приведены в таблице 3.6 [49].

Таблица 3.6 – Кристаллографические данные фаз, присутствующих в образцах после лазерной обработки [составлено автором]

Образец	№	Название фаз	Формула	Пространственная группа	Номер карточки
1	1	Медь	Cu	225 : Fm-3m	00-004-0836
		α -brass	$\text{Cu}_{0.64}\text{Zn}_{0.36}$		00-050-1333
	2	CuZn	CuZn	221 : Pm-3m	00-002-1231
	3	Цинкит	Zn O	186 : P63mc	01-089-7102
2	1	Титан	Ti	194 : P63/mmc	00-044-1294
		Окись титана	Ti_3O	149 : P312	00-076-1644
	2	Рутил	TiO_2	136 : P42/mnm	01-076-0318
	3	Анатаз	TiO_2	141 : I41/amd	00-084-1285
	4	Окись титана	TiO	225 : Fm-3m	01-077-2170
		Окись титана	Ti_2O_3	167 : R-3c	00-010-0063
3	5	Окись титана	Ti_3O_5	63 : Cmm	00-089-4733
		Окись титана	Ti_3O_5	63 : Cmm	00-089-4733
3	1	Алюминий	Al	225 : Fm-3m	00-431-3214
4	1	Таенит (ГЦК - Fe)	Fe, Ni	225 : Fm-3m	00-047-1417
	2	Магнетит	Fe_3O_4	227 : Fd-3m	00-088-0315
	3	Железо	Fe	229 : Im-3m	00-087-0722

Для образца из латуни Л63 (образец №1) основная фаза представлена медью с гранецентрированной кубической решёткой (ГЦК), параметр которой близок к справочному значению для чистой меди. Одновременно зарегистрирована фаза α -латуни состава $\text{Cu}_{0.64}\text{Zn}_{0.36}$ [58], характеризующаяся увеличенным параметром решётки по сравнению с чистой медью вследствие существенного растворения цинка в твёрдом растворе на

основе Cu. На дифрактограмме также выявлены слабые дифракционные максимумы, принадлежащие интерметаллиду CuZn и оксиду цинка ZnO [43]].

На рисунке 3.9 приведена дифрактограмма образца из латуни с указанием идентифицированных фаз.

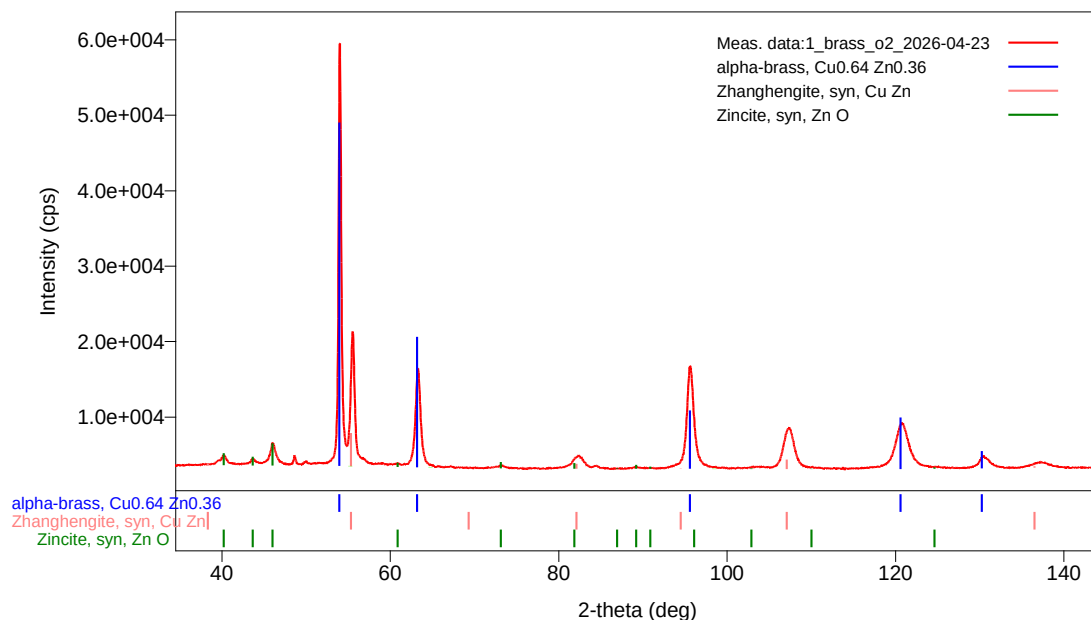
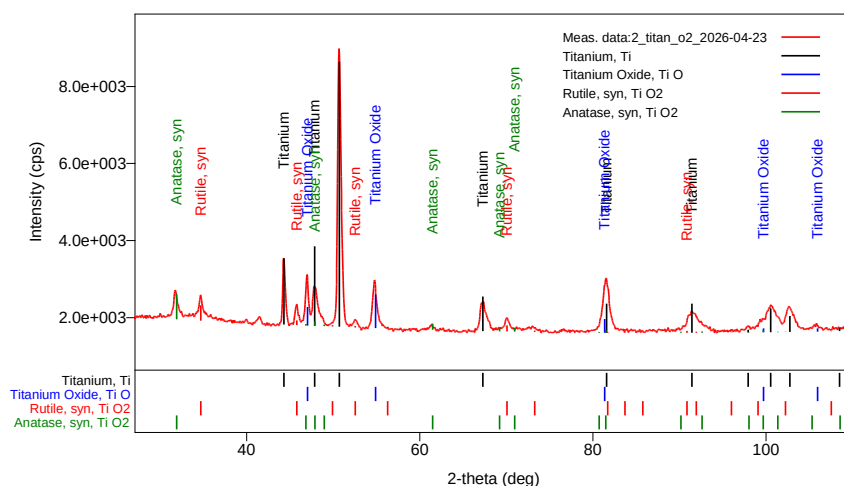


Рис. 3.9 – Дифрактограмма образца №1 (латунь Л63) после лазерной маркировки; идентифицированные фазы: Cu, α -латунь $\text{Cu}_{0.64}\text{Zn}_{0.36}$, интерметаллид CuZn, оксид ZnO. [составлено автором]

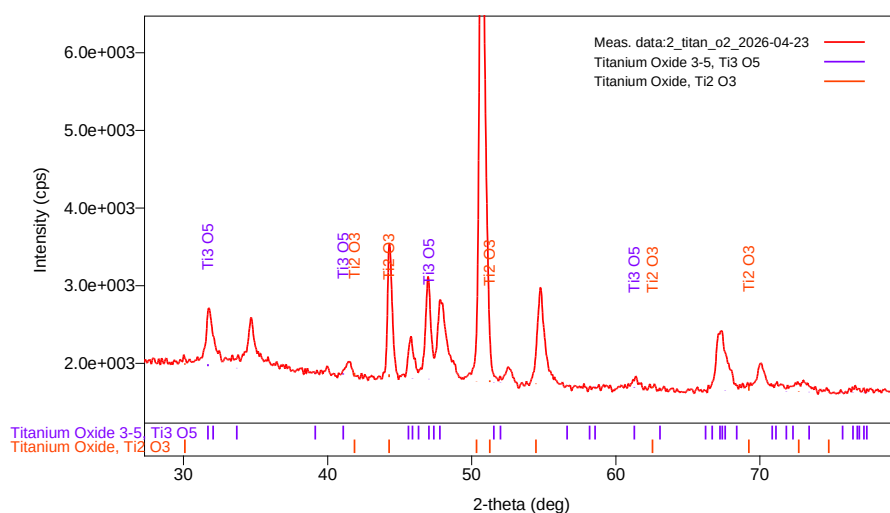
Выявленный набор фаз указывает на формирование на поверхности латуни многокомпонентного комплекса, включающего твёрдый раствор Cu–Zn, интерметаллид CuZn и оксидную составляющую ZnO. Это согласуется с данными из литературных данных о том, что устойчивый тёмный контраст на медно-цинковых сплавах связан с совместным воздействием металлической и оксидной фаз, а не с существованием простой однофазной оксидной плёнки [46, 106, 107].

В образце из титана ВТ-1 (образец №2) основной фазой остаётся α -титан с гексагональной плотноупакованной решёткой. При этом на дифрактограмме зафиксирован целый спектр оксидных фаз титана: оксид типа Ti_3O с гексагональной решёткой, несколько модификаций диоксида титана TiO_2 (рутил и анатаз), оксид TiO с ГЦК-решёткой, а также, по данным сопоставления со справочными картотеками, возможно присутствие оксидов Ti_2O_3 и Ti_3O_5 .

Результаты фазового анализа для титана представлены на рисунке 3.10: на части (а) показаны основные фазы, на части (б) – фазы, вероятно присутствующие в образце.



а)



б)

Рис. 3.10 – Дифракционная картина образца №2 (титан ВТ-1) после лазерной маркировки: а) основные фазы; б) возможные дополнительные оксидные фазы титана. [составлено автором]

Наличие одновременно нескольких оксидов титана различной стехиометрии и полиморфных модификаций TiO_2 свидетельствует о сложной, градиентной по кислороду структуре плёночного комплекса и о неоднородных условиях окисления в приповерхностной зоне [20, 44]. Это полностью согласуется с результатами морфологического анализа, показавшими формирование на титане плотного модифицированного слоя значительной

толщины и развитого рельефа в режимах чёрной маркировки, и подтверждает вывод о том, что оптические свойства такого слоя определяются совокупным вкладом набора оксидных фаз TiO_x , как отмечалось в обзоре литературы [12, 14, 44].

В образце из сплава АмГ (образец №3) по результатам рентгенодифракционного анализа зарегистрирована преимущественно фаза алюминия с ГЦК-решёткой. Существенных по интенсивности дифракционных максимумов оксидных фаз выявлено не было

Дифрактограмма алюминиевого образца приведена на рисунке 3.11.

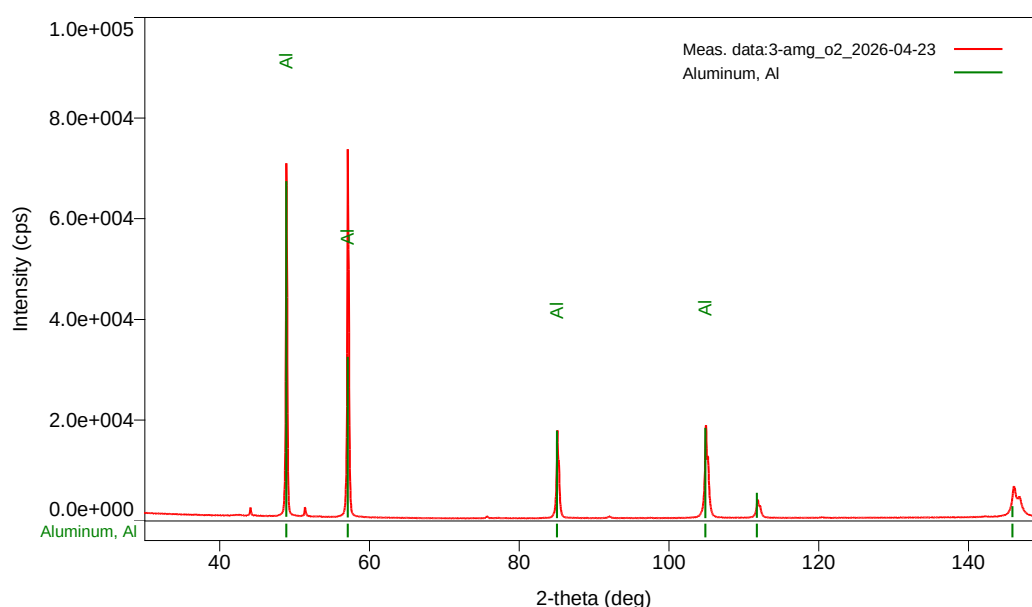


Рис. 3.11 – Дифракционная картина образца №3 (алюминиевый сплав АмГ) после лазерной маркировки. [составлено автором]

Отсутствие отчётливо проявляющихся оксидных фаз на дифрактограмме в условиях использованной методики связано, вероятнее всего, с тем, что оксидный слой Al_2O_3 и сопутствующие ему фазы формируют преимущественно аморфно-нанокристаллическую оболочку малой толщины, выходящую за пределы чувствительности метода при выбранной геометрии и глубине зондирования. В совокупности с результатами анализа поперечных шлифов это позволяет заключить, что для алюминия чёрная или тёмная маркировка реализуется при меньшей толщине и более слабой кристаллизации оксидного

слоя по сравнению с титаном и сталью, при заметном вкладе микрорельефа поверхности в формирование оптического контраста.

Для аустенитной нержавеющей стали 12X18Н10Т (образец №4) исходная структура в обработанном состоянии представлена в основном таэнитом – твёрдым раствором Fe–Ni с ГЦК-решёткой. Дополнительно на дифрактограмме выявлена оксидная фаза шпинельного типа M_3O_4 , в расшифровке идентифицированная как магнетит Fe_3O_4 , а также возможна фаза с ОЦК-решёткой, соответствующая ферриту.

Дифракционная картина стального образца приведена на рисунке 3.12.

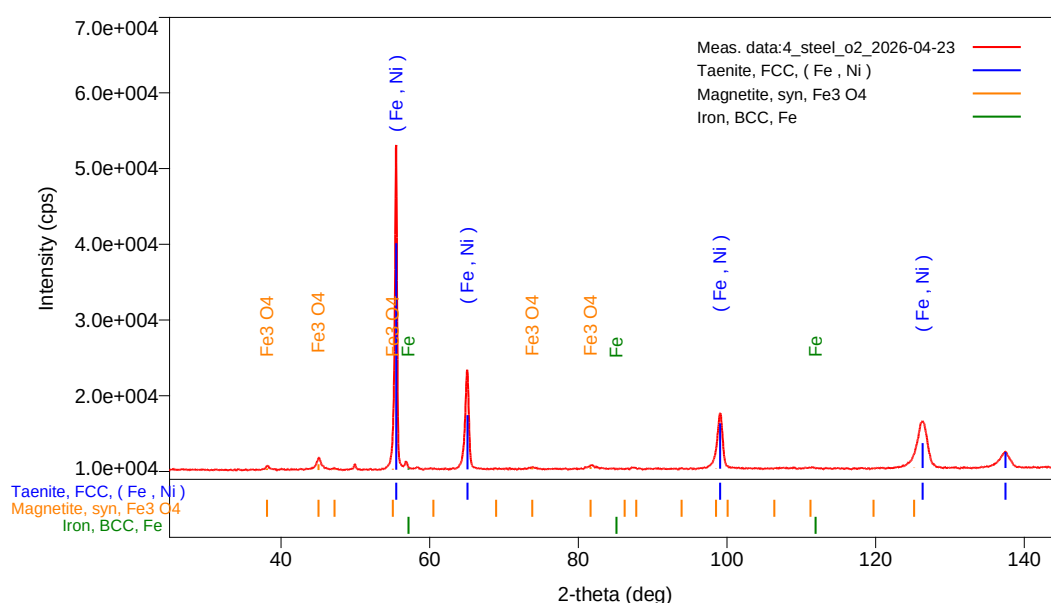


Рис. 3.12 – Дифракционная картина образца №4 (сталь 12X18Н10Т) после лазерной маркировки; идентифицированные фазы: аустенит (таэнит), магнетит Fe_3O_4 , возможный феррит. [составлено автором]

Фиксация оксидной шпинели Fe_3O_4 свидетельствует о формировании на поверхности стали оксидного компонента с высокой поглощающей способностью в видимом диапазоне, что согласуется с литературными представлениями о составе тёмных оксидных плёнок на аустенитных сталях при лазерной обработке [20, 43]. Сочетание аустенитной подложки, возможных ферритных областей и оксидной шпинели указывает на многослойный и многокомпонентный характер плёночного комплекса в зоне чёрной маркировки,

что хорошо согласуется с данными о толщине и морфологии слоя, полученными в предыдущих подразделах [19, 20].

Таким образом, данные рентгенодифракционного анализа в совокупности с результатами исследования морфологии и толщины плёночного модифицированного комплекса позволяют сформулировать принципиальную научную концепцию механизма формирования черного насыщенного контрастного цвета при лазерной маркировке на изделиях из металлов и сплавов, как следствие формирования пространственно неоднородного, многослойного и многокомпонентного оксидно-металлического плёночного комплекса. Оптические свойства такого комплекса обусловлены не простой интерференцией в тонкой однофазной оксидной плёнке, как это происходит при формировании цветных классических цветов, а определяются совместным влиянием набора металлических и оксидных фаз различной стехиометрии, толщины модифицированного слоя и развитого поверхностного рельефа.

3.4 Выводы по главе 3

1. Теоретически обосновано и экспериментально доказано, что процесс формирования при лазерном воздействии на металлы и сплавы контрастного черного цвета принципиально отличается от технологии получения на указанных материалах цветных оттенков. Эти отличия, в первую очередь, определяются принципиальными различиями в структуре и толщине образующихся при взаимодействии лазера с металлической поверхностью оксидных пленочных образований.

2. Чёрная лазерная маркировка на легированной стали и сплавах на основе титана, алюминия и меди обусловлена формированием сложного оксидного плёночного комплекса, в отличие от получения однофазной оксидной плёнки, характерной для образования цветных оттенков. Показано, что при варьировании параметров лазерной обработки их структура поверхностного слоя последовательно проходит четыре характерных состояния: тонкий плёночный комплекс, утолщённый плёночный комплекс, толстый

модифицированный слой и пористая плёнка с нарушением структуры. Установлено, что именно состояние толстого модифицированного слоя и переходная зона к нему обеспечивают наибольшую способность к максимальному поглощению светового потока, что обеспечивает оптический отклик от них в виде черного контрастного цвета.

3. Проведённые измерения толщины оксидного плёночного комплекса показали, что с ростом теплового вклада лазерного излучения толщина модифицированного слоя возрастает от малых значений, соответствующих тонкой плёнке, до десятков микрон для режимов, обеспечивающих устойчивую чёрную маркировку. Переход между выделенными структурными состояниями сопровождается изменением не только средней толщины, но и характера рельефа границы раздела с подложкой, а также сопровождается нарушением сплошности слоя. Это позволило выделить диапазоны параметров лазерной обработки, при которых формируется плёночный комплекс заданной толщины и структуры, оптимальный с точки зрения получения насыщенного чёрного цвета без существенного разрушения поверхности.

4. Рентгенодифракционный анализ образцов, обработанных в режимах чёрной маркировки, подтвердил многокомпонентный фазовый характер плёночного комплекса. На титане выявлены набор оксидов различной стехиометрии TiO_x и полиморфные модификации TiO_2 ; на аустенитной стали – сочетание аустенитной матрицы с оксидной шпинелью типа Fe_3O_4 и возможным ферритом; на латуни – твёрдый раствор $Cu-Zn$ в сочетании с интерметаллидом $CuZn$ и оксидом ZnO ; на алюминиевом сплаве – металлическая фаза Al с тонким слабо кристаллизованным оксидным слоем. Эти результаты согласуются с теоретическими представлениями, приводимыми в первой главе, о необходимости присутствия комплексных оксидных систем (TiO_x , Fe_3O_4 , ZnO и др.) для формирования устойчивой чёрной маркировки.

5. Данные по толщине оксидного плёночного комплекса и результаты фазового анализа позволяют сформулировать следующее концептуальное

научное положение: лазерная обработка поверхностей образцов из легированной стали и сплавов на основе титана, алюминия и меди при оптимально подобранных параметрах лазерного излучения для формирования контрастного черного цвета, приводит к формированию в приповерхностной зоне оксидного многокомпонентного модифицированного слоя плёночного типа с толщиной порядка несколько десятков микрон. Такой слой, обладая сложным структурным и фазовым составом и развитым микрорельефом, обеспечивает практически полное поглощение падающего светового потока и, как следствие, получение насыщенных чёрных тонов маркировки на поверхностях исследованных металлических материалов.

ГЛАВА 4 ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОПТИМАЛЬНОГО РЕЖИМА ЛАЗЕРНОЙ МАРКИРОВКИ

4.1 Особенности считывания нанобар-кода

В первой главе были рассмотрены основные принципы построения плотного и ультраплотного кода как двумерного информационного поля высокой плотности, формируемого на поверхности металлических изделий средствами лазерной маркировки. Нанобар-код представляет собой совокупность регулярных модулей субмиллиметрового размера, организованных по заданному алгоритму кодирования и считываемых средствами машинного зрения, что позволяет использовать его для идентификации, прослеживаемости и защиты продукции от подделки [50]. Основной трудностью считывания таких изображений ультраплотных кодов являются оптические свойства металла в области отпечатка, при этом проблема еще более усугубляется при формировании ультраплотных кодов с большим объемом информации (более 2-3 Мб) [48, 49, 50].

Результаты главы 3 продемонстрировали, что устойчивый чёрный контраст на поверхностях стали и сплавов на основе титана, алюминия и меди достигается при формировании в приповерхностной зоне плёночного комплекса, обладающего определённой толщиной, структурой и фазовым составом. Показано, что оптимальное (контрастная чёрная маркировка) состояние соответствует плотному модифицированному слою без нарушения сплошности [20, 62].

В настоящей главе эти данные используются для решения прикладной задачи разработки режимов лазерной обработки, обеспечивающих контрастного нанесение ультраплотного кода на поверхности исследованных материалов. Основное внимание уделяется выбору диапазонов параметров, обеспечивающих, с одной стороны, формирование плёночного комплекса, достаточного для получения насыщенного чёрного фона, а с другой – сохранение геометрической правильности модулей кода [49].

4.2 Выбор диапазонов параметров лазерной обработки

Для задач нанесения плотного и ультраплотного кода целесообразно использовать режимы, при которых формируется плотный модифицированный слой (третье состояние по предложенной классификации), обеспечивающий насыщенный чёрный цвет без нарушения целостности покрытия.

Лазерная установка Минимаркер-2 оснащена волоконным источником с номинальной средней мощностью 20 Вт. С учётом результатов главы 3 в дальнейших экспериментах по нанесению кода параметры лазерной обработки варьировались в следующих диапазонах: мощность 6–10 Вт (30–50% от номинальной), скорость сканирования 10–50 мм/с, длительность импульса 14–20 нс [11, 46]. Такой выбор исходных диапазонов опирается на количественные зависимости толщины плёночного комплекса от параметров лазерной обработки, полученных в главе 3, и позволяет существенно сузить область поиска оптимальных режимов нанесения ультраплотного кода [44, 49].

На основании результатов главы 3 были заданы исходные диапазоны параметров лазерной обработки, обеспечивающие формирование плёночного комплекса без глубокого оплавления металла и с удовлетворительными оптическими характеристиками. В соответствии с этими диапазонами для каждого материала была сформирована матрица режимов в координатах «мощность – скорость» при фиксированной длительности импульса. Структура и конкретные значения параметров, использованных при построении матриц режимов для последующей оптической и геометрической оценки кода, приведены в таблице 4.1. Для каждого сочетания параметров из таблицы 4.1 на поверхностях образцов были сформированы тестовые матрицы [46].

Таблица 4.1 - Параметры режимов лазерной обработки для формирования матриц [составлено автором]

Параметр	Диапазон
Скорость	10 -50 мм/с
Мощность	6-10 Вт
Длительность импульса	14-20 нс

4.3 Оптическая оценка матриц режимов по компонентам RGB

Для оценки оптических свойств плёночного комплекса использовали цветовой анализ цифровых изображений в модели RGB, где каждая точка изображения описывается тремя числовыми компонентами: R (красная), G (зелёная) и B (синяя). Значения каждого компонента выражаются в условных цифровых единицах яркости в диапазоне от 0 до 255, где 0 соответствует полностью чёрному, а 255 — максимально светлому состоянию по данной компоненте [102, 106].

Для каждого модуля матрицы рассчитывалось среднее значение компонентов R, G и B по 5 точкам, выраженное в условных единицах от 0 до 255. В качестве яркости использовали среднее по трём компонентам (4.1):

$$Y = \frac{R+G+B}{3} \quad (4.1)$$

где Y – интегральная характеристика яркости, условные единицы (0–255);

R – красная компонента цвета, условные единицы (0–255);

G – зелёная компонента цвета, условные единицы (0–255);

B – синяя компонента цвета, условные единицы (0–255).

Чем ближе среднее значение Y к 0, тем более тёмной и, следовательно, более «чёрной» выглядела соответствующий модуль [50, 102]. Фрагмент матрицы, с присвоенными Y каждому модулю для образца титана, представлен в таблицу 4.2.

Таблица 4.2 - Фрагмент матрицы, с присвоенными Y каждому модулю для образца титана [составлено автором]

	P=6 Вт	P=10 Вт	P= 16 Вт
v=10 мм/с	10	7	5
v=15 мм/с	12	9	7
...	...		...
v=50 мм/с	58	44	40

В качестве количественного критерия оптического контраста использовали разность яркости между плёночным комплексом и неизменённой поверхностью образца [50, 102]. Большая разность яркости означала, что маркированная область хорошо различима на фоне основы, что критично для надёжного оптического считывания кода. Таким образом, «хорошими» считались те режимы, при которых яркость плёночного комплекса минимальна, а разность яркости с фоном максимальна. Области с наибольшей контрастностью плёнки при выбранных диапазонах параметров лазера представлены на рисунке 4.1. [49, 50, 102]

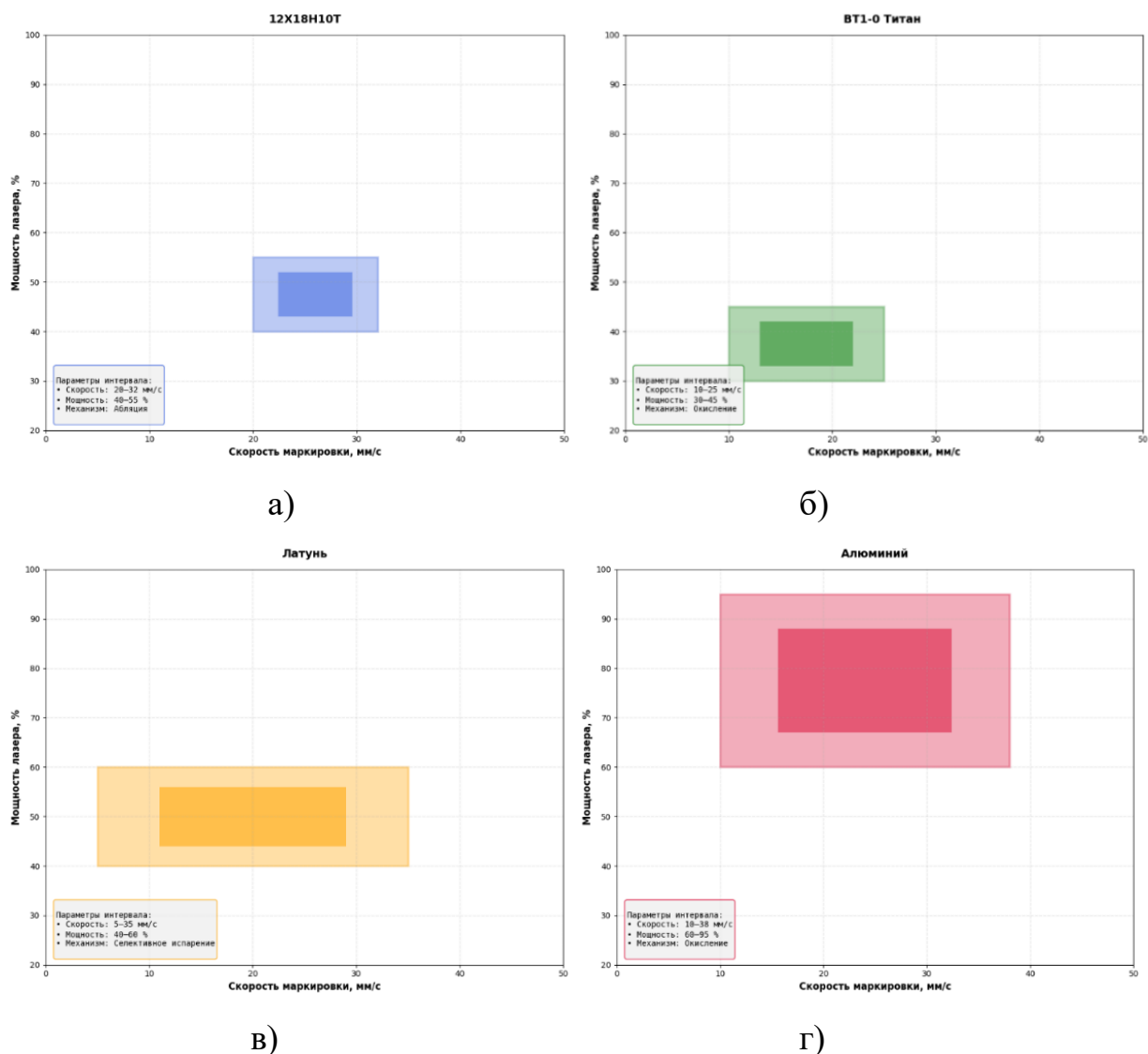


Рисунок 4.1 - Диапазоны режимов формирования контрастной маркировки по результатам RGB-анализа а) сталь; б) титан; в) латунь; г) алюминий [составлено автором]

На основании полученных данных для каждой матрицы режимов формировали таблицы и карты распределения яркости и контраста, позволяющие визуально выделить области с наибольшей контрастностью плёнки. Из этих областей отбирали несколько режимов с минимальными значениями яркости при условии, что разность яркости с фоном остаётся на высоком уровне.

4.4 Оценка геометрии модулей нанобар-кода

После предварительного отбора режимов по результатам RGB-анализа была проведена оценка геометрических характеристик модулей нанобар-кода. Для этого в рамках выделенных по яркости и контрасту зон для каждого материала наносили пробные нанобар-коды с одинаковой структурой и фиксированным номинальным линейным размером модуля [49, 50].

Исследование полученных нанобар-кодов выполняли методом оптической микроскопии при увеличении. Для каждого режима фиксировали серии микрофотографий, на которых анализировали форму модулей, чёткость и непрерывность их границ, а также состояние плёночного комплекса в области фона и в зоне термического воздействия.

Геометрическую оценку проводили по совокупности морфологических признаков структуры модулей. Чёткость границ модулей количественно оценивали по величине выхода фактического контура за номинальные границы: в качестве допустимого считали отклонение не более 10–20% от номинального линейного размера модуля по каждой стороне, при котором сохраняется раздельность соседних модулей и обеспечивается устойчивое считывание кода. Отдельно отмечали наличие дефектов, связанных с переогревом (расплывание и утолщение контуров, оплавление поверхности, уменьшение межмодульных промежутков) и с недостаточным тепловым вкладом (рванные, недоформированные границы, фрагментация плёнки, появление непрокрашенных участков внутри модулей).

На микрофотографиях модулей нанобар-кода для различных материалов (стали, латуни, алюминиевого сплава) хорошо видно, как изменение теплового вклада влияет на геометрию элементов. В области повышенных тепловых нагрузок (более высокая мощность и/или меньшая скорость) модульные элементы приобретают расплывчатые контуры, межмодульные промежутки сужаются, а отдельные элементы сливаются между собой, что существенно нарушает заданную пиксельную структуру. Примеры влияния нарушений микроструктуры модулей на формирование нанобар-кода показаны на рисунке 4.2.

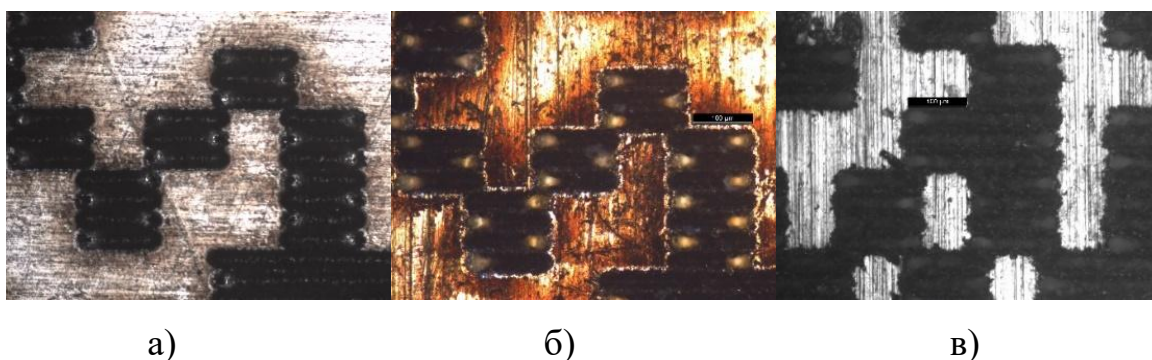


Рисунок 4.2 - Микроструктура модулей НБК на поверхности а) стали, б) алюминия, в) латуни с нарушенной геометрией модулей и избыточным окислением зоны пикселей [составлено автором]

Высокая оптическая контрастность плёночного комплекса сама по себе не гарантирует считываемость нанобар-кода. При избыточном тепловом воздействии зона абляции или окисления может выходить за пределы заданного пикселя, что приводит к расширению модулей и нарушению их геометрии. Для нанобар-кода с размером модуля порядка 50–100 мкм даже небольшое превышение границ модуля приводит к слиянию соседних элементов или исчезновению межмодульного зазора, в результате чего код становится нечитываемым при визуальном и машинном распознавании. Пример влияния нарушения микроструктуры модулей на формирование кода представлен на рисунке 4.3 [49, 50].

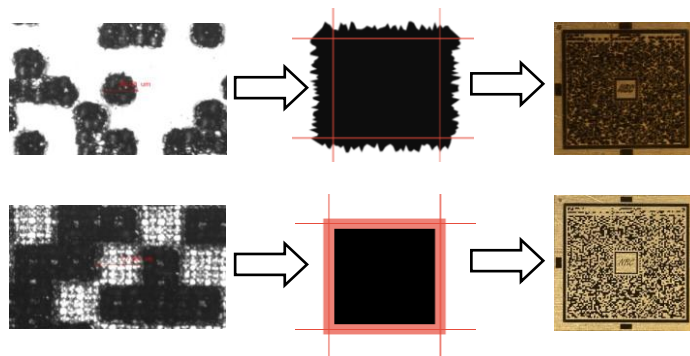


Рисунок 4.3 - Влияние нарушения микроструктуры модулей на формирование кода с избыточным и умеренным тепловым воздействием
[составлено автором]

Сопоставление микроскопических наблюдений показало, что не все режимы с минимальными значениями яркости по результатам RGB-анализа, обеспечивают корректную геометрию модулей. В области повышенного теплового вклада (более высокая мощность и/или меньшая скорость обработки) наблюдались характерные дефекты перегрева: оплавление и частичное слияние соседних модулей, утрата прямолинейности границ и сглаживание углов, а также превышение допустимого выхода контура за номинальные границы.

На основании анализа морфологии модулей для каждого материала была выделена подзона режимов, в которой обеспечивалось сочетание удовлетворительных геометрических характеристик и оптических параметров. В эту подзону вошли режимы, при которых модули сохраняли правильную форму и чёткие границы, выход фактического контура не превышал установленного допуска, отсутствовало слияние и разрывы модулей, а фон между ними оставался однородным.

Для наглядного представления результатов геометрического отбора режимы, удовлетворяющие указанным критериям, оптимальные режимы параметров представлены на графике (рисунок 4.4).

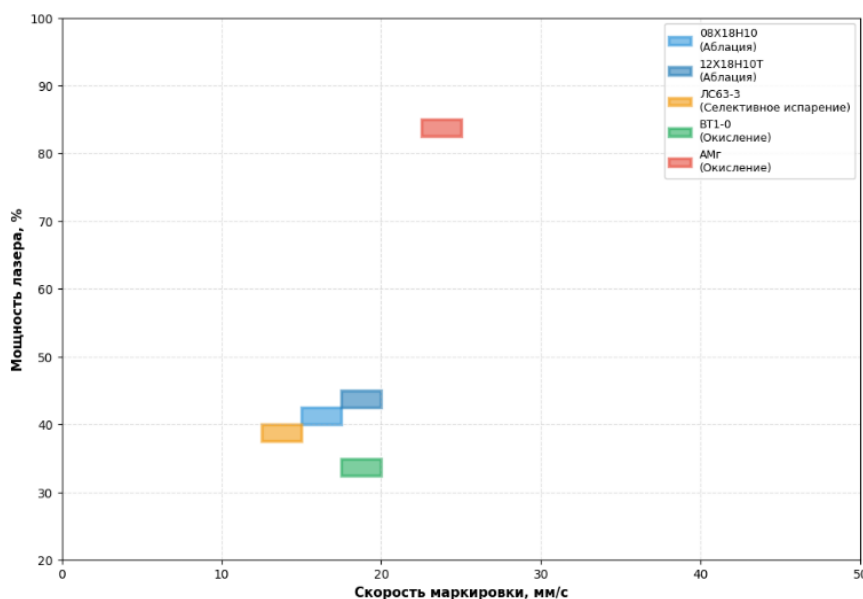


Рисунок 4.4 - Диапазоны оптимальных режимов формирования контрастной маркировки по результатам анализ геометрии модулей [составлено автором]

На основании установленных диапазонов параметров лазерной обработки были выбраны точные значения режимов, обеспечивающие формирование плёночного комплекса с максимальным оптическим контрастом. Критерием отбора служило достижение минимальных значений яркости маркированного участка при сохранении геометрической правильности модулей кода. Для каждого из исследованных материалов были определены оптимальные сочетания мощности, скорости сканирования и длительности импульса, позволяющие получать устойчивый чёрный цвет маркировки на фоне исходной поверхности. Пример контрастного нанесения кода на поверхность стали 12X18H10T при выбранных оптимальных режимах приведён на рисунке 4.5.



Рисунок 4.5 - Примеры нанесения кода 5x5 мм на поверхности исследуемых материалов при оптимальных режимах лазерной обработки:

а) алюминиевый сплав АМг; б) латунь Л63; в) титан BT1-0; г) сталь 12X18H10T [составлено автором]

Как видно из представленных изображений, при выбранных параметрах лазерной обработки на всех четырёх материалах удаётся сформировать контрастное чёрное изображение кода на фоне исходной поверхности. При этом обеспечивается чёткая раздельность модулей кода и достаточный оптический контраст для надёжного считывания. Наибольшая контрастность достигается на сталях и титане, где оксидный слой формируется наиболее равномерно. На латуни и алюминиевом сплаве контрастность несколько ниже, что связано с особенностями окисления этих материалов, однако остаётся достаточной для практического применения.

Для верификации качества сформированной маркировки и подтверждения корректности выбранных технологических режимов было проведено сканирующее электронное микроскопирование (СЭМ) образцов с нанесённым нанобар-кодом размером 5×5 мм. На рисунке 4.6 представлены СЭМ-изображения лазерной маркировки, полученные на микроскопе TESCAN VEGA при различных увеличениях. Общий вид кода при увеличении $\times 109$ – $\times 169$ (рис. 4.6, а–г) демонстрирует чёткую геометрию элементов, правильную форму угловых позиционных маркеров и равномерное распределение информационных модулей по всей площади поля. Хорошо различимы три характерных квадрата-локатора в углах кода, обеспечивающих надёжное распознавание структуры алгоритмами машинного зрения. Увеличенные фрагменты при $\times 225$ – $\times 235$ (рис. 4.6, д–з) позволяют детально оценить морфологию поверхности модулей: видно, что каждый элемент кода представляет собой рельефное оксидное образование с развитой микроструктурой, сформированное в режиме плотного модифицированного слоя без нарушения сплошности. Межмодульные промежутки сохраняют однородность и чётко отделяют соседние элементы друг от друга, что свидетельствует об отсутствии эффекта растекания теплового воздействия за пределы заданного пикселя. Фактические линейные размеры модулей, измеренные по СЭМ-изображениям с использованием масштабных линеек, соответствуют номинальным значениям с отклонением не более 10 %, что

полностью укладывается в допустимый диапазон, установленный в разделе 4.4. Рельефная структура поверхности модулей, наблюдаемая на снимках, согласуется с результатами рентгенофазового анализа (раздел 3.4) и подтверждает формирование многокомпонентного оксидно-металлического плёночного комплекса, обеспечивающего высокое оптическое поглощение и, как следствие, насыщенный чёрный цвет маркировки. Таким образом, СЭМ-исследования окончательно подтверждают, что разработанные технологические режимы лазерной обработки позволяют одновременно достичь двух ключевых требований к качеству ультраплотной маркировки: формирования контрастного чёрного оксидного слоя с оптимальной толщиной и структурой и сохранения геометрически корректной модульной структуры кода, что в совокупности обеспечивает надёжное считывание кода не менее 90 % на всех исследованных материалах.

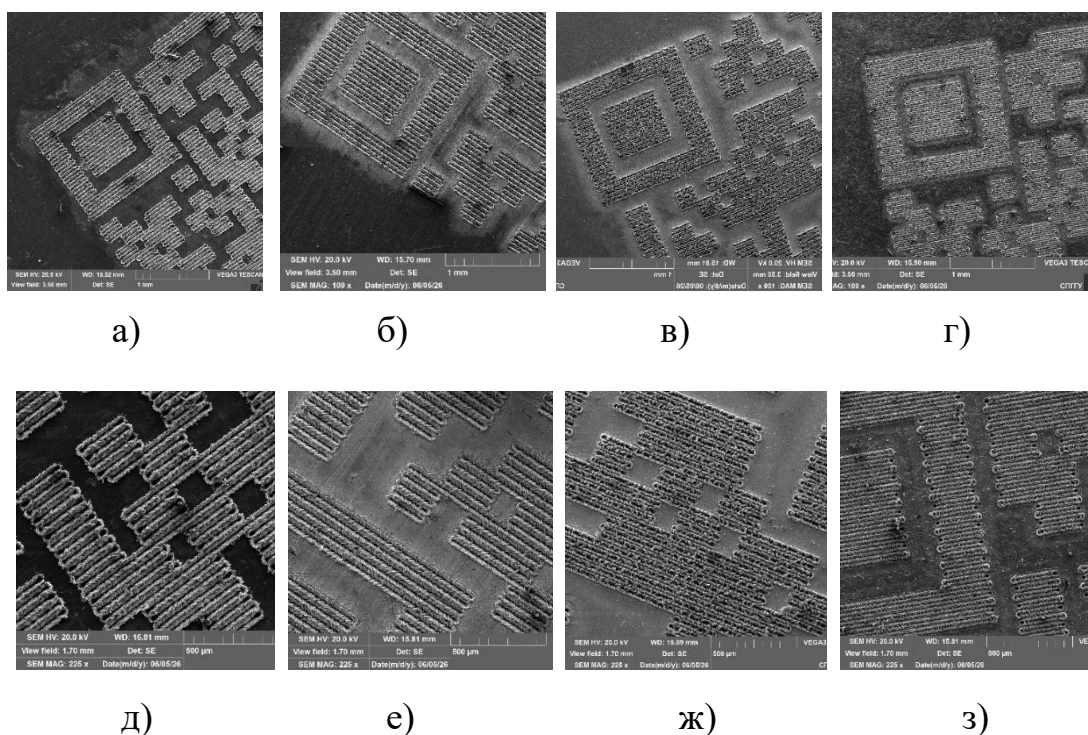


Рисунок 4.6 – СЭМ-изображения лазерной маркировки нанобар-кода на металлической подложке: а–г) общий вид кода при увеличениях $\times 109$ – $\times 169$, демонстрирующий чёткую геометрию элементов и позиционных маркеров; д–з) увеличенные фрагменты ($\times 225$ – $\times 235$), показывающие морфологию поверхности модулей и межмодульных промежутков [составлено автором]

4.5 Практическая считываемость плотного кода

Оценка качества двумерных кодов в промышленной практике регламентируется рядом международных стандартов, среди которых ISO/IEC 15415 (качество печати двумерных символов) и ISO/IEC 29158, предназначенный для верификации кодов, нанесённых непосредственно на поверхность деталей. В указанных документах качество символа характеризуется совокупностью параметров, включающих контраст, модуляцию, наличие дефектов, геометрические искажения и ряд других показателей, и сводится к интегральной оценке по шкале классов качества [69, 70, 75].

Применение полного ISO-алгоритма в рамках данной работы затруднено отсутствием специализированного оборудования для верификации, однако сами подходы этих стандартов были использованы при выборе практического критерия оценки. Поскольку предполагаемым средством идентификации изделий в эксплуатации является, в том числе, камера смартфона, в настоящем исследовании в качестве интегрального показателя качества плотного кода принята доля успешных считываний при фиксированных условиях съёмки.

Для образцов с кодами, нанесёнными по схемам 1 и 2 в рабочем диапазоне режимов (разделы 4.4–4.6), проводили серию испытаний на считываемость с использованием камеры смартфона и стандартного приложения для распознавания плотного кода.

Для возможности использования гаджетов для плотного кода, используемого в качестве информационного носителя, были разработаны мобильные приложения по считыванию плотного кода с помощью смартфонов с системами Android и iOS (рисунок 4.7).

Испытания выполняли при постоянных условиях освещения, фиксированном расстоянии и ориентации образца относительно камеры [116].

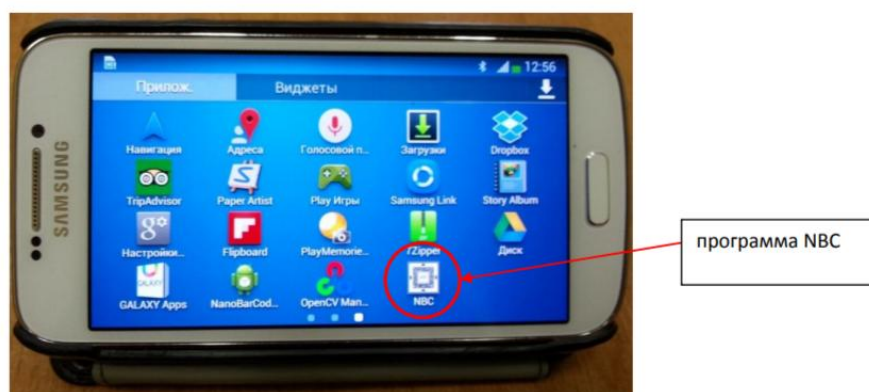


Рисунок 4.7 - Интерфейс смартфона с ярлыком приложения НБК
[составлено автором]

По результатам испытаний для каждого режима определяли число успешных попыток $N_{\text{усп}}$ и рассчитывали процент успешного считывания по выражению (4.2)

$$P = \frac{N_{\text{усп}}}{N} \times 100\%, \quad (4.2)$$

где P – процент успешного считывания, %;

$N_{\text{усп}}$ – число успешных попыток считывания, безразмерная величина;

N – общее число попыток считывания, безразмерная величина.

Такой подход является упрощённым по сравнению с ISO-методами, однако учитывает совокупное влияние оптических (яркость, контраст) и геометрических (дефекты модулей, выход за границы, слияние элементов) факторов, рассмотренных в предыдущих разделах.

4.6 Испытания эксплуатационной стойкости нанобар-кода

Требования к эксплуатационной стойкости маркировки особенно актуальны для изделий, работающих в условиях воздействия влаги и солей, когда на поверхности реализуются процессы коррозии [27, 61]. Для лазерных маркировок, в том числе на нержавеющей стали и сплавах цветных металлов, показано, что характер термического воздействия при формировании следа может как снижать, так и повышать коррозионную стойкость в зоне обработки. Поэтому для предложенного плотного кода необходимо оценить не только

исходную считываемость (раздел 4.5), но и её сохранение после воздействия модельной агрессивной среды [50, 106].

В качестве такой среды в настоящей работе был выбран водный раствор хлорида натрия с массовой долей соли (3–5%), имитирующий условия солевой коррозии при эксплуатации изделий в присутствии атмосферной влаги и дорожных реагентов [26, 27, 71]. Данный выбор обусловлен широкой распространённостью NaCl как коррозионно-активного компонента в реальных условиях.

Испытания проводили на образцах с нанобар-кодом, нанесённым в оптимальном диапазоне режимов и по выбранной схеме формирования плёночного комплекса, определённым в разделах 4.3–4.5. Образцы полностью погружали в раствор NaCl заданной концентрации и выдерживали при контролируемой температуре в течение 48 часов, достаточного для проявления возможных коррозионных изменений в зоне маркировки [78, 79, 80]. После выдержки образцы промывали дистиллированной водой, высушивали при комнатной температуре и направляли на последующий анализ.

До и после коррозионных испытаний был выполнен контроль состояния кода двумя методами. Во-первых, проводили визуальный и микроскопический анализ модулей кода для фиксации возможных изменений геометрии и структуры плёночного комплекса: появление пятен коррозии, растрескивания или отслаивания плёнки, изменение чёткости границ, локальное разрушение модулей или фона. Во-вторых, для тех же образцов проводили серию испытаний на практическую считываемость по методике, описанной в разделе 4.5, с регистрацией доли успешных считываний камерой смартфона до и после выдержки в растворе NaCl.

4.7 Выводы по главе 4

1. На основании результатов главы 3 установлены диапазоны технологических параметров лазерной обработки, обеспечивающие формирование плотного модифицированного слоя без нарушения сплошности

покрытия: мощность излучения 6–10 Вт (30–50% от номинальной), скорость сканирования 10–50 мм/с, длительность импульса 14–20 нс. Данный диапазон позволяет получать насыщенный чёрный контраст на поверхностях исследованных материалов (сталь 12X18H10T, титан BT1-0, латунь Л63, алюминиевый сплав АМг) при сохранении геометрической правильности модулей ультраплотного кода.

2. Разработана методика оптической оценки качества формируемых изображений на основе анализа цветовых компонентов RGB. Установлено, что интегральная характеристика яркости позволяет количественно оценивать контрастность маркировки. Показано, что максимальная контрастность достигается при минимальных значениях яркости плёночного комплекса и максимальной разности яркости с фоном (более 80 %).

3. Выявлена критическая зависимость между геометрией модулей плотного и ультраплотного кода и тепловым вкладом при лазерной обработке. Установлено, что при избыточном тепловом воздействии (высокая мощность и/или низкая скорость сканирования) происходит расплывание контуров модулей, слияние соседних элементов и нарушение межмодульных промежутков, что приводит к потере считываемости кода. Допустимое отклонение фактического контура от номинальных границ не должно превышать 10–20% от линейного размера модуля.

4. Проведены испытания практической считываемости ультраплотного кода с использованием камеры смартфона. Разработаны мобильные приложения для считывания на платформах Android и iOS. Установлено, что процент успешного считывания P является интегральным показателем качества маркировки, учитывающим совокупное влияние оптических и геометрических факторов.

5. Выполнены ускоренные коррозионные испытания образцов с ультраплотным кодом в 5% растворе хлорида натрия при температуре $35 \pm 2^\circ\text{C}$ в течение 48 часов. Показано, что лазерно-индуцированные оксидные плёночные комплексы сохраняют целостность и считываемость после воздействия

агрессивной среды, что подтверждает их эксплуатационную стойкость в условиях, моделирующих воздействие морской атмосферы и противогололёдных реагентов.

6. Установлено, что коррозионная стойкость маркировки зависит от химического состава материала подложки. Наибольшую стойкость демонстрируют оксидные плёнки на сталях и титановых сплавах, тогда как на латунных и алюминиевых сплавах возможно локальное разрушение оксидного слоя в зонах с повышенной шероховатостью.

7. Разработанные технологические режимы и критерии оценки качества обеспечивают надёжное нанесение и считывание нанобар-кода на поверхности металлических изделий, что подтверждает возможность их практического применения для идентификации и прослеживаемости машиностроительной продукции в условиях реальной эксплуатации.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В диссертации решена актуальная научно-техническая задача, заключающаяся в установлении закономерностей формирования оксидного плёночного комплекса при прямой лазерной маркировке металлических изделий и обосновании условий получения устойчивой чёрной маркировки, пригодной для нанесения ультраплотного кода на металлах и сплавах.

По результатам выполнения диссертационной работы сделаны следующие выводы.

1. Проведённый анализ современных российских и зарубежных исследований по лазерной маркировке металлов показал, что большинство работ направлено на расширение цветовой палитры и декоративную цветную маркировку. Установлено, что практически отсутствуют исследования, посвящённые формированию чёрных оксидных плёнок с высокой контрастностью для машинного считывания, а также недостаточно изучены закономерности их получения на разных металлах и сплавах.

2. Установлено, что при переходе от «мягких» режимов к более «жёстким» возрастает доля оксидных модифицированных пленочных образований, усиливается дефектность, появляется развитый микрорельеф, что приводит к увеличению поглощения и рассеяния света и переходу поверхности к тёмным цветовым состояниям.

3. Проведённые измерения толщины оксидного плёночного комплекса показали, что с ростом теплового вклада лазерного излучения толщина модифицированного слоя возрастает от малых значений, соответствующих тонкой плёнке, до десятков микрон для режимов, обеспечивающих устойчивую чёрную маркировку.

4. Показано, что при варьировании параметров лазерной обработки их структура поверхностного слоя последовательно проходит четыре характерных состояния: тонкий плёночный комплекс, утолщённый плёночный комплекс, толстый модифицированный слой и пористая плёнка с нарушением структуры. Установлено, что именно состояние толстого модифицированного слоя и

переходная зона к нему обеспечивают наибольшую способность к максимальному поглощению светового потока, что обеспечивает оптический отклик от них в виде черного контрастного цвета.

5. Рентгенодифракционный анализ образцов, обработанных в режимах чёрной маркировки, подтвердил многокомпонентный фазовый характер плёночного комплекса.

6. Доказано, устойчивый чёрный контраст на поверхностях стали и сплавов на основе титана, алюминия и меди достигается при формировании в приповерхностной зоне плёночного комплекса, обладающего разной толщиной, структурой и фазовым составом.

7. Установлено, что правильная форма модулей является необходимым условием надёжной маркировки независимо от типа структуры, а соблюдение этого критерия гарантированно обеспечивает устойчивое декодирование кодов.

Перспективой дальнейших исследований является разработка методов прогнозирования оптических свойств оксидных плёночных комплексов на основе математического моделирования процессов лазерного окисления, что позволит сократить время подбора технологических параметров для новых материалов. Актуальным также представляется распространение разработанной методологии на другие перспективные металлы и сплавы, в том числе высокопрочные алюминиевые и титановые системы, а также изучение возможности применения полученных закономерностей для создания многоцветных защитных маркировочных изображений непосредственно на поверхности изделий.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Амяга, Д. В. Возможности лазерной обработки при получении выпуклого рельефа на поверхности стальных изделий / Д. В. Амяга, С. А. Вологжанина, В. О. Волох, Р. М. Хузнахметов, А. Рамос Веласкес, А. Ф. Иголкин // Перспективные машиностроительные технологии: сборник научных трудов Международной научно-практической конференции, Санкт-Петербург, 21–25 ноября 2022 года. – Санкт-Петербург: ПОЛИТЕХ-ПРЕСС, 2023. – С. 499–505.
2. Амяга, Д. В. Метод выпуклой маркировки поверхности стальных изделий с помощью импульсного инфракрасного волоконного лазера мощностью 50 Вт / Д. В. Амяга, С. Г. Горный, С. А. Вологжанина // Технология металлов. – 2020. – № 6. – С. 27-33. – DOI 10.31044/1684-2499-2020-0-6-27-33.
3. Антонов, Д. Н. Окрашивание поверхности металлов под действием импульсного лазерного излучения / Д. Н. Антонов, А. А. Бурцев, О. Я. Бутковский // Журнал технической физики. – 2014. – Т. 84, № 10. – С. 83-86.
4. Афонькин, М. Г. Формирование цветных структур на поверхности металла лазерным излучением: монография / М. Г. Афонькин, Е. В. Ларионова. – СПб.: Изд-во СЗТУ, 2010. – 205 с.
5. Афонькин, М. Анализ технологических возможностей лазерно-гравировальных комплексов / М. Афонькин, Е. Ларионова, С. Горный // Фотоника. – 2010. – № 5. – С. 4-10.
6. Беляков, А. А. Исследование влияния химического воздействия на считываемость лазерной маркировки на цветных сплавах / А. А. Беляков, Д. А. Кончус // Инновации и перспективы развития горного машиностроения и электромеханики: IPDME-2021: VIII Международная научно-практическая конференция. Сборник тезисов. Секция «Круглый стол молодых ученых», Санкт-Петербург, 22–23 апреля 2021 года. – Санкт-Петербург: Санкт-Петербургский горный университет, 2021. – С. 19-21.
7. Бирюков, В. Лазерные технологии в машиностроении // Фотоника. – 2013. – № 2. – С. 46-53.

8. Богданов, А. В. Волоконные технологические лазеры и их применение / А. В. Богданов, Ю. В. Голубенко. – СПб.: Лань, 2016. – 208 с.
9. Борейшо, А. С. Лазеры: применения и приложения. – СПб.: Лань, 2016. – 520 с.
10. Бровер, Г. И. Роль карбидов в формировании структуры и свойств сталей при импульсном лазерном облучении / Г. И. Бровер, Е. Е. Щербакова // Безопасность техногенных и природных систем. – 2023. – Т. 7, № 4. – С. 106-118. – DOI 10.23947/2541-9129-2023-7-4-106-118.
11. Валиулин, А. Лазерная маркировка материалов / А. Валиулин, С. Горный, Ю. Гречко, М. Патров, К. Юдин, В. Юревич // Электроника: НТБ. – 2007. – № 3. – С. 16-22.
12. Вейко, В. П. Метод изменения цвета поверхности титана при локальном окислении наносекундными лазерными импульсами / В. П. Вейко, Г. В. Одинцова, Я. М. Андреева, Е. В. Горбунова, Ю. Ю. Карлагина, В. В. Романов // Известия вузов. Приборостроение. – 2016. – Т. 59, № 3. – С. 243-248. – DOI 10.17586/0021-3454-2016-59-3-243-248.
13. Вейко, В. П. Определение химических и фазовых превращений при импульсном лазерном облучении многокомпонентных сплавов на воздухе методами химической термодинамики / В. П. Вейко, А. А. Слободов, Г. В. Одинцова // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. – 2013. – № 2(84). – С. 114-119.
14. Вейко, В. П. Формирование многоцветного изображения на поверхности металлов при ее лазерном окислении / В. П. Вейко, С. Г. Горный, Г. В. Одинцова, М. И. Патров, К. В. Юдин // Известия вузов. Приборостроение. – 2011. – Т. 54, № 2. – С. 47-51.
15. Вейко, В. П. Опорный конспект лекций по курсу «Лазерные технологии» / В. П. Вейко, А. А. Петров. – СПб.: СПбГУ ИТМО, 2009. – 143 с.
16. Веденов, А. А. Физические процессы при лазерной обработке материалов / А. А. Веденов, Г. Г. Гладуш. – М.: Энергоатомиздат, 1985. – 208 с.

17. Виды прямой маркировки на поверхности. Какой метод выбрать [Электронный ресурс]. – URL: <https://markerprom.ru/obzory/vidy-priamoymarkirovki-na-poverkhnosti-kakoy-metod-vybrat/> (дата обращения: 10.04.2026). – Режим доступа: свободный.

18. Влияние условий эксплуатации на формирование нано- и ультрадисперсных зернограницных дефектов в сварных соединениях / Б. С. Ермаков, С. Б. Ермаков, С. А. Вологжанина, Р. М. Хузнахметов // Цветные металлы. – 2023. – № 8. – С. 80-85. – DOI 10.17580/tsm.2023.08.13.

19. Вологжанина, С. А. Влияние лазерного излучения на формирование рельефа и структурно-фазовое состояние поверхностного слоя аустенитной стали 12X18H10T / С. А. Вологжанина, Р. М. Хузнахметов, Т. С. Курилова // Материалы Международной научно-практической конференции им. Д. И. Менделеева: сборник статей. В 3 т., Тюмень, 20–22 ноября 2025 года. – Тюмень: Тюменский индустриальный университет, 2025. – С. 197–199.

20. Вологжанина, С. А. Влияние наносекундного лазерного воздействия на процессы в поверхностном слое изделий из аустенитной стали 12X18H10T / С. А. Вологжанина, Р. М. Хузнахметов, Т. С. Курилова, М. Р. Смирнова, А. Г. Янусова // Новые технологии и материалы, автоматизация производства (НТиМАП –2025): сборник статей международной научно-технической конференции, Брест, 30 октября–01 ноября 2025 года. – Брест: БрГТУ, 2025. – С. 234–238.

21. Войтович, Р. Ф. Высокотемпературное окисление металлов и сплавов: справочник / Р. Ф. Войтович, Э. И. Головки; под ред. И. Н. Францевича. – Киев: Наук. думка, 1980. – 295 с.

22. Ганзуленко, О. Ю. Обоснование параметров лазерной маркировки деталей машин и агрегатов для их идентификации и учета: дис.... канд. техн. наук: 05.02.13 / Ганзуленко Оксана Юрьевна. – Санкт-Петербург, 2017. – 170 с.

23. Ганзуленко, О. Ю. Технология лазерной маркировки серийных изделий из металлических и полимерных материалов с целью защиты их от

подделок и идентификации / О. Ю. Ганзуленко, Е. В. Ларионова, А. П. Петкова // Интернет-журнал «Науковедение». – 2013. – № 5(18). – С. 1-12.

24. ГОСТ 5632–2014. Нержавеющие стали и сплавы коррозионно-стойкие, жаростойкие и жаропрочные. Марки. – Москва: Стандартинформ, 2015. – 57 с.

25. ГОСТ 5639–82 (СТ СЭВ 1959–79). Стали и сплавы. Методы выявления и определения величины зерна. – Москва: Издательство стандартов, 1983. – 16 с.

26. ГОСТ 9.308–85 (СТ СЭВ 990–78, СТ СЭВ 1255–78, СТ СЭВ 3627–82, СТ СЭВ 3628–82, СТ СЭВ 3629–82, СТ СЭВ 4235–83). Единая система защиты от коррозии и старения. Покрyтия металлические и неметаллические неорганические. Методы ускоренных коррозионных испытаний. – 21 с.

27. ГОСТ 9.912–89 (СТ СЭВ 6446–88). Единая система защиты от коррозии и старения. Стали и сплавы коррозионностойкие. Методы ускоренных испытаний на стойкость к питтинговой коррозии. – Москва: Издательство стандартов, 1990. – 19 с.

28. ГОСТ 9450–76 (СТ СЭВ 1195–78). Измерение микротвердости вдавливанием алмазных наконечников. – Москва: Издательство стандартов, 1993. – 36 с.

29. Григорьянц, А. Г. Основы лазерной обработки материалов. – М.: Машиностроение, 1989. – 304 с.

30. Делоне, Н. Б. Взаимодействие лазерного излучения с веществом. – М.: Наука, 1989. – 280 с.

31. Есин, О. А. Физическая химия пирометаллургических процессов. Ч. 1 / О. А. Есин, П. В. Гельд. – 2-е изд., испр. и доп. – Свердловск: Metallurgizdat, 1962. – 671 с.

32. Журавлев, В. Н. Машиностроительные стали: справочник / В. Н. Журавлев, О. И. Николаева. – М.: Машиностроение, 1992. – 480 с.

33. Жук, Н. П. Курс теории коррозии и защиты металлов. – М.: Metallurgiya, 1976. – 472 с.

34. Карлов, Н. В. Лазерная термохимия. Основы и применения / Н. В. Карлов, Н. А. Кириченко. – М.: ЦентрКом, 1995. – 358 с.
35. Казакевич, В. С. Тенденции развития рынка лазерных технологий для решения задач лазерной обработки материалов / В. С. Казакевич, С. И. Ярьско // Известия Самарского научного центра РАН. – 2014. – Т. 16, № 4. – С. 266-275.
36. Козаков, А. Т. Исследование методом оже-спектроскопии состава поверхности многокомпонентных сплавов при импульсном лазерном воздействии / А. Т. Козаков, С. И. Ярьско // Физика и химия обработки материалов. – 2010. – № 3. – С. 67-73.
37. Кончус, Д. А. Установление закономерностей структурных изменений физико-химических свойств на поверхности металлических изделий при их лазерной маркировке: дис.... канд. техн. наук: 05.16.09 / Кончус Дарина Александровна. – Санкт-Петербург, 2021. – 154 с.
38. Кузнецов, П. М. О некоторых механизмах воздействия лазерного излучения на металлы / П. М. Кузнецов, В. А. Федоров, С. В. Васильева, Г. А. Барышев // Вестник ТГУ. – 2010. – № 1(15). – С. 249-250.
39. Ларионова, Е. В. Разработка технологии получения воспроизводимых многоцветных изображений на металлических поверхностях с использованием лазеров: автореф. дис.... канд. техн. наук: 17.00.06 / Ларионова Екатерина Владимировна. – СПб., 2010. – 21 с.
40. Лидин, Р. А. Константы неорганических веществ: справочник / Р. А. Лидин, Л. Л. Андреева, В. А. Молочко. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Дрофа, 2006. – 685 с.
41. Лидин, Р. А. Химические свойства неорганических веществ / Р. А. Лидин, В. А. Молочко, Л. Л. Андреева. – М.: Химия, 1996. – 480 с.
42. Либенсон, М. Н. Взаимодействие лазерного излучения с веществом (силовая оптика). Часть II. Лазерный нагрев и разрушение материалов / М. Н. Либенсон, Е. Б. Яковлев, Г. Д. Шандыбина. – СПб.: НИУ ИТМО, 2014. – 181 с.

43. Методика анализа фазового состава конструкционных наноматериалов методом рентгеновской дифрактометрии: свидетельство об аттестации № 01.00225/206-03-2011 от 20.05.2011 г.: регистрационный код ФР.1.31.2011.10209.

44. Морозова, И. Г. Качественный фазовый анализ оксидных пленок на поверхности стали 12X18H10T, образованных в результате заданной лазерной маркировки / И. Г. Морозова, М. Г. Наумова, В. А. Наговицын, Р. Ю. Казбеков // *Металлург.* – 2023. – № 2. – С. 63-69. – DOI 10.52351/00260827_2023_02_63.

45. Одинцова, Г. В. Исследование и разработка технологии цветной лазерной маркировки металлов методом локального окисления: дис.... канд. техн. наук: 05.27.03 / Одинцова Галина Викторовна. – СПб., 2014. – 117 с.

46. ООО «Лазерный центр». Системы лазерной маркировки МиниМаркер 2 [Электронный ресурс]. – URL: <https://newlaser.ru/products/laser-markers/mini-marker-2/> (дата обращения: 13.04.2026).

47. Панченко, В. Я. Лазерные технологии обработки материалов: современные проблемы фундаментальных исследований и прикладных разработок. – М.: Физматлит, 2009. – 664 с.

48. Полирование поверхности изделий из латуни импульсным инфракрасным волоконным лазером / С. А. Вологжанина, Р. М. Хузнахметов, К. Ю. Шахназаров, Д. В. Амяга, А. Рамос-Веласкес // *Дизайн. Материалы. Технология.* – 2024. – № 4(76). – С. 194-201. – DOI 10.46418/1990-8997_2024_4(76)_194_201.

49. Пряхин Е. И. Изучение технологических и эксплуатационных особенностей высокотемпературостойких композитных пленок для лазерной маркировки деталей из черных сплавов / Е. И. Пряхин, Е. Ю. Трошина // *Черные металлы.* – 2023. – № 4. – С. 74-80. – DOI 10.17580/chm.2023.04.12.

50. Пряхин Е. И. Определение оптимальных технологических параметров формирования нанобар-кода / Е. И. Пряхин, Е. А. Косарева, **А. Ю. Дранова** // *Дизайн. Материалы. Технология.* – 2025. – № 3(79). – С. 129-135. – DOI 10.46418/1990-8997_2025_3(79)_129_135 (ВАК № 1141 ред. 25.11.2025 г.).

51. Пряхин Е. И. Особенности формирования модульной структуры двумерных кодов высокой плотности при прямой лазерной маркировке на металле / Е. И. Пряхин, **А. Ю. Дранова** // Дизайн. Материалы. Технология. – 2024. – № 2(74). – С. 184-189. – DOI 10.46418/1990-8997_2024_2(74)_184_189 (ВАК № 1107 ред. 10.06.2024 г.)

52. Применение композитных пленочных материалов для маркировки машиностроительной продукции / Е. И. Пряхин, Е. Ю. Жданова, Д. М. Шарапова, **А. Ю. Дранова** // Черные металлы. – 2024. – № 9. – С. 93-98. – DOI 10.17580/chm.2024.09.15.

53. Свидетельство о государственной регистрации базы данных № 2026622478 Российская Федерация. База данных параметров лазерной маркировки конструкционных цветных металлов на основе двумерной матрицы. Заявка № 2026622311: заявл. 18.05.2026: опубл. 29.05.2026 / Е. И. Пряхин, **А. Ю. Дранова**; заявитель/правообладатель федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II». – 60 КБ. – Текст: непосредственный.

54. Рыкалин, Н. Н. Лазерная и электронно-лучевая обработка материалов. – М.: Машиностроение, 1985. – 496 с.

55. Самсонов, Г. В. Физико-химические свойства окислов: справочник / Г. В. Самсонов, А. Л. Борисова. – М.: Металлургия, 1978. – 472 с.

56. Семенова, И. В. Коррозия и защита от коррозии / И. В. Семенова, Г. М. Флорианович, А. В. Хорошилов. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2002. – 336 с.

57. Свидетельство о государственной регистрации базы данных № 2024624959 Российская Федерация. База данных теплофизических и оптических параметров металлов для подбора режимов лазерной обработки. Заявка № 2024624795: заявл. 29.10.2024: опубл. 06.11.2024 / С. А. Вологжанина, Р. М. Хузнахметов, Б. С. Александрук; заявитель/правообладатель ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II». – 36 КБ.

58. Солнцев, Ю. П. Материаловедение: учебник для вузов / Ю. П. Солнцев, Е. И. Пряхин; под ред. Ю. П. Солнцева. – 4-е изд., перераб. и доп. – СПб.: Химиздат, 2007. – 783 с.
59. Тюрин, А. Г. Термодинамическая оценка влияния кремния на химическую и электрохимическую устойчивость железохромистых сплавов // Защита металлов. – 2004. – Т. 40, № 1. – С. 19-27.
60. Ульянин, Е. А. Коррозионностойкие стали и сплавы: справочник. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Металлургия, 1991. – 256 с.
61. Улиг, Г. Г. Коррозия и борьба с ней. Введение в коррозионную науку и технику / Г. Г. Улиг, Р. У. Ревин. – Л.: Химия, 1989. – 456 с.
62. Хузнахметов, Р. М. Влияние режима лазерной обработки на фазовые превращения в поверхностном слое материалов нефтегазового оборудования: дис.... канд. техн. наук: 2.6.17 / Хузнахметов Руслан Маратович. – Санкт-Петербург, 2026. – 160 с.
63. Шахназаров, К. Ю. Объяснение аномалий формирования структуры и физико-механических свойств сталей и сплавов / К. Ю. Шахназаров, С. А. Вологжанина, Р. М. Хузнахметов // Информационно-технологический вестник. – 2023. – № 1(35). – С. 196-209.
64. Шлугер, М. А. Коррозия и защита металлов / М. А. Шлугер, Ф. Ф. Ажогин, Е. А. Ефимов. – М.: Металлургия, 1981. – 216 с.
65. Яковлев, Е. Б. Особенности плавления металлов при лазерном нагревании / Е. Б. Яковлев, В. П. Вейко // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. – 2005. – С. 52-56.
66. Яровчук, А. В. Электрохимическое поведение и коррозионная стойкость аустенитной стали 12X18H10T после термического и нейтронного воздействия / А. В. Яровчук, О. П. Максимкин, Л. Г. Турубарова // Физика и химия обработки материалов. – 2020. – № 2. – С. 5-15. – DOI 10.30791/0015-3214-2020-2-5-15.
67. Abedi, H. R. An experimental study of the effects of surface roughness and coating of layer on the laser-forming process / H. R. Abedi, M. Hoseinpour Gollo

// Optics & Laser Technology. – 2019. – Vol. 109. – P. 336-347. – DOI: 10.1016/j.optlastec.2018.07.064.

68. Amiaga, J. Laser oxide reduction during multipass relief forming on carbon steel surface / J. Amiaga, A. Ramos-Velazquez, S. Vologzhanina // Optical and Quantum Electronics. – 2023. – Vol. 55, No. 6. – P. 522. – DOI 10.1007/s11082-023-04688-x.

69. Amiaga, J. V. Development of a fast method for forming Braille on the surface of steels with IR nanosecond pulsed 50 W fiber laser / J. V. Amiaga, S. A. Vologzhanina, S. G. Gorny // AIP Conference Proceedings, Omsk, 26–29 february 2020 year. – Omsk, 2020. – P. 040003. – DOI 10.1063/5.0029973.

70. Analyzing the effect of the parameters of laser etching process influencing the corrosion resistance and surface roughness of marine grade 316 stainless steel / A. Korakana, S. Korakana, N. Ulmek, A. K. Pagare // Materials Today: Proceedings. – 2019. – Vol. 32. – P. 452-462. – DOI 10.1016/j.matpr.2020.02.130.

71. Assessment of laser marking contrast with profilometer / A. V. Sivenkov, O. S. Chirkova, D. A. Konchus, E. I. Priahin // International Conference on Innovations and Prospects of Development of Mining Machinery and Electrical Engineering, IPDME 2018: issue 4. Mining Machines, Technologies of Processing and Transportation, Saint-Petersburg, 12–13 april 2018 year. – Saint-Petersburg: Institute of Physics Publishing, 2018. – P. 042022. – DOI 10.1088/1755-1315/194/4/042022.

72. ASTM B117–26. Standard Practice for Operating Salt Spray (Fog) Apparatus: ASTM standard: approved January 1, 2026 / ASTM International. – West Conshohocken, PA: ASTM International, 2026. – 12 p. – DOI: 10.1520/B0117-26.

73. ASTM G102–23. Standard Practice for Calculation of Corrosion Rates and Related Information from Electrochemical Measurements: ASTM standard / ASTM International. – West Conshohocken, PA: ASTM International, 2023. – 8 p. – DOI: 10.1520/G0102-23.

74. ASTM G59–23. Standard Test Method for Conducting Potentiodynamic Polarization Resistance Measurements: ASTM standard / ASTM International. – West Conshohocken, PA: ASTM International, 2023. – 4 p. – DOI: 10.1520/G0059-23.

75. Bai, G. Intergranular corrosion behavior associated with delta-ferrite transformation of Ti-modified Super304H austenitic stainless steel / G. Bai, S. Lu, Li. D, Y. Li // Corrosion Science. – 2015. – Vol. 90. – P. 347-358. – DOI: 10.1016/j.corsci.2014.10.031.

76. Comparative Evaluation of Marking Methods on Cast Parts of Al–Si Alloy with Image Processing / F. Deng, R. Li, S. Klan, W. Volk // International Journal of Metalcasting. – 2021. – Vol. 16, No. 3. – P. 1122-1139. – DOI 10.1007/s40962-021-00661-0.

77. Corrosion behavior of metastable AISI 321 austenitic stainless steel: Investigating the effect of grain size and prior plastic deformation on its degradation pattern in saline media / A. A. Tihamiyu, U. Eduok, J. A. Szpunar, A. G. Odeshi // Scientific Reports. – 2019. – Vol. 9, No. 1. – P. 12116. – DOI 10.1038/s41598-019-48594-3.

78. Dong, J. Surface Texturing and Wettability Modification by Nanosecond Pulse Laser Ablation of Stainless Steels / J. Dong, Ya. Liu, M. Pacella // Coatings. – 2024. – Vol. 14, No. 4. – P. 467. – DOI 10.3390/coatings14040467.

79. Effect of heat input on the microstructure, residual stresses and corrosion resistance of 304L austenitic stainless steel weldments / R. Unnikrishnan, K. S. N. S. Idury, T. P. Ismail [et al.] // Materials Characterization. – 2014. – Vol. 93. – P. 10-23. – DOI: 10.1016/j.matchar.2014.03.013.

80. Effect of nanosecond pulsed laser parameters on texturing formation of metallic surface: Experiment and modelling / S. Wang, W. Wang, Yu. Xu [et al.] // Journal of Materials Research and Technology. – 2023. – Vol. 26. – P. 7775-7788. – DOI 10.1016/j.jmrt.2023.09.118.

81. Effect of the thermal oxide on the stress corrosion cracking susceptibility of stainless steels welds in chloride-containing media / L. De Lima E Silva, N.

Ducommun, L. Jubin [et al.] // Journal of Advanced Joining Processes. – 2025. – Vol. 12. – P. 100334. – DOI 10.1016/j.jajp.2025.100334.

82. Effect of δ -ferrite on the stress corrosion cracking behavior of 321 stainless steel / J. Wang, H. Su, K. [et al.] // Corrosion Science. – 2019. – Vol. 158. – Art. 108079. – DOI: 10.1016/j.corsci.2019.07.005.

83. Effect of σ -Phase on the Strength, Stress Relaxation Behavior, and Corrosion Resistance of an Ultrafine-Grained Austenitic Steel AISI 321 / V. I. Kopylov, A. V. Nokhrin, N. A. Kozlova [et al.] // Metals. – 2023. – Vol. 13, No. 1. – P. 45. – DOI 10.3390/met13010045.

84. Electrochemical Analysis on Intergranular Corrosion of Austenitic Stainless Steel Weld in Molten Nitrate Salt / N. Kanjanaprayut, T. Siripongsakul, P. Wiman [et al.] // Metals. – 2024. – Vol. 14, No. 11. – P. 1284. – DOI 10.3390/met14111284.

85. Experimental investigation and mathematical modeling of laser marking two-dimensional barcodes on surfaces of aluminum alloy / J. Li, C. Lu, A. Wang [et al.] // Journal of Manufacturing Processes. – 2016. – Vol. 21. – P. 141-152. – DOI: 10.1016/j.jmapro.2015.12.007.

86. Experimental investigation and optimisation of laser direct part marking of Inconel 718 / C. Leone, E. Bassoli, A. Gatto, S. Genna // Optics and Lasers in Engineering. – 2018. – Vol. 111. – P. 154-166. – DOI 10.1016/j.optlaseng.2018.08.004.

87. Groove formation on metal substrates by nanosecond laser removal of melted material / J. V. Amiaga, S. A. Vologzhanina, A. Ramos-Velazquez [et al.] // Metals. – 2021. – Vol. 11, No. 12. – P. 2026. – DOI 10.3390/met11122026.

88. Influence of femtosecond laser marking on the corrosion resistance of stainless steels / S. Valette, P. Steyer, L. Richard [et al.] // Applied Surface Science. – 2006. – Vol. 252, No. 13. – P. 4696-4701. – DOI 10.1016/j.apsusc.2005.07.161.

89. Influence of Heat Treatment Temperature on Microstructure, Hardness and Sensitization of UNS S32205 Duplex Stainless Steel / P. V. C. A. Quadros, J. J.

K. Ribeiro, B. C. E. Schibicheski Kurelo [et al.] // *Materials*. – 2024. – Vol. 17, No. 19. – P. 4715. – DOI 10.3390/ma17194715.

90. Influence of Higher Stabilization Temperatures on the Microstructure and Mechanical Properties of Austenitic Stainless Steel 08Ch18N10T / T. Janda, Š. Jeníček, L. Kučerová [et al.] // *Metals*. – 2023. – Vol. 13, No. 5. – P. 975. – DOI 10.3390/met13050975.

91. Influence of laser exposure on the processes occurring in a surface layer of austenitic steel products / S. A. Vologzhanina, R. M. Khuznakhmetov, J. V. Amyaga, E. Yu. Zhdanova, A. Ramos-Velazquez // *CIS Iron and Steel Review*. – 2025. – Vol. 30. – P. 52-58. – DOI 10.17580/cisr.2025.02.09.

92. Influence of Laser Marking on Microstructure and Corrosion Performance of Martensitic Stainless Steel Surfaces for Biomedical Applications / N. G. Henriksen, O. Z. Andersen, M. S. Jellesen [et al.] // *Journal of Heat Treatment and Materials*. – 2022. – Vol. 77, No. 3. – P. 177-196. – DOI 10.1515/htm-2022-1010.

93. Influence of power density and frequency of the process of laser marking of steel products / L. Lazov, E. Teirumnieks, Ts. Karadzhov, N. Angelov // *Infrared Physics & Technology*. – 2021. – Vol. 116. – P. 103783. – DOI 10.1016/j.infrared.2021.103783.

94. Konchus, D. A. Structural variations on the surface of metallic products at laser marking / D. A. Konchus, E. I. Pryakhin, A. V. Sivenkov // *CIS Iron and Steel Review*. – 2021. – Vol. 22. – P. 96-101. – DOI 10.17580/cisr.2021.02.18.

95. Kučera, M. Influence of laser marking on stainless steel surface and corrosion resistance / M. Kučera, M. Švantner, E. Smazalová // *Metal 2014 23rd International Conference on Metallurgy and Materials Conference Proceeding*. – P. 890-895.

96. Kučera, M. Time-resolved temperature measurement during laser marking of stainless steel / M. Kučera, J. Martan, A. Franc // *International Journal of Heat and Mass Transfer*. – 2018. – Vol. 125. – P. 1061-1068. – DOI 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2018.04.137.

97. Laser Marking of Titanium Coating for Aerospace Applications / C. Velotti, A. Astarita, C. Leone [et al.] // Research and Innovation in Manufacturing: Key Enabling Technologies for the Factories of the Future- Proceedings of the 48th CIRP Conference on Manufacturing Systems: 48, Ischia, 24–26 june 2015 year. – Ischia, 2016. – P. 975-980. – DOI 10.1016/j.procir.2016.01.006.

98. Leica Microsystems. DM ILM Inverted Metallurgical Microscope [Электронный ресурс]. – URL: <https://www.leica-microsystems.com/products/light-microscopes/p/leica-dm-ilm/> (дата обращения: 13.04.2026).

99. Li, X. Theoretical fundamentals of short pulse laser-metal interaction: A review / X. Li, Y. Guan // Nanotechnology and Precision Engineering. – 2020. – Vol. 3, No. 3. – P. 105-125. – DOI 10.1016/j.npe.2020.08.001.

100. Malvern Panalytical. Epsilon 3 Benchtop XRF Spectrometers [Электронный ресурс]. – URL: <https://www.malvernpanalytical.com/en/products/product-range/epsilon-range/epsilon-3x> (дата обращения: 13.04.2026).

101. Manhabosco, S. M. Localized corrosion of laser marked M340 martensitic stainless steel for biomedical applications studied by the scanning vibrating electrode technique under polarization / S. M. Manhabosco, A. Pritzel Dos Santos, M. L. Marcolin [et al.] // Electrochimica Acta. – 2016. – Vol. 200. – P. 189-196. – DOI: 10.1016/j.electacta.2016.03.178.

102. Microstructure and corrosion behavior of multipass gas tungsten arc welded 304L stainless steel / G. R. Mirshekari, E. Tavakoli, M. Atapour, B. Sadeghian // Materials & Design. – 2014. – Vol. 55. – P. 905-911. – DOI: 10.1016/j.matdes.2013.10.064.

103. Mitutoyo. Surftest SJ-210 Portable Surface Roughness Tester [Электронный ресурс]. – URL: <https://www.mitutoyo.com/products/surface-finish/surface-roughness/surfest-sj-210/> (дата обращения: 13.04.2026).

104. Morshed-Behbahani, K. An electrochemical study on the effect of stabilization and sensitization heat treatments on the intergranular corrosion behaviour of AISI 321H austenitic stainless steel / K. Morshed-Behbahani, P.

Najafisayar, M. Pakshir, M. Shahsavari // Corrosion Science. – 2018. – Vol. 138. – P. 28-41. – DOI: 10.1016/j.corsci.2018.03.043.

105. Nanosecond laser coloration on stainless steel surface / Y. Lu, X. Shi, M. Huttula [et al.] // Scientific Reports. – 2017. – Vol. 7, No. 1. – P. 7092. – DOI 10.1038/s41598-017-07373-8.

106. Ng, T. W. Aesthetic laser marking assessment using luminance ratios / T. W. Ng, S. C. Yeo // Optics and Lasers in Engineering. – 2001. – Vol. 35, No. 3. – P. 177-186. – DOI 10.1016/S0143-8166(01)00005-7.

107. Pandey, M. Parametric analysis on fiber laser marking characteristics for generation of square shaped marked surface on stainless steel 304 / M. Pandey, B. Doloi // Materials Today: Proceedings. – 2022. – Vol. 56. – P. 1908-1913. – DOI 10.1016/j.matpr.2021.11.169.

108. Pieretti, E. F. Influence of Laser Marks on the Electrochemical Behaviour of the ASTM F139 Stainless Steel for Biomedical Application / E. F. Pieretti, M. D. M. das Neves // International Journal of Electrochemical Science. – 2016. – Vol. 11, № 5. – P. 3532-3541. – DOI: 10.1016/s1452-3981(23)17417-7.

109. Pieretti, E. F. Localized corrosion evaluation of the ASTM F139 stainless steel marked by laser using scanning vibrating electrode technique, X-ray photoelectron spectroscopy and Mott-Schottky techniques / E. F. Pieretti, S. M. Manhábosco, L. F. P. Dick [et al.] // Electrochimica Acta. – 2014. – Vol. 124. – P. 150-155. – DOI: 10.1016/j.electacta.2013.10.137.

110. Pryakhin E. I. Application of direct laser marking of products made of different types of alloys using ultra-dense matrix nanobar-code / E. I. Pryakhin, **A. Yu. Dranova** // CIS Iron and Steel Review. – 2025. – Vol. 30. – pp. 92-98. – DOI 10.17580/cisirs.2025.02.15.

111. Ramos-Velazquez, A. The peculiarities of ablation and deposition of brass by nanosecond laser pulses at the LIBT-scheme / A. Ramos-Velazquez, J. Amiaga, V. Veiko, R. Khuznakhmetov, D. Polyakov // Optics & Laser Technology. – 2025. – Vol. 181. – P. 112006. – DOI 10.1016/j.optlastec.2024.112006.

112. Rezayat, M. Nanosecond multi-passes laser surface texturing on AISI 301LN TRIP steel / M. Rezayat, M. Moradi, A. Mateo // *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*. – 2024. – Vol. 132, № 9-10. – P. 4753-4764. – DOI 10.1007/s00170-024-13638-0.

113. Rezayat, M. Phase transformation and residual stresses after laser surface modification of metastable austenitic stainless steel / M. Rezayat, J. J. R. Rovira, A. M. García // *AIP Conference Proceedings*. – 2023. – Vol. 2848. – Art. 020005. – DOI: 10.1063/5.0145063.

114. Rhouma, A. B. Correlation between microstructure and intergranular corrosion behavior of low delta-ferrite content AISI 316L aged in the range 550-700 C / A. Ben Rhouma, T. Amadou, H. Sidhom, C. Braham // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2017. – Vol. 708. – P. 871-886. – DOI: 10.1016/j.jallcom.2017.02.273.

115. Rigaku Corporation. Ultima IV Multipurpose X-ray Diffractometer [Электронный ресурс]. – URL: <https://www.rigaku.com/products/xrd/ultima-iv> (дата обращения: 13.04.2026).

116. Samsung. Смартфон Samsung Galaxy S4 Zoom (SM-C101) [Электронный ресурс]. – URL: <https://www.samsung.com/ru/support/model/SM-C101ZKUSER/> (дата обращения: 13.04.2026).

117. Sigma phase precipitation and growth in solution annealed 321 stainless steel during thermal aging: Effects on toughness & intergranular corrosion / S. K. Bonagani, K. Chandra, K. V. Ravikanth [et al.] // *Materials Science and Engineering: A*. – 2023. – Vol. 888. – P. 145763. – DOI 10.1016/j.msea.2023.145763.

118. Statistical Modeling and Characterization of Laser Marking on AISI 301LN Stainless Steel Using Short-Pulsed Fiber Laser / M. Rezayat, M. Karamimoghadam, N. Contuzzi [et al.] // *Metals*. – 2025. – Vol. 15, No. 5. – P. 519. – DOI 10.3390/met15050519.

119. Švantner, M. Thermal effects of laser marking on microstructure and corrosion properties of stainless steel / M. Švantner, M. Kučera, E. Smazalová [et al.] // *Applied Optics*. – 2016. – Vol. 55, № 34. – P. D35-D45. – DOI: 10.1364/AO.55.000D35.

120. The influence of the processing parameters on the laser ablation of steel and brass using a nanosecond fibre laser / L. Hribar, P. Gregorčič, M. Senegačnik, M. [et al.] // *Nanomaterials*. – 2022. – Vol. 12, № 2. – Art. 232. – DOI: 10.3390/nano12020232.

121. Thermo Fisher Scientific. Phenom ProX G6 Desktop SEM [Электронный ресурс]. – URL: <https://www.thermofisher.com/order/catalog/product/13350240> (дата обращения: 13.04.2026).

122. Veiko, V. P. Availability of methods of chemical thermodynamics and kinetics for the analysis of chemical transformations on metal surfaces under pulsed laser action / V. P. Veiko, A. A. Slobodov, G. V. Odintsova // *Laser Physics*. – 2013. – Vol. 23, No. 6. – P. 066001. – DOI 10.1088/1054-660X/23/6/066001.

123. Yuan, B.-S. The effect of spot size combination mode on ablation morphology of aluminum alloy by millisecond–nanosecond combined-pulse laser / B.-S. Yuan, Y. Zhang, W. Zhang [et al.] // *Materials*. – 2018. – Vol. 11, № 8. – Art. 1419. – DOI: 10.3390/ma11081419.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Акт о внедрении результатов диссертации



newlaser.ru

ООО «Лазерный Центр»
195067, г. Санкт-Петербург, вн. тер. г. муниципальный округ Полостроев,
ул. Маршала Тухачевского, д. 22, литера А, офис 231

Тел.: (812) 326 - 7892, 240 - 5060
Тел.: (800) 555 - 5620 - звонок по России бесплатный
E-mail: info@newlaser.ru

Утверждаю

Генеральный директор
ООО «Лазерный центр»

 С.Г. Горный

Дата « 13 » мая 2026 г.



АКТ

о внедрении результатов
кандидатской диссертации

Драновой Алины Юрьевны, соискателя ученой степени по научной
специальности 2.6.17. Материаловедение

Рабочая комиссия в составе:

Председатель: руководитель отдела поддержки и технологий, к.т.н.
Васильев Олег Сергеевич;

Члены комиссии: инженер-технолог, к.ф.-м.н. Вирко Максим Викторович,
инженер-технолог, к.т.н. Жданова Елена Юрьевна,

составили настоящий акт (справку) о том, что результаты диссертации на
тему «Формирование комплексных оксидных образований на металлических
поверхностях при прямой лазерной маркировке», представленной на соискание
ученой степени кандидата технических наук по научной специальности 2.6.17.
Материаловедение, могут быть использованы в производственной деятельности
ООО «Лазерный центр» в виде рекомендаций для выбора режимов лазерной
маркировки оборудования и изделий, обеспечивающих контрастное нанесение
на поверхности металлов и сплавов.

Использование указанных результатов позволяет обеспечить надёжное
считывание кодов и снизить затраты на подбор режимов лазерной маркировки.

Оценка результатов диссертации произведена 13.05.2026.

Председатель комиссии

Руководитель отдела поддержки и технологий  Васильев О.С.

Члены комиссии:

Инженер-технолог

Инженер-технолог



Вирко М.В.

Жданова Е.Ю.

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

Свидетельство о государственной регистрации базы данных

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



СВИДЕТЕЛЬСТВО
о государственной регистрации базы данных

№ 2026622478

**База данных параметров лазерной маркировки
конструкционных цветных металлов на основе
двумерной матрицы**

Правообладатель: *Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Санкт-Петербургский горный университет
императрицы Екатерины II» (RU)*

Авторы: *Пряхин Евгений Иванович (RU), Дранова Алина
Юрьевна (RU)*

Заявка № **2026622311**
Дата поступления **18 мая 2026 г.**
Дата государственной регистрации
в Реестре баз данных **29 мая 2026 г.**



*Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности*

документ подписан электронной подписью
Сертификат 0005706a77c41310531b4b8818e7529506
Владелец **Зубов Юрий Сергеевич**
Действителен с 2017-03-25 по 20.11.2026

Ю.С. Зубов