

Министерство науки и высшего образования
Российской Федерации
федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Санкт-Петербургский горный университет»

На правах рукописи

Кончус Дарина Александровна



**УСТАНОВЛЕНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ СТРУКТУРНЫХ ИЗМЕНЕНИЙ
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НА ПОВЕРХНОСТИ
МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ ПРИ ИХ ЛАЗЕРНОЙ МАРКИРОВКЕ**

Специальность 05.16.09 – Материаловедение (машиностроение)

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук

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

Санкт-Петербург – 2021

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1 СОСТОЯНИЕ ВОПРОСА И ЗАДАЧИ ИССЛЕДОВАНИЯ	9
1.1 Применяемые способы маркировки изделий	9
1.2 Процессы, происходящие на металлической поверхности при лазерном воздействии.....	10
1.3 Исследование отпечатка лазерного импульса в зависимости от основных параметров лазерной установки	21
1.4 Зависимость оптических характеристик изображений при лазерной маркировке от состояния поверхности детали.....	24
1.5 Штриховое кодирование и лазерная маркировка	31
1.6 Основные аспекты коррозии металлов. Возможное влияние лазерной маркировки на устойчивость металла к коррозии	34
1.7 Выводы по главе 1.....	36
ГЛАВА 2 МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЯ	37
2.1 Современное оборудование и материалы.....	37
2.2 Методика нанесения матричных кодов на металлические образцы.....	40
2.3 Методика оценки оптического качества формируемых кодов.....	42
2.4 Методика оценки коррозионной стойкости поверхности образцов с матричными кодами ..	42
2.5 Методика оценки качества поверхности после лазерной обработки.....	50
2.6 Выводы по главе 2.....	51
ГЛАВА 3 ПЛАНИРОВАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТА.....	52
3.1 Определение оптимальных параметров лазерной маркировки с использованием матричных кодов на базовом материале (сталь).....	52
3.2 Выбор факторного исследования	52
3.3 Проведение эксперимента и его результат	54
3.4 Микроструктура	56
3.5 Статистическая обработка.....	64
3.6 Оптимальные параметры лазерной маркировки с использованием матричных кодов на других материалах (алюминий, титан, латунь).....	66
3.7 Выводы по главе 3.....	72
ГЛАВА 4 УСТАНОВЛЕНИЕ ВЗАИМОСВЯЗИ ПАРАМЕТРОВ ЛАЗЕРНОЙ МАРКИРОВКИ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЛИЯНИЯ КАЧЕСТВА ПОВЕРХНОСТИ С ОПТИЧЕСКИМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ	73
4.1 Определение шероховатости поверхности после маркировки.....	73
4.2 Анализ поверхности после маркировки.....	77
4.3 Определение шероховатости поверхности после маркировки.....	84
4.4 Выводы по главе 4.....	87
ГЛАВА 5 ИССЛЕДОВАНИЕ КОРРОЗИОННЫХ СВОЙСТВ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВОВ, ОБРАБОТАННЫХ СИСТЕМОЙ ПРЕЦИЗИОННОЙ ЛАЗЕРНОЙ МАРКИРОВКИ.....	89
5.1 Испытание на стойкость к межкристаллитной коррозии.....	89
5.2 Испытания на устойчивость маркировки к воздействию растворов щелочей, кислот и солевому раствору.....	90
5.3 Изучение стойкости лазерной маркировки к температурному воздействию в водной среде	96
5.4 Испытания на устойчивость маркировки воздействию растворов щелочей, кислот и ПАВ, входящих в состав сильнодействующих моющих средств.....	97
5.5 Выводы по главе 5.....	105

ГЛАВА 6 ОЦЕНКА ТЕРМИЧЕСКОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА УСТОЙЧИВОСТЬ СЧИТЫВАНИЯ ЛАЗЕРНОЙ МАРКИРОВКИ С ПОВЕРХНОСТИ КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ	106
6.1 Маркировка пластин	106
6.2 Оценка влияния термического воздействия на маркировку	108
6.3 Обработка экспериментальных данных	114
6.4 Выводы по главе 6.....	117
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	118
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	120
ПРИЛОЖЕНИЕ А Акт о внедрении результатов диссертационной работы.....	130
ПРИЛОЖЕНИЕ Б Заключение по испытаниям материала на стойкость к МКК.....	131
ПРИЛОЖЕНИЕ В Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ	132

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования. В последние годы значительно возрос объем использования лазерной маркировки во многих отраслях промышленности, поскольку ее применение позволяет информировать потенциального клиента о свойствах товаров, защищать продукцию от контрафакта, активно используется в логистике, как способ автоматизации системы учета движения и перемещения товара.

Процесс производства в машиностроительной области включает в себя систематизацию материалов и узлов деталей по определенным признакам в различные категории, поэтому маркировка должна содержать необходимую информацию. Совершенствование производственного процесса приводит к совершенствованию и способов маркировки, а также необходимости сохранения информации о деталях в течение срока их службы и режимов эксплуатации. От маркировки требуется информативность, оперативность и точность нанесения и распознавания, что позволяет сократить затраты на сам процесс, и долговечность.

Идентификация готовой продукции также важна, особенно если изделие предназначено для работы в агрессивных средах, при высоких нагрузках. То есть маркировка деталей и изделий в машиностроении, как и ее распознавание – важная часть технологического процесса производства, позволяющая снизить влияние человеческого фактора, и автоматизировать сам процесс.

Использование в качестве маркировки двумерных штрих-кодов, в частности QR-кода, способствует решению задачи по размещению важной информации об изделии на самой продукции, что позволяет автоматизировать логистику и увеличить степень защиты от подделок.

Лазерная маркировка имеет специфические особенности формирования изображения на поверхности различных материалов. Качество маркировки во многом зависит от маркируемых материалов, состояния поверхности, на которую наносятся маркеры, ее долговечность от условий эксплуатации деталей. Все это требует комплексных исследований, разработки нормативной документации для получения качественной и долговечной маркировки. В последнее время значительно возросла востребованность в лазерной маркировке. Поэтому является актуальным изучение влияния режимов лазерной маркировки на поверхность металлических изделий с установлением закономерностей изменений физико-химических свойств маркированной поверхности, влияющих на ее качество, а соответственно, и на считывание закодированной информации. Однако до настоящего времени таких всесторонних исследований не проводилось.

Степень разработанности темы исследования. Проблемами лазерного излучения и лазерной маркировки занимались многие ученые, среди которых В.И. Артюшина, А.М. Валиулин, В.П. Вейко, Р.Ф. Войтович, Э.И. Головкин, С.Г. Горный, А.Г. Григорьянц, У. Дьюли, И.Р. Емельченков, Н.В. Карлов, Н.А. Кириченко, С.Ю. Клочков, Б.С. Лукьянчук, С.М. Метев, С.П. Мурзин, Д.М. Прибытков, А.А. Соколов, И.Н. Францевич, Д.А. Ховив.

Работы этих авторов посвящены исследованиям лазерного воздействия в нанопленках различных веществ, созданию микролинз для улучшения оптики, разработке новых и улучшению существующих технических параметров лазерных комплексов, разработке специального программного обеспечения для формирования цветного изображения на поверхности изделий.

Однако недостаточно внимания уделено изучению факторов, влияющих на шероховатость маркируемой поверхности, технологических режимов самой маркировки, функционирования в коррозионной среде, температуры эксплуатации маркируемых деталей, срока службы нанесенного изображения в виде QR-кода и его считываемость. Решение этих вопросов требует проведения дополнительных теоретических и экспериментальных исследований.

Цель работы. Выявление закономерностей изменения физико-химических свойств поверхности из легированной хромоникелевой стали, алюминиевых и титановых сплавов, а также латуней после лазерного воздействия для научнообоснованного технологического решения по нанесению маркировки в виде QR-кода, внедрение которого вносит значительный вклад в развитие отрасли машиностроения страны.

Идея работы заключается в формировании посредством лазерного воздействия на поверхности маркируемой детали заданного сочетания плотности и конфигурации кратеров пятна лазерного луча необходимого размера, обеспечивающих требуемую контрастность изображения, формируемого маркировкой в отраженном свете за счет детерминированного поглощения части лучей последнего.

Задачи исследований:

Для достижения цели исследований необходимо выполнить следующие задачи:

1. Анализ и обобщение результатов теоретических и экспериментальных исследований по теме диссертационного исследования.
2. Теоретические исследования протекания физико-химических процессов на поверхности металлических изделий в результате лазерного воздействия для получения долговечной маркировки.
3. Провести экспериментальные исследования по нанесению маркировки на поверхности различных материалов при лазерном воздействии.

4. Оценить характер изменения физико-химических свойств поверхности, в зависимости от значений параметров лазерной маркировки; получить профилограммы и снимки микроструктур промаркированной поверхности. Проанализировать микрогеометрию поверхности стали после маркировки, определить контрастность и шероховатость кода и выявить зависимость между этими показателями.

5. Провести испытания образцов с маркировкой на стойкость к межкристаллитной коррозии, воздействию растворов кислот, солей и щелочей, кипящей водопроводной воды, сильнодействующих бытовых моющих и дезинфицирующих средств различной активной среды, а также оценить температурное воздействие на промаркированную поверхность.

6. Разработать рекомендации по нанесению долговечной маркировки на поверхность изделий из легированной хромоникелевой стали.

Научная новизна работы:

1. Установлена зависимость контрастности маркировки от величины мощности, скорости лазерного излучения, длительности импульса и линиатуры.

2. Выявлена логарифмическая зависимость между контрастностью и величиной показателя перепада шероховатости поверхности нанесенной маркировки, при этом контрастность маркировки повышается с увеличением величины показателя перепада шероховатости.

3. Установлено, что значение контрастности для стали 08X18H10 остается стабильным вплоть до 300 °С, сплава АМг2М вплоть до 400 °С, сплава Вт1-0 – постепенно снижаются вплоть до 500 °С, латуни Л63 остается стабильным вплоть до 600 °С.

Практическая и теоретическая значимость работы:

1. Установлена функциональная взаимосвязь между параметрами лазера и качеством маркировки: глубина оплавления и длительность воздействия приводит к изменению структуры оплавленной зоны, значений микротвердости и перепада шероховатости.

Для марки стали 08X18H10 значимыми параметрами маркировки являются скорость нанесения подложки, а также мощность лазерного излучения; сплава АМг2М – длительность и частота следования импульса лазерного излучения; сплава Вт1-0 – линиатура и скорость нанесения кода, а также частота импульсного воздействия; латуни Л63 – мощность лазерного излучения при нанесении кода.

2. Логарифмическая зависимость между контрастностью и показателем перепада шероховатости поверхности нанесенной маркировки позволяет использовать профилометр для оценки контрастности нанесенного изображения.

3. Проверено влияние лазерной маркировки на коррозионную стойкость в растворах кислот, щелочных и нейтральных сред. Выявлено, что маркированные лазером изделия из

коррозионностойкой стали не следует подвергать очистке при помощи щелочных моющих средств. При этом очагами коррозии стали области маркировки, в которых начиналось лазерное воздействие, приводящее к локальному изменению структуры. Перед внедрением изделий с лазерной маркировкой в промышленность требуется тщательный анализ среды работы данного изделия. По результатам проделанной работы можно судить о нежелательных режимах эксплуатации изделий с лазерной маркировкой (агрессивные среды в присутствии ионов хлора, кипящая вода). В дальнейшем рекомендуется уделить большее внимание оптимизации режимов маркировки, с возможным снижением начальной пиковой мощности лазера.

4. Материалы диссертационной работы приняты к внедрению в ООО «Лазерный центр», г. Санкт-Петербург. Рекомендации по применению оптимальных параметров режимов лазерной маркировки различных металлических материалов будут использоваться при маркировке и гравировке готовых изделий при декоративной лазерной обработке.

Методология и методы исследования. Проведение исследований осуществлялось в соответствии с системным подходом, математическим и имитационным моделированием процессов лазерного термического воздействия. При решении поставленных задач в работе использован комплексный подход, включающий теоретические и экспериментальные исследования, обработку и анализ результатов с использованием аналитического синтеза, метода математического анализа, а также экспериментальные исследования методом определения контрастности QR-кода и шероховатости поверхности, оценки коррозионной стойкости и показателей коррозии, определения микротвердости.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Установлено, что рациональным режимом лазерной маркировки поверхности для коррозионностойкой стали 08X18H10 является мощность излучения маркера «МиниМаркер2 - M20» равная 40 %, частота импульса – 100 кГц, длительность импульса – 200 нс. При этом частота и длительность импульса оказывают наибольшее воздействие на контрастность полученного изображения и его считываемость.

2. Выявлено, что поверхность, подвергшаяся лазерной маркировке в виде QR-кода, имеет бороздчатую структуру информационного блока с глубиной оплавления 60 мкм, высота наростов по краям такой борозды варьируется от 0,5 мкм до 16 мкм. В пределах показателя перепада шероховатости от 3,14 мкм до 8,00 мкм поверхность обладает высоким показателем контрастности, равным 81-83 % и приводящим к уверенному и быстрому считыванию QR-кода.

Степень достоверности результатов исследования обеспечена использованием стандартных методов математического и имитационного моделирования, методов классической механики, статистики для анализа экспериментальных данных, достаточной сходимостью теоретических и экспериментальных результатов.

Апробация результатов работы. Основные положения и результаты работы докладывались и получили положительную оценку на следующих семинарах и конференциях: Международная научно-практическая конференция «Современные тенденции развития естествознания и технических наук» (г. Белгород, 2018 г.); Международная научно-практическая конференция «Инновации и перспективы развития горного машиностроения и электромеханики: IPDMI-2018, 2019, 2020, 2021» (г. Санкт-Петербург, 2018-2021 гг.); XVIII Всероссийская конференция-конкурс студентов и аспирантов «Актуальные проблемы недропользования» (г. Санкт-Петербург, 2020 г.); Международный симпозиум «Нанозифика и наноматериалы» (г. Санкт-Петербург, 2019, 2020 гг.).

Личный вклад автора заключается в постановке цели, формулировке задач, разработке методик диссертационного исследования; анализе зарубежной и отечественной научной литературы по теме исследования, проведении экспериментальных исследований нанесения лазерной маркировки на изучаемую поверхность, выявления зависимости качества маркировки и считывания QR-кода от технологических параметров лазерного маркера, выявлении зависимости среды на коррозионную стойкость маркированных образцов.

Результаты диссертации в достаточной степени освещены в 16 печатных работах, в том числе в 3 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 3 статьях – в изданиях, входящих в международную базу данных и систему цитирования SCOPUS. Получено 1 свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ.

Объем и структура диссертационной работы. Диссертация состоит из оглавления, введения, шести глав с выводами по каждой из них, заключения, списка литературы, включающего 115 наименований, и 3 приложений. Материалы работы изложены на 132 страницах машинописного текста, содержат 124 рисунка и 21 таблицу.

ГЛАВА 1 СОСТОЯНИЕ ВОПРОСА И ЗАДАЧИ ИССЛЕДОВАНИЯ

1.1 Применяемые способы маркировки изделий

Важным этапом производственного процесса является промышленная маркировка готовых деталей и изделий. Такая маркировка представляет собой нанесенные на изделие идентификационные данные и различную информацию. Требования к промышленной маркировке могут отличаться в зависимости от страны производства, способа реализации продукции и типа самого продукта. Таким образом, маркировочные символы должны соответствовать требованиям нормативных актов и стандартам, регулирующим маркировку товара.

Существует много способов нанесения маркировки. Чеканка, применяемая для прямой маркировки изделий из металла, и клеймение, подходящее для прямой маркировки практически любой продукции, считаются устаревшими, но и по сей день используются. Также широко применяются и промежуточные носители маркировки, такие как этикетки, бирки, ярлыки [9].

Обычно этикетки печатают с помощью принтера, после чего их наносят на продукцию или на промежуточную упаковку. Также еще существует способ вплавления этикеток (инмолд-лейбеллинг – In Mould Labelling – IML), применяемый для маркировки пластиковой продукции. Этим методом маркируют изделия сложной геометрической формы, поскольку этикетки принимают соответствующую форму при нанесении за счет нагревания.

Однако у промежуточных носителей маркировки есть существенный недостаток – они легко могут быть заменены на другие, тем самым легализуя контрафактную продукцию. Таким образом, в производстве необходимо использовать более надежные методы маркировки [47], к таким относится прямая маркировка деталей, где информация наносится прямо на поверхность изделий.

Применяются следующие способы нанесения маркировки [37]: клеймение, электрохимический метод, различная гравировка.

Клеймение пока еще широко используется для маркировки машиностроительной продукции. На поверхности изделия с помощью прессы вытесняют (выдавливают) клеймо. Размеры оборудования будут зависеть от задач производства и материала изделий.

Для маркировки металлических изделий можно использовать электрохимический метод. Перед тем, как пропустить ток низкого напряжения через деталь, на нее устанавливают трафарет, смоченный в растворе электролита, что приводит к частичному разрушению металла на поверхности, за счет протекания электрохимических реакций, приводящих к образованию изображения идентичному тому, что на трафарете.

Современным способом маркировки промышленных изделий считается разная гравировка [86].

Для маркировки металлических изделий можно воспользоваться механической гравировкой. Гравирование происходит автоматически или вручную. Метод механической маркировки иглой (ударно-точечной гравировки и прочерчиванием) основан на механическом воздействии на маркируемую поверхность заостренной иглы из сверхтвердого сплава. В результате ударов иглы, размещенной в специальной головке, на поверхности маркируемого изделия образуются лунки небольшого диаметра, из которых формируются линии маркировки в виде канавок. В случае метода прочерчивания образуются борозды. Большой ход иглы позволяет маркировать не только плоские, но и криволинейные поверхности.

Эффективность применения таких методов маркировки заключается в высокой скорости обработки изделий, отсутствии расходных материалов при невысокой стоимости маркировочного оборудования [103].

Однако на сегодняшний день лазерная гравировка является наиболее современным способом маркировки. Данный метод подходит для нанесения информации на многие материалы, не только металлические и пластиковые, но и другие поверхности, такие как кожа, дерево. Управление таким станком осуществляется с компьютера. Оператор задает на компьютере через программное обеспечение необходимый рисунок и на рабочую площадку помещает или устанавливает деталь для гравировки.

Во многих случаях именно лазерная маркировка на поверхности промышленной продукции является наиболее подходящей в связи с привлекательностью восприятия и технологичностью (надежность и стойкость изображения, быстрота процесса маркировки и бесконтактность).

1.2 Процессы, происходящие на металлической поверхности при лазерном воздействии

Лазерное излучение, используемое для нагревания металлической поверхности изделия, дает возможность разрабатывать обширный ряд методов обработки поверхности, где можно легко регулировать структуру и свойства поверхностного слоя, например, твердость, износостойкость, шероховатость и геометрию обработанных участков и другие [61].

При лазерной маркировке поверхность обрабатывается излучением лазера с установленной длительностью импульса, который попадает в диапазон 15-30 нс. При этом выделяется на металлической поверхности изделий энергия с плотностью 1-10 Дж/см² [74].

Такая обработка поверхности позволяет воспроизвести изображение в градации оттенков от белого до черного. Также особенностью этого способа является такое взаимодействие лазерного излучения с материалом изделия, при котором абляция металла не происходит.

Лазерную маркировку можно отнести к высокопроизводительному гибкому технологическому процессу.

Первоосновная задача лазерной маркировки – под воздействием лазерного излучения изменение поверхности маркируемого материала. Метод лазерной маркировки обладает высокой гибкостью и технологичностью, так как параметрами лазерного излучения можно целенаправленно управлять в широких пределах. Вследствие локального нагрева с возможным последующим плавлением и абляцией поверхности материала наблюдается изменение ее оптических, химических или геометрических свойств [43, 69].

Когда на различные материалы, как металлические, так и не металлические, воздействуют лазерным излучением, возникает локальное нагревание, при этом возможно частичное оплавление, испарение материала с поверхности в точке воздействия (рисунок 1.1 [14]). Вследствие такого воздействия появляется след от луча, иначе говоря, отпечаток. То есть, если перемещать луч лазера по поверхности образца, будет получаться какое-то видимое изображение, представляющее собой знаки, рисунки, буквы и цифры [70].

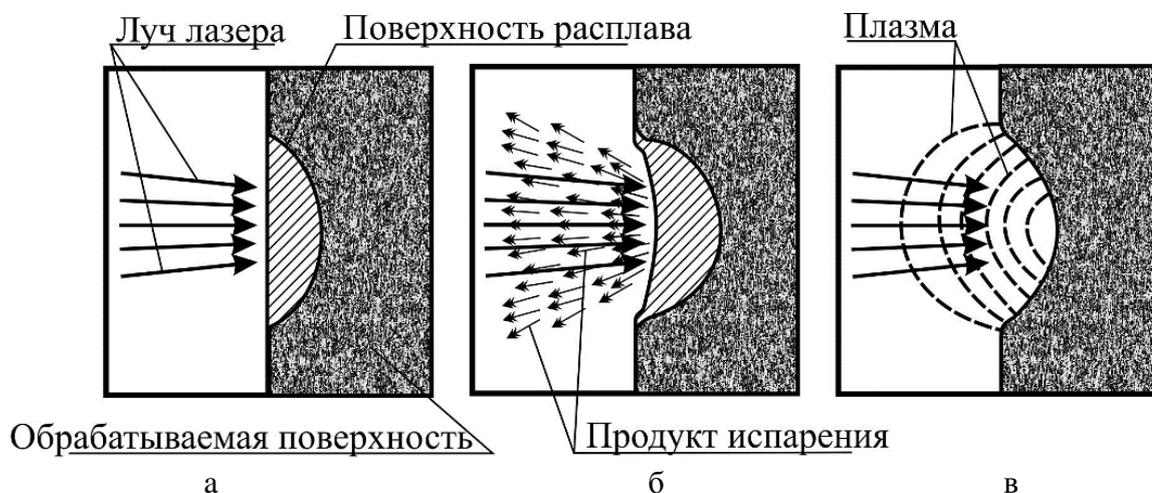


Рисунок 1.1 – Взаимодействие лазерного луча с поверхностью материала: плавление (а); интенсивное испарение (б); образование плазмы (в) [14]

В случае маркировки металлических изделий импульсным волоконным лазером происходит только оплавление и интенсивный нагрев поверхности металла с последующим окислением. Специфика лазерного окисления заключается в протекании химической реакции под действием источника тепла переменной мощности (из-за зависимости поглощающей способности от толщины оксидной пленки, ее состава, температуры мишени) в неизотермических условиях [69, 71].

Физическая модель процесса лазерной маркировки металлических материалов выглядит так. Сначала происходит поглощение лазерного излучения (рисунок 1.2 а [71]) при глубине проникновения света $\delta = 10^{-5} - 10^{-6}$ см для металлов. Затем происходит нагрев материала до температуры плавления с последующим плавлением после поглощения удельной теплоты плавления (рисунок 1.2 б).

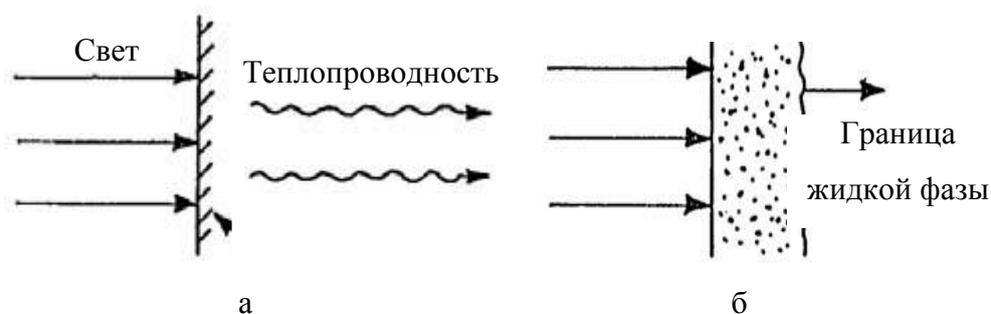


Рисунок 1.2 – Физическая модель лазерной обработки: поглощение (а), нагрев и плавление (б) [71]

При маркировке металлических материалов дальнейшего нагрева с последующим испарением и движением испаряемой поверхности вглубь материала не производится.

В ходе лазерной маркировки можно выделить следующие процессы: поверхностные химические реакции (локальное окисление металлов), термомеханические эффекты (тепловое расширение и др.), физические переходы (плавление), структурные процессы, эмиссионные процессы [17].

Лазерное излучение при воздействии на обрабатываемую поверхность частично отражается, частично проникает на глубину и поглощается [20]. В первую очередь, поглощательная способность зависит от оптических характеристик материала: коэффициента отражения R , коэффициента поглощения $A = 1 - R$ и показателя поглощения α (глубина проникновения света $\delta = 1/\alpha$). Чем больше статическая проводимость металла, тем сильнее отражается свет [49]. В целях уменьшения коэффициента отражения и увеличения коэффициента поглощения на то место, где будет маркировка, наносят так называемую подложку. При нанесении подложки происходит нагрев на меньшие температуры, глубина оплавления и длительность воздействия меньше. Таким образом, получается матовая поверхность материала. Это также обеспечивает лучшую считываемость кода со светоотражающей (блестящей) поверхности металла.

На поверхности обрабатываемых материалов, в частности металлических, при лазерном нагреве происходит химическая реакция – окисление. Окисление поверхности материала идет в несколько стадий. Первой является адсорбция кислорода на поверхности. Далее свободные электроны образующегося окисла или металла объединяются и диффундируют к межфазным

границам через слои продуктов реакции по дефектам металла. После чего протекает сама реакция с образованием нового слоя оксида [13]. Все лазерное окисление обладает одной характеристикой – протекающая реакция носит характер неизотермической. Такое окисление при максимальной температуре в данный момент времени ничем не уступает изотермическому [19].

Окалина на нержавеющей сталях в основном состоит из оксидов железа и хрома, а титан, марганец и кремний практически полностью выгорают с поверхности сложнолегированных сталей [69].

Поглощенное лазерное излучение оказывает тепловое воздействие. В связи с чем, в обрабатываемой зоне происходит изменение структуры материала, электрических, физических и оптических свойств. Как и что будет изменяться, во многом зависит от свойств материала, скорости нагрева и охлаждения, а также мощности поглощенного излучения. При кристаллизации расплава, образовавшегося при действии лазера с выделением удельной теплоты, может произойти структурирование аморфного тела или образоваться вещество с другим типом кристаллической решетки [11, 12].

Действие лазера, при котором происходит оплавление, отличается от воздействия без оплавления большими размерами зоны влияния лазерного излучения, более выраженной неоднородностью структуры поверхностного слоя, которая состоит как минимум из трех слоев. Наружный слой состоит из зоны оксида металла, за ней идет дендритная зона термического влияния материала основы.

По своим свойствам, в частности микротвердости, поверхностный слой, облученный в режиме оплавления, существенно зависит от химического состава обрабатываемого материала. Так, например, при лазерном воздействии на малоуглеродистые стали наличие расплава не вносит принципиальных особенностей в изменение свойств поверхностного слоя по сравнению с обработкой без оплавления.

Существенным недостатком лазерного воздействия в режиме оплавления является нарушение исходной шероховатости поверхности [11]. Затвердевание металла сопровождается рядом сопутствующих эффектов, приводящих к возмущению поверхности расплава металла и появлению волн жидкого металла, движущихся к краю зоны расплава. К числу возмущений следует отнести конвективные потоки в расплаве и ряд других факторов. К числу явлений, обусловленных указанными динамическими эффектами, следует отнести появление на поверхности ванны системы колец, расположенных концентрически относительно центра зоны нагрева (рисунок 1.3 [76]).



Рисунок 1.3 – Система колец на оплавленном металле при нагреве лазерным излучением [76]

1.2.1 Металл и лазерное излучение

Процесс взаимодействия света с непрозрачными средами сводится к отражению и рассеянию света поверхностью и его поглощению в очень тонком поверхностном слое. Ввиду относительно малой интенсивности обычного, некогерентного света его поглощение в поверхностном слое не приводит к каким-либо значительным наблюдаемым эффектам, поэтому основное внимание обращено на отражение и рассеяние света.

Когда идет речь о лазерном излучении, возникает качественно отличная ситуация. Лазерная маркировка металла сопровождается многообразием физико-химических процессов. С помощью лазерного луча по заданному в программе алгоритму наносится изображение на поверхность, путем лазерной модификации небольшого слоя материала. Этот процесс вызывает локальный разогрев, плавление и частичное испарение материала в области, ограниченной размерами пятна излучения [2].

Большая интенсивность лазерного излучения обуславливает большое число эффектов, связанных с поглощением излучения веществом.

1.2.2 Лазерная маркировка металлических объектов

Воздействие падающего потока лазерного излучения на металл зависит от меры отраженного, поглощенного и прошедшего излучения. Лазерная маркировка определяется количеством поглощенной энергии, так как отраженное и прошедшее излучение не отдает энергию материалу. От длины волны падающего потока излучения зависит поглощающая способность металла и мощность падающего излучения лазера.

При уменьшении длины волны наблюдается увеличение энергии лазерного излучения по формуле (1.1) [72]:

$$E = h \cdot c / \lambda, \quad (1.1)$$

где h – постоянная Планка, Дж·с; c – скорость света в вакууме, м/с; λ – длина волны, нм.

Уменьшение длины волны вызывает уменьшение отражательной способности материалов, следовательно, большее количество энергии поглощается обрабатываемым материалом [72].

При воздействии на металл импульсов лазерного излучения, длительность которых превышает 10^{-10} с, необходимо учитывать процесс распространения тепла из зоны поглощения излучения [38]. В этом случае часть световой энергии затрачивается на испарение металла, а часть – на его нагрев. Воздействие на поверхность металла периодически повторяющихся импульсов излучения может приводить к значительному разогреву облучаемой зоны и прилегающей области с образованием большого количества расплава. Для стали температура окисления $T_{ок} \sim 750$ °С, температура плавления $T_{пл} \sim 1400$ °С.

Существует три стадии процесса воздействия лазерного излучения на твердые, непрозрачные тела (например, металлы).

Световой поток лазерного излучения, направленный на поверхность обрабатываемого материала, частично отражается от нее, а частично проходит вглубь тела. Свободные электроны проводимости в приповерхностном слое практически полностью поглощают излучение, проникающее вглубь металла. Процесс поглощения падающего излучения в приповерхностном слое происходит по закону Бугера по формуле (1.2) [72]:

$$q(x) = A \cdot q_0 \cdot e^{(-\alpha \cdot x)}, \quad (1.2)$$

где $q(x)$ – плотность потока лазерного излучения, Вт/см²; A – коэффициент поглощения; q_0 – плотность лазерного потока, поглощенная поверхностью, Вт/см²; α – показатель поглощения.

Поглощение излучения приводит к росту энергии электронов. Такой рост энергии увеличивает число столкновения между электронами. При лазерном нагреве основное количество теплоты переносится вглубь металла благодаря электронной проводимости. Общей температурой описывается тепловое состояние металла, когда плотность мощности лазерного излучения в обрабатываемом месте не выше 10^9 Вт/см², при росте с течением времени интенсивности передачи энергии от свободных электронов кристаллической решетке [39].

Как уже упоминалось, физическая природа теплового процесса при лазерном воздействии идентично классическим способам теплового нагрева металла. Это является возможностью применить законы теплопроводности при распространении теплоты в металлах при воздействии лазера.

Во время прохождения импульса лазера длительностью t теплопроводность приводит к прогреванию материала на глубину d по формуле (1.3) [1]:

$$d \approx 2\sqrt{kt}, \quad (1.3)$$

где k – удельная теплопроводность облученного вещества, $\text{см}^2\text{с}^{-1}$; длительность импульса лазерного излучения, нс.

При $k = 0,13 \text{ см}^2\text{с}^{-1}$ для стали эта глубина проникновения при облучении импульсом 20 нс составляет: $d = 1 \cdot 10^{-4} \text{ см}$. При облучении импульсом 1 мс данный показатель увеличивается до $2 \cdot 10^{-2} \text{ см}$ [1]. Глубина оптического проникновения δ лазерного излучения, т.е. глубина приповерхностном слое, у металлов находится на уровне 10^{-6} - 10^{-5} см .

Для реализации порогового процесса плавления необходима температура $T > T_{\text{пл}}$ ($T_{\text{пл}}$ – температура плавления), испарение не является пороговым процессом. Наблюдается быстрый и плавный рост равновесного давления паров плавно при незначительном повышении температуры над температурой плавления, поэтому данные процессы нельзя рассматривать как отдельные стадии [40]. Если плотность поглощенной мощности лазерного пучка $q_{\text{лаз}}$, действующего на поверхность среды в течение времени τ , превысит значение критической плотности мощности плавления $q_{\text{пл}}$ то возникает жидкая ванна расплава. Граница между жидкой фазой и твердой переходит в глубину обрабатываемого лазером материала. Происходит это постепенно в связи с расплавлением и последующим нагревом. Замечено некоторое искривление поверхности расплавленной зоны из-за конвективных потоков в ванне расплава и силы поверхностного натяжения [92, 101].

Для количественного определения параметров лазерного излучения, которые необходимы для возникновения процесса плавления металлов помимо процессов таких как нагревание поверхности, поглощение излучения, распространение тепла от нагретой поверхности вглубь металла, учитывают следующие факторы:

- изменение свойств металлов в твердой и жидкой фазах. При плавлении металла теплопроводность уменьшается, а теплоемкость (удельная) остается практически неизменной;
- наличие скрытой теплоты плавления металлов (то количество тепла, необходимое для нагревания металла до температуры плавления) – скрытая теплота плавления увеличивается с уменьшением температура плавления металла;
- изменение коэффициента отражения излучения, процессы, происходящие при окислении поверхностного слоя.

В условиях практической реализации плавления всегда одновременно реализуется и сильное испарение вещества. Обычно $q_{\text{исп}} > 10^5 \text{ Вт/см}^2$ – в этом случае на условия существования жидкой ванны накладывается ещё один фактор – давление паров кипящего

материала на поверхность жидкости. Давление паров испаряющегося материала вытесняет расплав из зоны нагрева.

Увеличение мощности лазерного излучения ведет к росту температуры материала, соответственно возрастает и роль испарения в процессе разрушения [40]. Испарение является типичным механизмом лазерной абляции. Во всем диапазоне варьирования длительностей импульсного лазерного излучения (от режима модуляции добротности до режима свободной генерации), ограничиваясь не очень большой интенсивностью излучения [51], нельзя достигнуть заметной глубины испарения, она всегда меньше или равна 0,1 мм.

Достижение значительных величин толщины приповерхностной плазмы и ее оптической плотности обеспечивается при высокой плотности мощности лазерного излучения ($q > 10^8$ Вт/см²). При данной интенсивности на пути лазерного луча перед поверхностью образца возникает облако пара, изменяющее процесс воздействия лазерного луча на металл. Облако пара может эффективно поглощать излучение, экранируя поверхность металла от лазерного луча. Помимо этого, может наблюдаться процесс ионизации паров под действием излучения, вследствие чего поглощение излучения и экранирование металла будет совершаться не облаком пара, а плазмой. В плазменном облаке возможно образование оптического пробоя при плотности мощности $q > 10^{11}$ Вт/см². При лазерной маркировке, проводимой в работе, данные процессы не происходят.

На рисунке 1.4 [99] представлены диаграммы изменения удельной мощности для установок, используемых для лазерной маркировки.

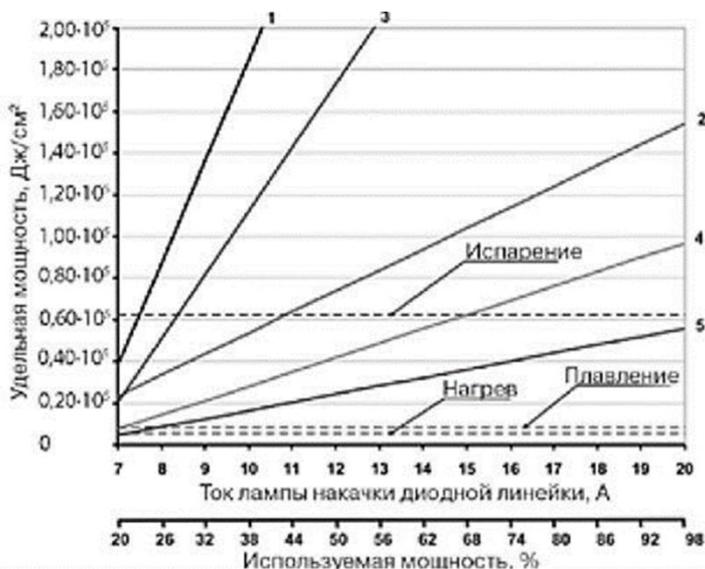


Рисунок 1.4 – Изменение удельной мощности установок: 1 – МиниМаркер М20; 2 – БетаМаркер 2010; 3 – МиниМаркер М10; 4 – ДиоМаркер Д10; 5 – Д'Марк-06 [99]

Пунктиром нанесены минимальные значения удельной мощности для выполнения операций, связанных с нагревом, плавлением и испарением железа.

Сущность лазерной маркировки не ограничивается физическими процессами. Этот процесс сопровождается активным взаимодействием поверхности образца с элементами воздушной среды.

Существует ряд параметров, качественно и количественно отличающих лазерную термохимию от общей термохимии. Качественным отличием является возможность изменять частоту монохроматического излучения, нагревающего вещество. Количественным отличием является возможность осуществить нагрев вещества в малой области пространства за очень короткие интервалы времени [50].

При лазерной маркировке наблюдается термохимическое явление – окисление поверхности под действием лазерного излучения. В результате данного процесса на поверхности появляется пленка, отражающая структурные и химические изменения поверхностного слоя. Глубина модифицированного слоя при этом не превышает глубину приповерхностного слоя.

В случае окисления специфика теплового действия лазерного излучения обусловлена наличием положительной обратной связи в процессе взаимодействия излучения с поверхностью металла и возможностью влиять на эту обратную связь, изменяя характеристики излучения (например, мощность) [50]. Так, увеличение интенсивности излучения ведет к увеличению температуры поверхности, к увеличению слоя оксида, что, в свою очередь, уменьшает коэффициент отражения, увеличивает интенсивность излучения, действующего на поверхность, и соответственно увеличивает ее температуру.

Наиболее общей особенностью лазерного окисления, независимо от длины волны используемого излучения и длительности воздействия, является неизотермичность реакции [40].

Окисление металлов является, как правило, многостадийным процессом, в котором естественно выделяются звенья: подвод окислителя (кислорода) к поверхности твердой фазы (например, лазерная маркировка проводится на воздухе) и его адсорбция на поверхности. Далее следует перенос реагентов через слой продуктов реакции, пространственно разделяющий исходные реагенты [69] – происходит связывание кислородом свободных электронов металла или образующегося оксида, диффузия и электроперенос ионов металла и кислорода по дефектам (вакансиям, междоузлиям и др.) продуктов реакции к межфазным границам. Последним звеном является собственно химическая реакция, приводящая к образованию нового слоя [40]. При этом скорость реакции окисления, понимаемая как темп образования продукта, лимитируется самым медленным этапом [69].

Если процесс лазерной обработки осуществляется на воздухе, то на поверхности нержавеющей стали, например, марки 08X18H10, наиболее вероятно протекание реакций

взаимодействия основных компонентов стали и воздуха между собой [16]. Воздействие лазерного излучения с длительностью импульсов ~ 100 нс и частотами следования $\sim 10^4$ - 10^5 Гц на стали приводит к образованию дефектных оксидов [3]. Оксид является пористым или недостаточно плотным, вследствие этого он не может предохранять лежащие под ним слои металла от дальнейшего окисления. Следовательно, лимитирующей стадией, определяющей общую скорость окисления, является чисто химическая кинетика – электронные явления, которые менее инерционны, чем диффузионные. В данном случае, согласно уравнению Аррениуса, эффективная скорость реакции существенно зависит от температуры [16].

Для большинства металлов характерно образование нескольких типов оксидов с различным стехиометрическим составом. В ряде случаев различные оксиды пространственно разделены, т.е. образуют почти неперекрывающиеся слои. Обнаружено, что пленки оксидов на сталях, образующиеся при импульсном нагреве лазерным излучением, имеют переменный по толщине состав без явно выраженных границ между оксидами различной валентности, а также металлом [16].

Авторами работы [15, 16], был сделан вывод, что «наиболее вероятным является образование соединений железа и хрома с кислородом, чем соединений с азотом, углеродом или водой. Это подтверждается и результатами энерго-дисперсионной рентгеновской спектроскопии, где из компонентов атмосферы обнаружен только кислород».

На начальном этапе воздействия, когда доступ кислорода к компонентам стали неограничен на поверхности нержавеющей стали образуется оксид Cr_2O_3 [76]. Этот результат объясняется тем, что хром имеет большее сродство с кислородом, чем железо. Также оксид содержит небольшое количество (по сравнению с Cr_2O_3) элементов: Fe, Ni, Si и Mn. Cr_2O_3 формируется в тех областях, где концентрация хрома выше, вследствие этого появляются прерывистые оксидные «островки».

При нагревании поверхности стали марки 08X18H10 до температуры 427°C в атмосфере образуется многокомпонентная пленка со следующим фазовым составом: Fe_2O_3 , CrO_2 , NiO. При температурах 427 - 727°C CrO_2 частично восстанавливается до Cr_2O_3 , фазовый состав пленки становится другим: Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , NiO. При температурах от 727 до 1477°C CrO_2 процесс ускоряется. При температурах от 1477 до 1727°C Fe_2O_3 частично восстанавливается до Fe_3O_4 , что приводит к дальнейшей трансформации фазового состава поверхностной пленки на стали: Fe_3O_4 , Cr_2O_3 , NiO [76].

При недостатке кислорода наиболее вероятно образование двойных оксидов: при температурах ниже 1227°C – это FeCr_2O_4 (с примесями Fe_2O_3 и NiO), при нагревании от 1227°C до 1727°C – Fe_2NiO_4 . Так как процентное содержание железа в стали больше, чем остальных

элементов, то его избыток связывается в простые оксиды: в интервале температур 20-1477 °С – это Fe_2O_3 , в интервале температур 1477-1727 °С – Fe_3O_4 [76].

Принято различать два типа оксидов – поглощающие и интерференционные. Для оксидов первого типа характерно практически монотонное изменение поглощения с ростом толщины оксидного слоя. Для интерференционных же оксидов поглощательная способность осциллирует с изменением толщины слоя.

При обработке металлов, находящихся в среде кислорода или на воздухе, на поверхности тела образуется оксид, изменяющий поглощательную способность. За редким исключением, окисление сопровождается уменьшением отражения света от металла в широком спектральном диапазоне. Характер изменений поглощательной способности окисленного металла определяется оптической толщиной слоя оксида $\alpha_1\lambda$. Если $\alpha_1\lambda \gg 1$, то по мере роста оксида поглощательная способность монотонно возрастает от начального значения для неокисленной поверхности до значения у массивного оксида. Слои оксидов, как следует из опытных данных, растут даже при действии весьма коротких импульсов лазерного излучения (~ 100 нс). При длительностях импульсов $\tau \sim 1$ мс толщина пленки оксида достигает 0,01-0,1 мкм [83], а воздействие непрерывного лазерного излучения приводит к образованию оксидных пленок толщиной в десятки микрометров. Чаще образуются оксиды, для которых оптическая толщина слоя оксида $\alpha_1\lambda \ll 1$, т.е. они слабо поглощают излучение. К их числу относятся FeO , Cu_2O , Al_2O_3 , TiO_2 [48]. Для них характерны осцилляции (колебания) поглощательной способности, связанные с интерференцией лазерного излучения в оксидном слое.

Таким образом, при импульсном лазерном воздействии в атмосфере на поверхности нержавеющей стали 08X18H10 образуется двухслойная оксидная структура при средних плотностях мощности излучения лазера. Причем двойной оксид FeCr_2O_4 или Fe_2NiO_4 нижнего слоя имеет значительно больший показатель ослабления (меньшую прозрачность и характерный оттенок), чем оксид железа в верхнем слое. На интегральный цвет поверхности влияют как интерференционные эффекты, так и цвет нижнего оксида. Экспериментальные данные [76, 105] подтверждают возможность образования двойного оксида FeCr_2O_4 на внутреннем слое (подложка–пленка) и образования простых оксидов железа на внешнем слое (пленка–воздух). Для стали различия в составе, влияющие на цвет оксидной пленки, определяются в основном процентным содержанием оксидов железа – FeO , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 [18]. Однако в работе [52] обнаружены также локальные участки высших оксидов легирующих элементов в поверхностных слоях.

1.3 Исследование отпечатка лазерного импульса в зависимости от основных параметров лазерной установки

На основании литературных данных [64, 100], образование определенной по толщине оксидной пленки зависит от температурно-временных характеристик.

Движущийся поверхностный источник энергии, создающий равномерное температурное поле по зоне воздействия излучения является обязательным условием для образования однородных оксидных структур. Следовательно, для получения определенных цветовых свойств структур, получаемых на поверхности материала, необходимо определить условия достижения благоприятных температурно-скоростных режимов, и в соответствии с этим, установить технологические параметры системы прецизионного лазерного маркера [69].

В ходе проведения предварительных исследований было установлено, что отпечаток воздействия луча лазера имеет вид, представленный на рисунке 1.5 [76]. Так, полученный отпечаток представляет из себя круглый след, на котором прослеживаются выраженные оплавленные участки поверхности и присутствует зона термического влияния.

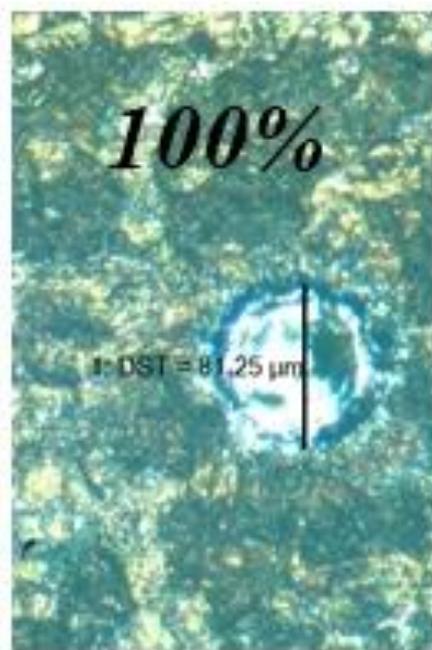


Рисунок 1.5 – Вид отпечатка лазерного импульса на техническом титане ($\times 100$) [76]

При дальнейшем исследовании были выявлены зависимости размеров отпечатка от основных параметров лазерной установки, а именно от мощности и частоты излучения (рисунки 1.6 и 1.7 [76]).

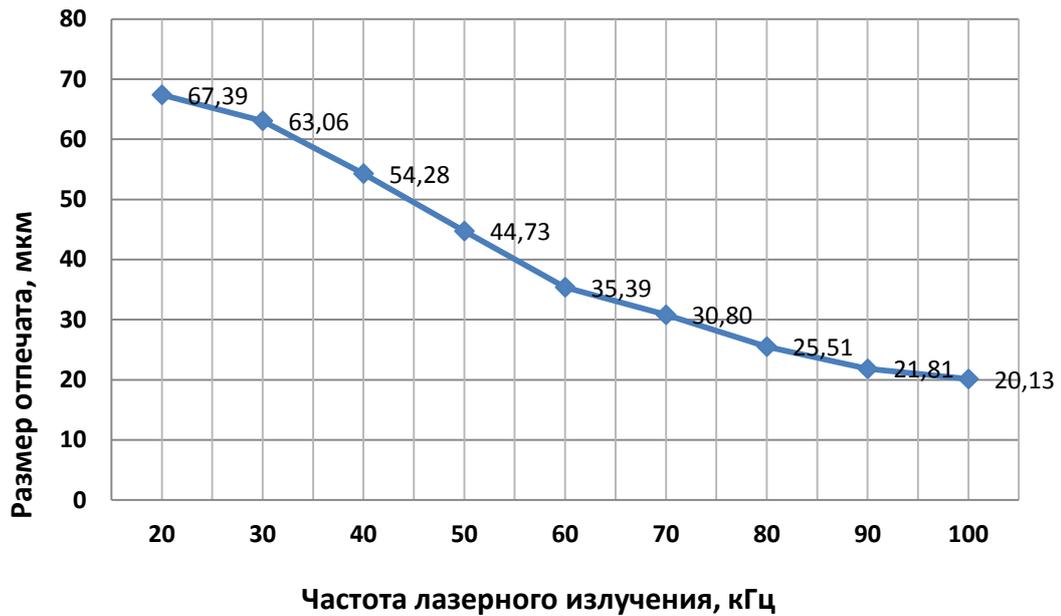


Рисунок 1.6 – График зависимости размера отпечатка от частоты [76]

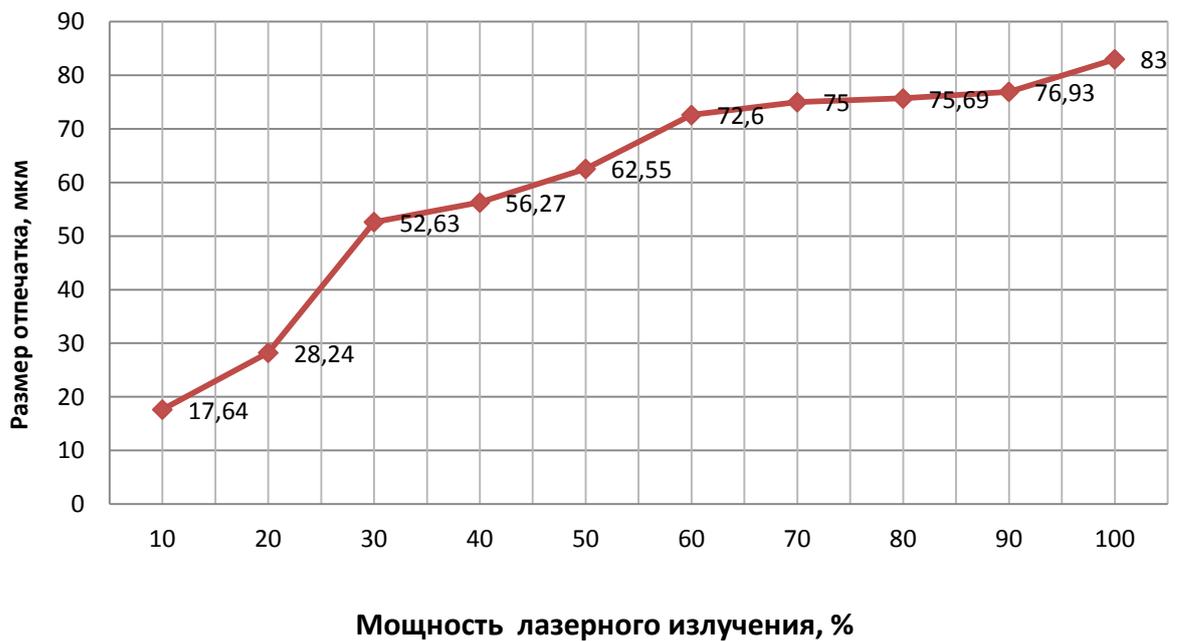


Рисунок 1.7 – График зависимости размера отпечатка от мощности [76]

На основе этих зависимостей можно сделать выводы, что при увеличении мощности лазерной установки от минимального значения к максимальному происходит увеличение размера отпечатка, однако с частотой наблюдается обратная зависимость – с увеличением частоты излучения размер отпечатка уменьшается.

Кроме того, прослеживается зависимость расстояния между центрами отпечатков от частоты излучения, при которой при увеличении частоты следования импульсов уменьшается расстояние между центрами отпечатков.

При исследовании зависимости частоты лазерного излучения на размер отпечатка была выявлена интересная особенность: с увеличением частоты происходит изменение формы отпечатка, так при частотах от 20 до 60 кГц преобладает круглая форма отпечатка, после 70 кГц отпечаток имеет форму эллипса [10].

Для получения цвета можно сделать предположение о том, что при низких частотах и при высоких мощностях будет происходить пережог поверхности, это связано с тем, что при уменьшении частоты происходит увеличение выделяемой энергии, приходящейся на один импульс, следовательно, происходит увеличение размера отпечатка, и при наложении этих отпечатков друг на друга поверхность будет окрашиваться в темные цвета.

В случае маркировки металлических изделий импульсным волоконным лазером происходит только оплавление и интенсивный нагрев поверхности металла с последующим окислением. Это приводит к появлению следа (отпечатка) на участке воздействия лазерного луча. Специфика лазерного окисления заключается в том, что химическая реакция происходит под действием теплового источника переменной мощности (из-за зависимости поглощающей способности от толщины оксидной пленки, ее состава, температуры мишени) в неизотермических условиях [69, 80, 110].

При перемещении изделия относительно импульсного лазерного излучения обеспечивается частичное перекрывание следующих друг за другом отпечатков моноимпульсов лазерного излучения. Каждая пара следующих друг за другом моноимпульсов образует область воздействия лазерного излучения на поверхности материала. Область воздействия, в которой отпечатки не перекрываются, является контрастирующей по оттенку с исходной поверхностью изделия.

Для получения равномерного оттенка создают равномерное по поверхности расположение областей воздействия перекрывающихся отпечатков, расстояние между областями должно быть не более 100 мкм, а расстояние между центрами перекрывающихся отпечатков – не более диаметра пучка лазерного излучения, равного 40 мкм. Физический смысл способа заключается в образовании под воздействием лазерного излучения тонкой оксидной пленки (около 1 мкм) на поверхности металлического изделия [80].

1.4 Зависимость оптических характеристик изображений при лазерной маркировке от состояния поверхности детали

1.4.1 Влияние шероховатости поверхности

Любая поверхность детали, имеет неровности в виде выступов и впадин. Такие неровности на поверхностях без труда видны невооруженным взглядом, в других случаях для этого понадобится специальное оборудование. При механической обработке материалов и изделий стремятся выдержать заданные размеры, а также получить поверхность с определённой степенью гладкости – шероховатостью [49]. «Шероховатость поверхности зависит от обрабатываемого материала и качества инструмента, качества оборудования и применяемых режимов обработки (скорость резания, подача, глубина резания), а также от применяемого охлаждения. Качество любой поверхности детали зависит от физико-химических свойств поверхностного слоя и шероховатости поверхности».

В соответствии с [23] «под шероховатостью понимают совокупность неровностей поверхности, измеряемую в микрометрах на определённой базовой длине».

В соответствии с ГОСТ 2789-73 регламентируются следующие положения:

- требования к шероховатости поверхности должны устанавливаться исходя из функционального назначения поверхности для обеспечения заданного качества изделий. Если в этом нет необходимости, то требования к шероховатости поверхности не устанавливаются и шероховатость этой поверхности контролироваться не должна.
- требования к шероховатости поверхности должны устанавливаться путем указания параметра шероховатости (одного или нескольких).
- при необходимости дополнительно к параметрам шероховатости поверхности устанавливаются требования к направлению неровностей поверхности, к способу или последовательности способов получения (обработки) поверхности. Для номинальных числовых значений параметров шероховатости должны устанавливаться допустимые предельные отклонения.
- требования к шероховатости поверхности не включают требований к дефектам поверхности, поэтому при контроле шероховатости поверхности влияние дефектов поверхности должно быть исключено. При необходимости требования к дефектам поверхности должны быть установлены отдельно.
- допускается устанавливать требования к шероховатости отдельных участков поверхности.
- параметры шероховатости (один или несколько) выбираются из приведенной номенклатуры:

R_a – среднеарифметическое отклонение профиля;

R_z – наибольшая высота профиля;

R_{max} – полная высота профиля;

S_m – средний шаг неровностей;

S – средний шаг местных выступов профиля.

Параметр R_a является предпочтительным [49].

Шероховатость поверхности детали должна соответствовать назначению детали. Если увеличение шероховатости снижает эксплуатационные качества детали, то необоснованное уменьшение шероховатости при обработке резко увеличивает стоимость детали, что отражается на стоимости всего изделия.

Диапазон неровностей шероховатости составляет от 200 до 0,01 мкм с шагами от нескольких миллиметров до десятых долей микрометра. Шероховатость поверхности в техническом смысле обычно ограничивают реальными поверхностями, полученными в результате обработки твердых тел, причем рассматриваемые площади составляют обычно от нескольких квадратных миллиметров до нескольких квадратных сантиметров [90].

Даже малые значения шероховатости способны повлиять на эксплуатационные свойства деталей: трение, износ, коррозионную стойкость, ударную прочность, магнитные свойства, отражение электромагнитных волн от поверхности, внешний вид, декоративные свойства и др.

Среди перечисленных выше свойств, для данной работы важным является влияние шероховатости на отражение электромагнитных волн от поверхности. Шероховатость во многом определяет отражательную способность поверхностей. Если величина неровностей поверхности велика по сравнению с длиной волны, то наблюдаются дифракционные эффекты. При неровностях поверхности, значительно меньших длины волны отражаемых колебаний, их форма не оказывает существенного влияния на наблюдаемое зеркальное отражение. Степень черноты поверхности находится в зависимости от отношения площадей номинальной и реальной поверхностей, которое, в первую очередь, определяется углами наклона и радиусами закругления неровностей. Таким образом, шероховатость поверхности оказывает влияние на способность твердых тел поглощать, отражать и излучать поток энергии [6].

В настоящее время существует большое количество современных методов контроля шероховатости поверхности деталей, наиболее распространенным из которых является контактный метод. Данный метод дает лучшее горизонтальное разрешение по сравнению с бесконтактными методами и исключает зависимость от оптических констант исследуемого материала [73]. Среди контактных методов контроля шероховатости наиболее распространены щуповые приборы: профилометры и профилографы. Отличие между ними заключается в способе вывода результатов – профилометр отражает измеренные величины на шкале/

индикаторе/дисплее, а с помощью профилографа результаты после измерения предоставляются в виде графика (профилограммы), который представляет собой кривую линию, характеризующую шероховатость и нуждающуюся в расшифровке. Профилограф-профилометр одновременно проводит запись измеренных параметров на носитель и выводит результаты с помощью дисплея.

Во время лазерного воздействия происходит изменение исходной шероховатости поверхности – воздействие лазерного излучения на металлическую поверхность сопровождается формированием волнообразного рельефа на поверхности кратера. Это объясняется возникновением различного рода неустойчивостей, связанных с тепловым воздействием, при образовании жидкой фазы на поверхности материала [64]: термокапиллярная (ТКН) и испарительно-капиллярная неустойчивости (ИКН) [79], неустойчивость Кельвина–Гельмгольца [66].

При лазерном нагреве в центре пучка температура тела максимальна и спадает к краям. Возникающее таким образом неоднородное поле температуры создает силу, направленную от более горячей области к холодным. При соответствующих внешних условиях малые тепловые и гидродинамические флуктуации формы свободной поверхности начинают неограниченно нарастать во времени, приводя к неустойчивости [66]. Таким образом, во время плавления возникает тип незатухающих поверхностных волн с законом дисперсии звукового типа (термокапиллярные волны), т.е. осуществляется формирование волнового рельефа, связанное с термокапиллярной неустойчивостью [41].

ИКН возникает в результате интерференции стоячих или бегущих капиллярных волн поверхности расплава при условии, что средняя температура поверхности слегка превышает температуру кипения [66]. При плотности мощности $q_{\text{кип}} > 10^5 \text{ Вт/см}^2$ на условия существования жидкой ванны накладывается ещё один фактор – давление паров кипящего материала на поверхность жидкости. Находящаяся в фазе с колебаниями температуры колебательная компонента давления отдачи приводит к дополнительному локальному колебательному ускорению расплава, находящемуся в фазе с локальной колебательной скоростью, и происходит резонансный рост амплитуд колебательной скорости и волнового смещения уровня расплава [66]. Давление паров испаряющегося материала вытесняет расплав из зоны нагрева, и луч лазера заглубляется в материал.

Глубина кратера растет за счет плавления и испарения, а по диаметру – за счет плавления стенок и вытеснения жидкости избыточным давлением паров и термокапиллярными волнами. На краях зоны образуется валик и другие следы застывшего расплава, что приводит к появлению специфической шероховатости поверхности.

В некоторых работах [65, 68] описано возникновение неустойчивости Кельвина-Гельмгольца («ветровая»), связано с взаимным «скользящим» движением слоев жидкости, при котором поверхность раздела между слоями является поверхностью разрыва скорости жидкости. В [68] показано, что малые возмущения (например, давление паров металла) такой системы приводят к неустойчивости. Также авторами [66, 68] было отмечено, что это не все неустойчивости, возникающие в результате лазерного воздействия, но играющие существенную роль в образовании рельефа поверхности, а также рельефа кратера, образованного лазерным воздействием на металлическую мишень.

В процессе маркировки деталей возникает волнообразный рельеф, поэтому особый интерес представляет пространственное развитие данной неустойчивости. Изучение топологии поверхности после лазерного воздействия на настоящее время наиболее распространено для кремнистого железа (рисунок 1.8 [14]). Результаты исследований данного сплава применимы для изучения процессов, происходящих в нержавеющей сталях.

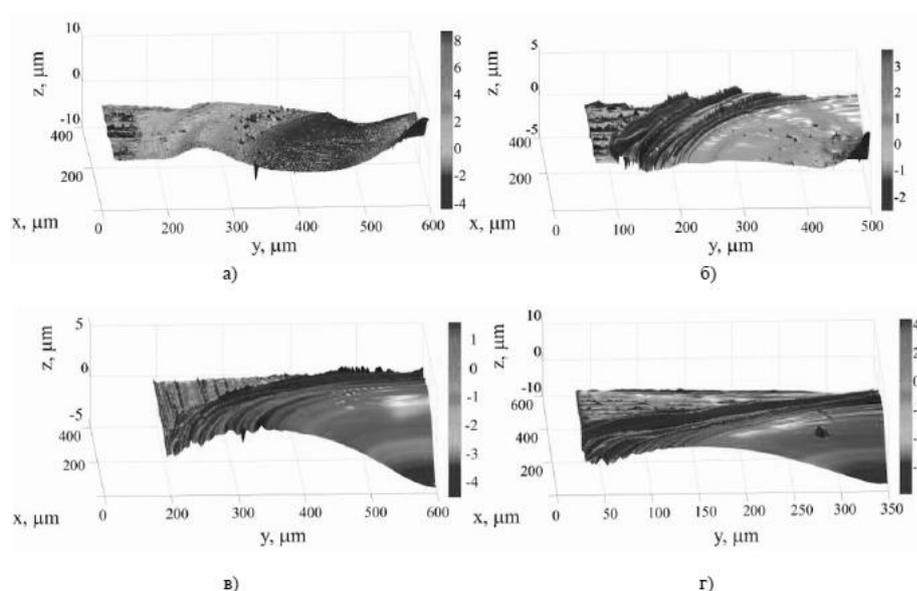


Рисунок 1.8 – Эволюция топологии кратера при изменении мощности лазерного излучения:

а) $1,07 \cdot 10^5 \text{ Вт} \cdot \text{см}^{-2}$; б) $1,16 \cdot 10^5 \text{ Вт} \cdot \text{см}^{-2}$; в) $1,53 \cdot 10^5 \text{ Вт} \cdot \text{см}^{-2}$; г) $1,7 \cdot 10^5 \text{ Вт} \cdot \text{см}^{-2}$ [14]

В работах В.П. Вейко, Г.В. Одинцовой, Ю.Ю. Карлагиной и П.М. Кузнецова, В.А. Федорова [14, 66] была выявлена критическая плотность мощности лазерного ($1,10 \cdot 10^5 \text{ Вт} \cdot \text{см}^{-2}$) излучения для формирования рельефа кратера на поверхности кремнистого железа. Формирование рельефа в кратере при облучении поверхности с плотностью мощности $2,21 \cdot 10^5 \text{ Вт} \cdot \text{см}^{-2}$ (рисунок 1.9 [66]), имеет три характерные области:

- I. область стабилизации поверхности ($\sim 0,15 \text{ мм}$);
- II. область экспоненциального роста волн ($\sim 0,05 \text{ мм}$);
- III. область нелинейного роста волн ($\sim 0,05 \text{ мм}$).

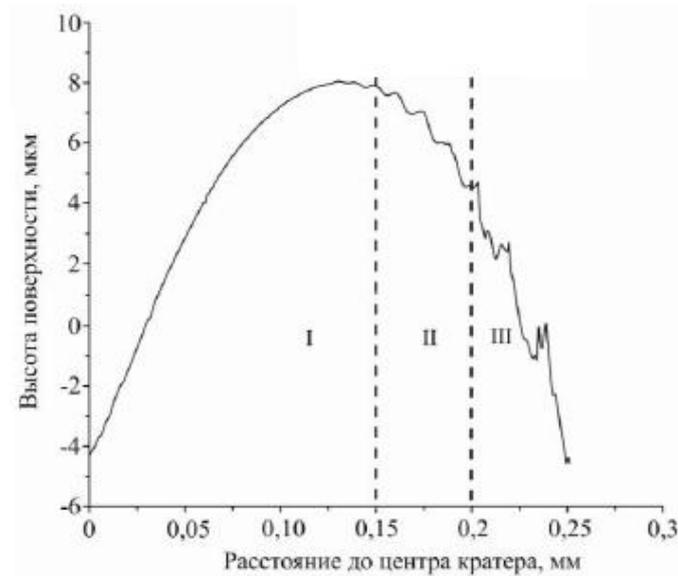


Рисунок 1.9 – Профилограмма кратера сплава Fe-Si [66]

При увеличении интенсивности лазерного излучения примерно в 2 раза происходит образование кратера, причем на его поверхности формируются системы концентрических колец с шагом $\approx 0,5 \cdot 10^{-2}$ мм (рисунок 1.10 [64]). А в центральной зоне происходит растрескивание поверхности [64].

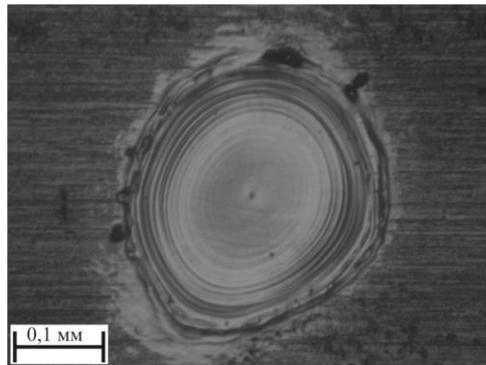


Рисунок 1.10 – Характерный вид кратера на поверхности кремнистого железа при интенсивности $\approx 3,13 \cdot 10^5$ Вт·см⁻²[64]

Несмотря на исключительно малые размеры неровностей, составляющих шероховатость, они оказывают влияние на эксплуатационные свойства деталей: трение и износ, коррозионную стойкость, ударную прочность, магнитные свойства, отражение электромагнитных волн от поверхности, внешний вид, декоративные свойства и другие.

1.4.2 Цвет поверхности

Получение цвета на металлах возможно путем их структурирования ультракороткими лазерными импульсами, однако этот способ не применяется в промышленности из-за высокой стоимости оборудования и сложности его эксплуатации [79]. Более технологичным способом получения цветов на металлах является создание оксидных пленок на их поверхности при

воздействии твердотельных и волоконных лазеров. Увеличение оксидных пленок на поверхности металлов сильно изменяет ее физико-химические свойства такие как проводимость, химическую активность, твердость, эмиссионную способность, поглощательную способность [84]. Определено, что цвет микроскопической области поверхности двухслойной оксидной пленки формируется благодаря интерференции света в верхнем слое (в тонкой прозрачной пленке) и оптическим свойствам нижнего слоя (непрозрачный оксид) [96].

Цвет поверхности облученных областей, равномерный при рассмотрении невооруженным глазом, при наблюдении под микроскопом неоднороден, интегральный цвет формируется как сумма цветов отдельных микроскопических областей поверхности, их размер должен быть меньше, чем разрешение человеческого глаза (100 мкм). Различные комбинации параметров маркировки позволяют расширить палитру возможных оттенков, оптимизировать режимы лазерного воздействия, изменить контрастность за счет варьирования структурно-фазового состава поверхности с образованием модифицированного слоя определенной толщины.

При считывании штрих-кода излучение сканирующего устройства (сканера) падает на поверхность металлического изделия. При этом необработанные участки почти полностью отражают падающее излучение, а участки, покрытые оксидным слоем, отражают лишь частично, поглощая большую часть. Отраженное излучение попадает на светочувствительную матрицу сканера, которая фиксирует световой поток отраженного излучения [20].

Отраженное излучение, которое имеет максимальную интенсивность, воспринимается сканером как белые штрихи, зоны со значительно меньшей интенсивностью отраженного излучения воспринимаются как черные штрихи. Степень поглощения излучения оксидным слоем определяется исходя из коэффициента затухания излучения в веществе по закону Бугера–Ламберта определяется по формуле (1.4) [20, 85]:

$$I(x) = I_0 \exp(-\alpha x), \quad (1.4)$$

где $I(x)$ – интенсивность лазерного излучения, проникшего в материал на глубину x (поглощенного); I_0 – интенсивность падающего на объект лазерного излучения (для простоты вклад отражения не учитывается), α – показатель поглощения (коэффициент затухания света в веществе для определенной длины волны λ , м^{-1}), x – глубина проникновения света, м.

Для расчета степени контрастности изображения преобразуем выражение (1.4) к следующему виду формулы (1.5):

$$\frac{I_0}{I} = e^{\alpha x}, \quad (1.5)$$

Таким образом, для определения степени контрастности необходимо сравнить интенсивность поглощенного светового потока с интенсивностью падающего светового потока.

Светочувствительная матрица считывающего устройства способна фиксировать разницу интенсивности отраженного излучения в e (число Эйлера) раз. Для определения контрастности сформированной оксидной структуры можно установить следующее условие: если при рассчитанной толщине окисного слоя справедливо соотношение $I_0/I > e$, то можно считать, что окисный слой, образующийся на поверхности изделия в ходе обработки лазерным излучением, обладает необходимой степенью контрастности для уверенного считывания и распознавания стандартным штрих-сканером. Если при толщине выполняется соотношение $I_0/I < e$ - такая пленка имеет недостаточную поглощательную способность и, соответственно, штрих-код может некорректно считываться или не считываться вообще. Слои, имеющие степень контрастности $I_0/I \geq e$, обеспечивают уверенное считывание штрихового кода [20, 51].

Светочувствительная матрица считывающего устройства штрих-кода способна фиксировать разницу интенсивности отраженного излучения. Уверенное считывание штрихового кода обеспечивают слои, имеющие большую степень контрастности K , рассчитанную по формуле (1.6) [51]:

$$K = \frac{K_0 - K_p}{K_0 + K_p}, \quad (1.6)$$

где K – контрастность растрового рисунка, K_0 – коэффициент отражения базовой поверхности и K_p – коэффициент отражения поверхности растра, полученного локальной модификацией базовой поверхности.

В работе Д.Н. Антонова, А.А. Бурцева и О.Я. Бутковского [2] морфологию пленок исследовали методом атомно-силовой микроскопии с использованием сканирующего зондового микроскопа Ntegra Spectra NT-MDT. В работе эксперименты по лазерной маркировке проводились с помощью лазерной установки, построенной на базе волоконного импульсного иттербиевого лазера. Основные характеристики используемого лазера: длина волны излучения 1,06 мкм, средняя мощность излучения порядка 10 Вт, энергия в одном импульсе порядка 0,5 мДж, длительность импульса 80 нс, частота модуляции варьируется от 20 до 100 кГц. В качестве образца использовалась металлическая подложка из полированной нержавеющей стали 08X18N10 толщиной порядка 1 мм. Исследования с помощью зондового микроскопа показали наличие достаточно сложной периодической структуры, были получены оксидные пленки различных толщин и визуально отличающиеся друг от друга цветом (рисунок 1.11 [69]). Наблюдается существенное отличие окисления поверхности по сравнению с окислением образца из стали той же марки после выдержки в муфельной печи на протяжении 6,5 мин при температуре 500 °С [2, 69].

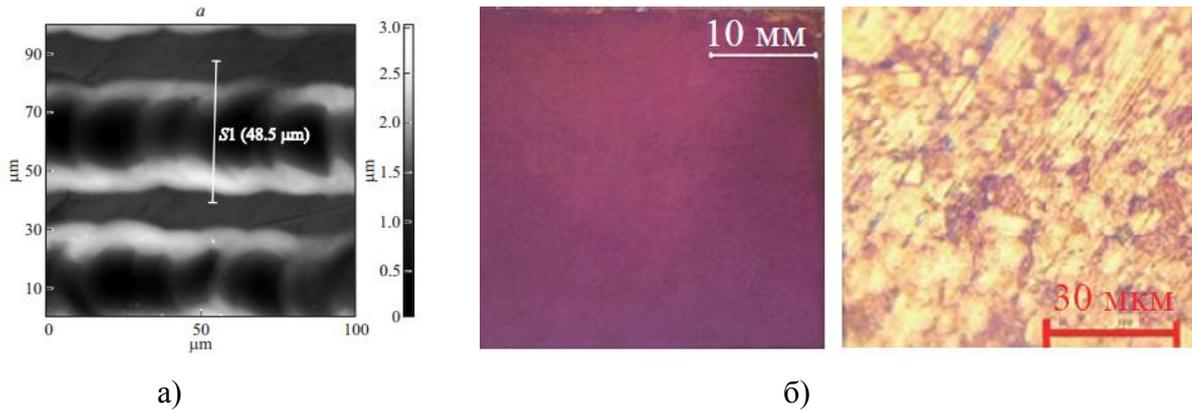


Рисунок 1.11 – Оксидные пленки: а) АСМ изображение поверхности, обработанной лазерным излучением, б) Фотография и микрофотография образца, выдержанного в муфельной печи [69]

1.5 Штриховое кодирование и лазерная маркировка

Лазерная маркировка представляет собой процесс поверхностной обработки для нанесения изображения. Преимуществом данного метода является широкая номенклатура материалов, маркируемых лазером: металлы и сплавы, керамика, пластик, полупроводники, стекло, дерево и так далее [7].

Современные лазеры, оснащенные компьютерным управлением, позволяют наносить на металл методом лазерной маркировки практически любую графическую информацию: рисунки, надписи, вензеля, логотипы [95]. Причем изображение можно наносить как в растровом, так и в векторном видах. При векторной лазерной обработке все элементы изображения и надписи создаются лазером линиями или штрихами. Современное оборудование позволяет перемещать лазерный луч со скоростью более двух метров в минуту и обеспечивать графическое разрешение на металле до 200 линий на миллиметр. Растровый вид – изображение или надпись складываются из отдельных точек разной степени плотности. Растровый вид позволяет получить практически фотографическое изображение [81, 97]. Нанесенные лазером изображения не стираются и не смываются, так как они составляют единое целое с материалом, на который нанесены. Правильный подбор режима лазера приводит к получению четкой и контрастной маркировки, устойчивой к механическим повреждениям и перепадам температур.

С разработкой лазерной маркировки появилась реальная возможность решить проблему штрихового кодирования непосредственно металлических изделий при их производстве для целей автоматизированного учета и контроля [70].

Один из видов маркировки – нанесение штрихового кода (англ. barcode), состоящего из нескольких параллельных полос разной толщины (рисунок 1.12 [21]). Основная часть состоит из светлых и темных полос, представляющих двоичные числа 0 и 1. Одинаковые штрихи сливаются воедино. Таким способом можно отобразить любые двоичные числа для различных

способов кодирования букв и цифр. Некоторые возможные варианты представлены в нормах ДИН 66236.



Рисунок 1.12 – Штриховой код: двоичная числовая последовательность выражена темными и светлыми полосами [21]

В последнее время широкое распространение для кодирования информации получил QR-код (англ. quick response – быстрый отклик) – матричный код (двумерный штрихкод), разработанный и представленный японской компанией Denso-Wave в 1994 году. В отличие от старого штрихкода, который сканируют тонким лучом, QR-код определяется датчиком или камерой смартфона как двумерное изображение. Три квадрата в углах изображения и меньшие синхронизирующие квадраты по всему коду позволяют нормализовать размер изображения и его ориентацию, а также угол, под которым датчик расположен к поверхности изображения. Точки переводятся в двоичные числа с проверкой по контрольной сумме. Помимо этого, один QR-код позволяет закодировать 7089 цифр или 4296 букв, тогда как линейный штрихкод кодирует небольшой объем информации (до 30 символов – обычно цифр).

Основное достоинство QR-кода – это лёгкое распознавание сканирующим оборудованием, что дает возможность использования в торговле, производстве, логистике. Больше не требуется специальное устройство считывания кода, для раскодирования достаточно иметь приложение в смартфоне.

Для правильного считывания кода, необходимо соблюдать некоторые требования: маркировка должна быть контрастной, т.е. обладать большим значением отношения яркостей самой светлой и самой тёмной частей изображения. Также вокруг кода должно быть создано белое поле – отступ вокруг кода важен для того, чтобы считывающее устройство могло отличить код от окружающей информации. Для выполнения данных условий в процессе лазерной маркировки металлов на его поверхность наносят матовую подложку, далее на подложку наносят код.

Для лазерной маркировки в настоящее время в основном используются следующие виды лазеров:

- Импульсные Nd:YAG-лазеры с ламповой или диодной накачкой, работающие на длине волны 1,064 мкм или кратных гармониках 532, 355 и 266 нм.

- Импульсные CO₂-лазеры, работающие на длине волны 10,6 мкм – менее всего подходят для маркировки металлов. CO₂-лазеры с высокочастотной накачкой – основные типы излучателей для маркирующих систем. Традиционной схемой CO₂-лазера с диффузионным охлаждением является водоохлаждаемая диэлектрическая трубка радиуса R, заполненная рабочей смесью газов CO₂:N₂:He, в атмосфере которых возбуждается газовый разряд, а зеркала резонатора размещаются на торцах трубки.

Лазеры имеют небольшие габариты, легко встраиваются в различные системы, удобны в управлении и обеспечивают мощность 100-200 Вт. Другие типы CO₂-лазеров (в том числе и более мощные) не применяются в маркировочных системах из-за больших габаритов и высокой стоимости [7, 9]. Ввиду таких ограничений CO₂-лазеры используются в основном для маркировки неметаллических материалов или металлов с неметаллическим покрытием (окрашенных, анодированных и проч.).

- Экцимерные лазеры, работающие в ультрафиолетовом диапазоне длин волн.
- Импульсные волоконные иттербиевые лазеры, работающие на длине волны 1,07 мкм.

Волоконные лазеры являются одним из наиболее ярких достижений современной квантовой электроники.

Совершенствование лазерной техники в 90-е гг. привели к распространению твердотельных лазеров, где ламповый источник света (оптическая накачка) заменен полупроводниковыми лазерами (диодами). Из лазеров с полупроводниковой накачкой наиболее популярными являются волоконные лазеры (Fiber Laser или Faser).

Волоконный лазер состоит из следующих основных конструктивных элементов: источника накачки (лазерные диоды), волоконного усилителя и резонатора (типа Фабри–Перо, кольцевые резонаторы, брэгговские волоконные решетки). Активный волоконный световод выполнен на основе кварцевого стекла с добавками редкоземельных элементов, таких как Nd, Yb, Er, Ho, Tm. В настоящее время для создания мощных лазеров наибольшее распространение получили волоконные световоды с иттербием Yb. Для лазерной маркировки широко используются прецизионные маркеры «МиниМаркер 2-20A4», «МиниМаркер M20» на базе волоконного иттербиевого лазера.

Оптоволоконные лазеры дают новые технологические возможности для маркировки материалов, так как позволяют получить практически не зависящее от мощности излучения высокое качество выходного пучка, определяемое свойствами волоконного световода (в волокне отсутствуют термолинзы, искажения волнового фронта, девиация луча). Помимо этого, применяя данный вид лазеров, получают лучшее разрешение изображения из-за стабильности лазерного луча.

Лазеры имеют высокие рабочие частоты и обеспечивают за счет этого более высокую производительность. Простота и надежность лазера (его резонатор может быть полностью выполнен на основе волоконных элементов, а световедущее волокно компактно свернуто в кольца и изолировано от внешней среды) исключает необходимость юстировки и постоянного обслуживания лазерной системы и в целом повышает стабильность ее работы при различных внешних условиях. Особой привлекательностью волоконного лазера является его более низкая стоимость по сравнению с другими.

С помощью модуляции добротности – метода, применяемого для получения импульсного режима работы лазера, генерируются мощные импульсы высокой частоты (до десятков кГц) при низкой средней мощности излучения (десятки ватт), обеспечивая плотность мощности излучения в зоне контакта на уровне $(1-5) \cdot 10^8$ Вт/см² и более [22]. Такие параметры обеспечивают интенсивное воздействие излучения на материал при минимальном общем его нагреве. Это позволяет применять лазеры для маркировки металлов, тугоплавких сплавов и сталей, высокотвердой керамики. Возможность управления модовым составом лазерного пучка позволяет увеличивать перечень обрабатываемых материалов и точно дозировать энергию пучка.

1.6 Основные аспекты коррозии металлов. Возможное влияние лазерной маркировки на устойчивость металла к коррозии

Если металлы и сплавы самопроизвольно разрушаются вследствие их взаимодействия с окружающей средой, то такое явление называют коррозией [29, 87].

Различают сплошную неравномерную и равномерную, местную (локальную: пятнами, язвами, точками), избирательную, предповерхностную и межкристаллитную коррозию по характеру изменения поверхности металла или сплава [99].

Образующаяся на металле поверхностная пленка определяет коррозионную стойкость этого металла в агрессивной среде. Характеризуется эта способность сплошностью получаемой пленки (одно из основных условий). Если молекулярный объем химического поверхностного соединения (оксида) (V_{MeO}) больше объема металла (V_{Me}), израсходованного на образование этого соединения, то условие сплошности – $V_{MeO}/V_{Me} > 1$. Так, например, представители щелочных и щелочноземельных металлов (калий, натрий, кальций и др.) не выполняют условие сплошности, а значит, образуют рыхлые пористые пленки.

От природы и состава сплава зависят защитные свойства поверхностных пленок. Такие металлы как кремний, хром, алюминий сильно замедляют окисление железа поскольку образуют прочные защитные оксидные пленки [93].

Сталь с аустенитной структурой является более жаростойкой при высокой температуре. Если происходит увеличение содержания феррита, то стойкость уменьшается, а степень

окисления повышается у двухфазных сталей [45, 46]. Объяснить это можно образованием пленки на двухфазных сталях с большими внутренними напряжениями, приводящими к их разрушению.

Электрохимическая коррозия протекает в водных растворах, что приводит к взаимодействию металла с заряженными частицами раствора и переход ионов металла в раствор. Самый простой случай коррозии металлов – образование растворимых продуктов или ионов металла, такой коррозионный процесс называется растворением металлов. Для чистого железа с увеличением концентрации кислого раствора увеличивается растворение металла. Иначе состоит дело со сплавами [44, 83]. Составляющие сплав металлы имеют разные скорости растворения. Также имеет место явление пассивности – состояния высокой коррозионной стойкости металлов и сплавов, находящихся в агрессивной среде, в определенной области потенциалов. Для объяснения этого явления существует огромное количество всевозможных теорий, по одной из них, например, пассивность связана с защитными пленками металла (оксидно-пленочная теория) [87, 93].

Самыми агрессивными с точки зрения коррозии являются ионы хлора. Они в меньшей степени препятствуют возникновению пассивности на железе, хrome, никеле, кобальте и нержавеющей сталях. С точки зрения теории оксидной пленки, ионы хлора проникают в оксидную пленку через поры или дефекты легче, чем другие ионы. Разрушение пассивности ионами хлора чаще происходит локально, на тех участках, где структура или толщина пассивной пленки изменены [87].

Если рассматривать нержавеющую сталь (более 12 % хрома), то окисленный слой металла состоит из оксидов железа и хрома (остальные элементы выгорают с поверхности) [21, 70, 112], по идеи, эти оксиды образуют пленки, удовлетворяющие условию сплошности. Но данный слой содержит большое количество пор. А также рельеф металла после нанесения маркировки неоднороден, что может приводить к нарушению сплошности пленки, провоцируя коррозию. Коррозионная стойкость лазерной маркировки требует отдельного изучения.

Что касается МКК (межкристаллитной коррозии), ей подвержены алюминий и его сплавы, сплавы на основе никеля и нержавеющей стали.

Причиной МКК является ускоренное растворение границ зерен металла. На практике имеет значение скорость растворения приграничных областей, когда ее величина на несколько порядков превышает скорость растворения основного металла. Для нержавеющей сталей такой эффект может быть вызван двумя факторами:

- из-за высокого нагрева происходит обеднение приграничных зон хромом;
- в таких областях возникает скопление примесей, что связано с оплавлением металла и нарушением распределения компонентов, способствующих резкому увеличению скорости

коррозии металла [44]. Теоретически, лазерная маркировка может спровоцировать образование МКК.

1.7 Выводы по главе 1

1. Волоконный лазер обладает целым рядом преимуществ: высокая стабильность параметров, большое КПД и прочее.

2. В целях уменьшения коэффициента отражения и увеличения коэффициента поглощения под непосредственно маркировку наносится «подложка». При нанесении подложки происходит нагрев на меньшие температуры, глубина оплавления и длительность воздействия меньше. Таким образом, получается матовая поверхность материала. Это также обеспечивает лучшую считываемость кода со светоотражающей (блестящей) поверхности металла.

3. Лазерное воздействие при маркировке металлических изделий заключается в изменении структуры оплавленной зоны, значений микротвердости и шероховатости.

4. Влияние лазерной маркировки на стойкость к МКК и образованию химической и электрохимической коррозии требует отдельного изучения. Работ, посвященных данной теме, найдено не было.

Задачи исследования:

1. Анализ и обобщение результатов теоретических и экспериментальных исследований по теме диссертационного исследования.

2. Теоретические исследования протекания физико-химических процессов на поверхности металлических изделий в результате лазерного воздействия для получения долговечной маркировки.

3. Провести экспериментальные исследования по нанесению маркировки на поверхности различных материалов при лазерном воздействии.

4. Оценить характер изменения физико-химических свойств поверхности, в зависимости от значений параметров лазерной маркировки; получить профилограммы и снимки микроструктур промаркированной поверхности. Проанализировать микрогеометрию поверхности стали после маркировки, определить контрастность и шероховатость кода и выявить зависимость между этими показателями.

5. Провести испытания образцов с маркировкой на стойкость к межкристаллитной коррозии, воздействию растворов кислот, солей и щелочей, кипящей водопроводной воды, сильнодействующих бытовых моющих и дезинфицирующих средств различной активной среды, а также оценить температурное воздействие на промаркированную поверхность и разработать рекомендации по нанесению долговечной маркировки.

ГЛАВА 2 МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Современное оборудование и материалы

2.1.1 Маркировочный комплекс

Российская компания ООО «Лазерный центр» занимается разработкой и производством различных лазерных комплексов, как для маркировки и гравировки, так и для более тонкой работы. На рисунке 2.1 [67] представлен комплекс, предназначенный для переноса изображения с управляющего компьютера на различные материалы, в первую очередь металлы и пластики, а также некоторые камни, резину и другие.



Рисунок 2.1 – Система прецизионной лазерной маркировки «МиниМАРКЕР 2 – М20», подключенной к ПК [67]

Использованный в данной работе комплекс состоит из управляющего компьютера; рабочего стола, имеющего кронштейн, предназначенного для крепления и перемещения сканирующей системы по вертикали; блока управления лазером и блока питания и непосредственно самой системы сканирования с определенным оптоволоконном, которое относится к части излучателя. Соединенное с расширителем луча особым образом оптоволоконно определенной длины запускает лазерное излучение, последовательно попадающее на зеркала так называемых сканаторов и выводящееся из системы благодаря фокусирующему объективу.

Сборная конструкция представлена на рисунке 2.1.

Для выполнения маркировки на системе прецизионной лазерной маркировки «МиниМаркер2 - М20» первоначально готовится рабочая программа маркировки, для чего запускается программа «Маркер» пакета «SinMark», с помощью которой производится

трансфер на маркируемую поверхность ранее созданного изображения на компьютере. Затем устанавливаются требуемые режимы маркировки изделия.

Маркируемое изделие (или изделие с соответствующей оснасткой) на рабочем столе в положение, при котором джойстик (рамка) красного визуализирующего лазера, будет отображать нужное место маркировки.

2.1.2 Оборудование для измерения микротвердости, шероховатости и металлографии

Для измерения микротвердости в работе использовался ПМТ-3М. Число микротвердости определяли по таблицам ГОСТ 9450-76 в соответствии с нагрузкой и полученной диагональю отпечатка [75].

В качестве металлографического оборудования были использованы микроскопы для контроля качества материалов фирм Leica модели DM ILM и Zeiss Axio Observer.A1m.

Микроскоп световой инвертированный Axio Observer.A1m предназначен для измерений линейных размеров микрорельефа твердотельных структур, а так же служит для исследования в отраженном и проходящем свете крупных и тяжелых деталей в металлографии.

Микроскоп оснащен внешним программным обеспечением AXIO Vision, которое представляет собой модульную систему для обработки и анализа изображений. Программное обеспечение позволяет производить захват изображения и управлять микроскопом, обрабатывать изображения и наносить аннотации, проводить анализ и документирование.

Микроскоп Leica модели DM ILM предназначен для испытательных контрольно-измерительных задач, выполнения металлографических исследований, контроля пробоподготовки и для учебных задач в области металлографии. Программное обеспечение Leica Application Suite Version 3.7.0.

Растровая электронная микроскопия исследуемых образцов проводилась на 2х микроскопах – QUANTA 200 3D и NOWA NanoSEM 450, оба микроскопа фирмы FEI [77]. Исследования проводились с использованием детектора Эвхарда-Торнли (детектора вторичных электронов) в режиме с максимальным топографическим контрастом. Режим съемки был выбран следующий: ускоряющее напряжение 30 кВ, токи пучка варьировались от 50 до 200 нА в зависимости от увеличения. Расстояние от полюсного наконечника объективной линзы до образца специально было выбрано достаточно большим не менее 15-20 мм, поскольку для исследования микроструктуры не использовалось увеличение больше $\times 10000$.

В работе использовался портативный профилометр Miyutoyo SJ-210 [82]. Прибор имеет цветной ЖК-дисплей с подсветкой. Источник питания профилометра – блок питания или аккумуляторная батарея.

Профилометр имеет соединение с ПК, что позволяет выводить результаты на монитор. Профилометр позволяет получить значения R_a , R_z и R_q , а также профилограмму.

Диапазон измерения составляет 16 мм, диапазон перемещения 17,5 мм, скорость измерения 0,25 мм/с.

Щуп представляет собой алмазный наконечник, метод измерения – дифференциальная индуктивность, диапазон измерений 360 мкм.

2.1.3 Оборудование для исследования структуры оксидных пленок

Рентгеноструктурный анализ образцов из стали 08X18H10 после лазерной маркировки проводился на рентгеновском дифрактометре XRD-7000 фирмы «Shimadzu», Япония, обладающего следующими техническими характеристиками: источник питания – 3 кВт со стабильностью $\pm 0,01\%$ и 60 кВ; рентгеновская трубка с медным анодом и импульсной мощностью 2,7 кВт; сцинтиллятор NaI; радиус сканирования гониометра 275 мм со скоростью 0,1-100°/мин (2 Θ). Различные режимы работы включают в себя калибровку, позиционирование, пошаговое сканирование, непрерывное сканирование, осцилляцию по оси Θ .

2.1.4 Оборудование для считывания

QR-коды считывали смартфоном с использованием специально установленного программного обеспечения.

В данной работе, в качестве дешифратора кода был выбран смартфон Sony Xperia Z3 компании Sony.

Основными параметрами выбора данного устройства стали его технические характеристики, а точнее камера на 20,7 МП с автофокусировкой и светочувствительностью ISO 12800 и мощный четырехъядерный процессор Qualcomm® Snapdragon™ 801 с частотой 2,5 ГГц. Данные факторы обеспечили быструю и четкую считываемость QR-кода.

В качестве программы для считывания QR-кодов был выбран Сканер QR и штрих-кодов версии 1.3.77 для устройств с операционной системой Android, обновлённая 3 июня 2021 года, от разработчиков Gamma Play Ltd.

2.1.5 Оборудование для термического воздействия

Нагрев проводился в муфельной печи ПМ-12М3. Печь используется для термической обработки материалов при лабораторных исследованиях, в диапазоне температур от 100 до

1200 °С. За счет повышенной теплопроводности муфеля тепло распространяется равномерно, разброс температур в муфеле не превышает 3 %. Контроль и регулировка температур в печи за счет терморегулятора РТ-1200.

2.1.6 Материалы для исследования

2.1.6.1 Сталь 08X18H10

В данной работе использовались холоднокатаные листы толщиной 1,5 мм из стали 08X18H10. Данная марка стали является коррозионностойкой аустенитного класса (имеет структуру устойчивого аустенита) [94]. Химический состав стали 08X18H10 представлен в соответствии с [30]. Содержание углерода не более 0,08 %; хрома – 17-19 %; никеля – 9-11 %; титана – 0,5 %; кремния – не более 0,8 %; серы – не более 0,02 %; марганца – не более 2 %; фосфора – не более 0,035 %. Шероховатость поверхности составляет $R_a=0,112$ мкм.

2.1.6.2 Другие металлические сплавы

На все листы из металлических сплавов наносилась маркировка в виде QR-кода.

Алюминиевые сплавы

Для исследования был выбран сплав АМг2М. В соответствии с ГОСТ 4784-2019 представлен химический состав сплава. Содержание алюминия 95,7-98,2 %; хрома – до 0,05 %; железа – до 0,5 %; титана – до 0,15 %; кремния – до 0,4 %; меди – до 0,15 %; марганца – 1,7-2,4 %; цинка – до 0,15 %; примесей – всего 0,15 %.

Латунные сплавы

Для исследования был выбран сплав Л63. В соответствии с ГОСТ 15527-2004 представлен химический состав сплава. Содержание меди – 62-65 %; цинка – 34,22-37,5 %; фосфора – до 0,01 %; свинца – до 0,07 %; сурьмы – до 0,005 %; висмута – до 0,002 %; примесей – всего 0,5 %.

Титановые сплавы

Для исследования был выбран сплав ВТ1-0 (удельная плотность 4,32 г/см³). В соответствии с ГОСТ 19807-91 представлен химический состав сплава. Содержание титана – 99,24-99,7 %; железа – до 0,25 %; углерода – до 0,07 %; кремния – до 0,1 %; азота – до 0,04 %; кислорода – до 0,2 %; водорода – до 0,01 %; прочих примесей – всего 0,3 %.

2.2 Методика нанесения матричных кодов на металлические образцы

В ходе проведения экспериментальных исследований [69] был установлен вид отпечатка, представленный на рисунке 2.2 [69]. Отпечаток лазерного импульса имеет овальную форму в

виде оплавленного участка поверхности образца. Вокруг отпечатка виден некоторый ореол, который может рассматриваться как зона термического влияния.

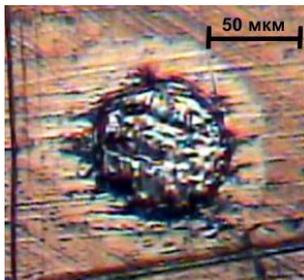


Рисунок 2.2 – Вид отпечатка лазерного импульса (сталь 08X18H10) [69]

При изменении технологических параметров лазерной установки происходит изменение геометрических характеристик отпечатков, формируемых под воздействием излучения на металлической поверхности.

Формирование изображения на металлической поверхности лазерным излучением происходит так: изображение разбивается управляющей программой на параллельные отрезки следования активного лазерного луча. При перемещении от отрезка к отрезку лазер находится в пассивном состоянии. Таким образом, одна строка по габаритным размерам изображения может содержать несколько отрезков, на которых формируется оксидная пленка.

Перед включением излучения происходит позиционирование лазерного луча в начальные координаты. Затем производится непрерывное воздействие импульсами с заданной частотой и одновременным перемещением луча до окончания отрезка. Перед сменой позиционирования в начало следующего отрезка, лазерное излучение отключается. Так постепенно заполняется обрабатываемая площадь [69].

Энергия первого импульса примерно в 1,5 раза превышает последующие импульсы, соответственно отпечаток первого импульса имеет площадь, существенно превышающую площади последующих.

Наращивание оксидной структуры с заданными свойствами в значительной мере определяется расстоянием между импульсами. Эта технологическая характеристика позволяет регулировать избыточное тепло, возникающее в результате импульсного воздействия, что в конечном итоге и определяет характеристики образующихся оксидных систем [115].

В исследованиях [69] было экспериментально установлено, что для получения цвета, отличного от цвета металла и видимого глазом, минимальный размер строки должен составлять приблизительно два отпечатка луча лазера, т.е. размер пикселя по оси x должен быть не менее $2D$, где D – диаметр отпечатка луча лазера. Разрешение в лазерном комплексе означает количество линий по вертикали, то есть линиатуру (величина lpi). Линиатура, определяющая

количество строк в 1 мм изображения вдоль оси y , вычисляется из соотношения $lpi=R/25,4$, где R – разрешение компьютерного изображения. От правильно выбранной линиатуры зависит как качество изображения, так и общее восприятие цвета. Для вывода изображения на металле лазерным комплексом пиксель изображения должен соответствовать как по оси x , так и по оси y двум диаметрам отпечатка.

Для обеспечения уверенного считывания штрих-кода необходимо создавать штрихи, которые будут контрастировать с поверхностью металла по цвету, а если это невозможно, поле штрих-кода обрабатывается режимом, обеспечивающим контрастный цвет по отношению к цвету штрих-кода [70, 109].

2.3 Методика оценки оптического качества формируемых кодов

Определение контрастности QR-кода

Для получения показателя контрастности QR-кода каждого из исследуемых образцов использовалась пробная версия программы Photoshop CC официального поставщика программы Photoshop. Версия Adobe Photoshop: 2017.1.1 20170425.r.252 2017/04/25:23:00:00 CL 1113967 (x64). Версия: 7 SP1. Цветные фотографии промаркированных образцов и нанесенным принтером кодом на белый лист бумаги были загружены в программу, далее в результате использования сочетания клавиш Shift+Ctrl+U фотографии стали черно-белыми. Инструментом «пипетка» для каждого образца были измерены показатели RGB подложки (белого поля) и показатели RGB совокупности информационных блоков. Диапазон показателей RGB варьируется от 0 (абсолютно черный) до 255 (абсолютно белый).

Полученные с помощью программы Photoshop CC 2014 показатели RGB используют для определения контрастности K по формуле (2.1):

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

где B_1 – показатель фона изображения (RGB подложки), B_2 – показатель изображения (RGB информационного блока).

2.4 Методика оценки коррозионной стойкости поверхности образцов с матричными кодами

2.4.1 Испытания на стойкость к межкристаллитной коррозии

Испытания на стойкость к межкристаллитной коррозии (МКК) проводились по методу АМУ без провоцирующего нагрева для нестабилизированной стали по ГОСТ 9.905-82 [32] (аустенитного класса).

МКК вызвана объединением границ зерен хромом в результате выпадения по границам зерен богатых хромом фаз: карбидов хрома, σ -фазы, интерметаллических включений при выдержке сталей или сплавов при температуре 500-1000 °С.

В зависимости от химического состава стали и сплава, а также назначения выбирают один из следующих методов испытаний на стойкость металла к МКК: АМУФ, АМУ, ДУ, ВУ, Б, В. В условном обозначении метода АМУ буквы обозначают: А – наименование метода, М – присутствие в растворе для испытаний металлической меди, У – ускоренные испытания.

Образцы вырезают для листа толщиной не более 10 мм (1,5 мм) из любого места в продольном направлении. Размеры образцов должны обеспечивать возможность изгиба на угол $90^{\circ} \pm 5^{\circ}$ плоского образца и осмотра поверхности изгиба на участке, ширина которого позволяет выявить межкристаллитные трещины с учетом возможного влияния кромок.

Для испытания методом АМУ для листа и сталей аустенитного класса изготавливают два образца. Таким образом, в испытании на стойкость к МКК участвовало по 2 образца для каждого режима маркировки размером 80×30 мм.

Сущность метода АМУ заключается в выдержке образцов в кипящем водном растворе сернокислой меди в присутствии металлической меди (стружки).

Испытания проводили в реактивах: серная кислота ([26], плотность 1,83 г/см³); дистиллированная вода (ГОСТ 58144-2018); сернокислая медь $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (ГОСТ 4165-78 или медный купорос ГОСТ 19347-2014); кислоту соляную ([25] плотность 1,19 г/см³); кислоту азотную ([27] плотность 1,4 г/см³); медь в виде стружки (ГОСТ 859-2014).

Для приготовления раствора для испытаний необходимо к определенному количеству воды добавить несколько грамм сернокислой меди, далее небольшими порциями добавляется серная кислота. До загрузки образцов в колбу с раствором добавляются медная стружка так, чтобы образцы между собой не контактировали, а сама стружка всесторонне соприкасалась с испытываемыми образцами.

Раствор и образцы находятся в реакционном сосуде в виде стеклянной колбы при наличии обратного холодильника. Сосуд доводится до кипения и кипятится на протяжении 8 часов, при этом не допускается нагрев холодильника.

После проведенного испытания образцы промывают водой и просушивают. Если на образцах после промывания остается слой меди, его удаляют раствором азотной кислоты при комнатной температуре.

По окончании испытаний образцы загибают на угол $90^{\circ} \pm 5^{\circ}$ по ГОСТ 14019-2003. Радиус закругления зависит от толщины образца, класса стали и вида металлопродукции, из которой изготовлены образцы. Для листа толщиной 1,5 мм из аустенитной стали радиус составляет не

более толщины образца (в данном случае он составил 1 мм). Осмотр изогнутых образцов проводят с помощью лупы при увеличении $\times 7-12$.

2.4.2 Испытания на устойчивость маркировки воздействию растворов щелочей, кислот и ПАВ, входящих в состав сильнодействующих моющих средств

Испытания на устойчивость к химическому воздействию проводились на плоских пластинах стали марки 08X18H10 по определенным правилам, которые начинаются с правильной подготовки образцов.

Размеры пластинок выбирались в соответствии с требованиями испытаний, но с тем условием, что площадь поверхности не должна быть меньше 25 см^2 . Для плоских образцов с толщиной от 1,5 мм габаритные размеры должны быть не менее $50 \times 50 \text{ мм}$.

Образцы изготавливались отрезанием на гильотинных ножницах. При этом кромки и углы образцов не имеют явных зазубрин и заусенцев. Испытания проводились в местах, без попадания солнечных лучей и различного рода вибрации.

Реактивы для испытаний подбирались в соответствии с квалификацией «чистый для анализа», если испытаниями не предусмотрено использование реактивов другой чистоты [24, 25].

Продолжительность испытаний выбирались в соответствии с требованиями, исходя из того принципа, чтобы в дальнейшем возможно было однозначно оценить коррозионное поведение металла.

Непосредственно перед началом каждого испытания образцы и посуда обезжиривались органическими растворителями. Наиболее доступным на данный момент является бензин-растворитель «Калоша», он же Нефрас С2-80/120 по ТУ 38.401-67-108-92 [79].

В качестве реактивов были выбраны 7 различных бытовых чистящих и моющих средств с различными активными средами. При этом выдержка проводилась в неразбавленных, чистых объемах данных средств. Их наименования и состав представлены в таблице 2.1.

Водородный показатель pH был определен при помощи универсальной индикаторной лакмусовой бумаги, изготовленной по ТУ 2642-054-23050963-2008.

Длительность испытаний рассчитывалась из следующего принципа. В среднем, частота использования таких средств в быту составляет 1 раз в 3-4 дня, при этом до смывания средство выдерживают на поверхности от 5 до 15 минут. Соответственно, годовое воздействие средств на поверхность $T_{\text{год}}$ будет высчитываться по следующей формуле (2.2):

$$T_{\text{год}} = \frac{N \cdot t}{4}, \quad (2.2)$$

где N – количество дней в году; t – время выдержки средства.

Таким образом:

$$T_{\text{год}} = \frac{N*t}{4} = \frac{365*15}{4} = 1368,75 \text{ мин} = 22,8 \text{ ч} \approx 24 \text{ ч.}$$

Приблизительный гарантийный срок службы подобных изделий составляет от 5 до 7 лет. Исходя из вышесказанного, было принято решение принять за время испытания 168 ч, иными словами 7 дней.

Таблица 2.1 – Наименование и состав моющих средств для испытания на коррозионную стойкость

Наименование	Состав	рН
Санокс Ультра ТУ 2383-011-00335215-96	Неионогенные ПАВ, сульфаминовая кислота, 5-15% анионные ПАВ, щавелевая кислота	3
Туалетный утенок	Вода, соляная кислота $\geq 5\%$ но $\leq 15\%$, ПАВ	0
Sarma ТУ 2383-089-75086864-2010	5-15% щавелевая кислота, НПАВ, бензалкониум хлорид	1
Химитек универсал – ПД ТУ 2381-105-46907113-2011	Анионные ПАВ, комплексообразователь, отдушка, NaCl, консервант, вода	6
Чистин сток ТУ 2389-118-70864601-2007	$\leq 5\%$ гипохлоридт натрия, АПАВ или мыло, НПАВ, $\leq 5\%$ гидроксид натрия, соль ЭДТА	10
Sanfor Белизна ТУ 2382-110-70864601-2007	$\geq 5\%$ но $\leq 15\%$ гипохлорит натрия, АПАВ или мыло	12
Sanfor Universal ТУ 2383-182-70864601-2008	$\geq 5\%$ но $\leq 15\%$ гипохлорит натрия, АПАВ и НПАВ, мыло, щелочь	11

2.4.3 Методика определения показателей коррозии

Коррозионностойкие стали подвержены двум основным видам коррозии – точечной, иными словами питтинг-коррозии и межкристаллитной коррозии.

Исследование [114], показало, что данная марка стали, после обработки лазерной системой, не склонна к межкристаллитной коррозии. Тем не менее, в некоторых случаях, а точнее в агрессивных средах с присутствием ионов хлора, данная сталь может претерпевать коррозионные изменения, такие как точечная коррозия. Стоит заметить, что ионы хлора входят в состав многих бытовых моющих и чистящих средств.

Основными показателями питтинг-коррозии являются: максимальная глубина питтинга, максимальный размер поперечника питтинга в устье и степень поражения поверхности питтингами.

Тем не менее, наиболее простым и доступным методом является метод двойной фокусировки, во время которого фиксируется положение объектива при фокусировке на

верхней поверхности образца и дне питтинга или язвы. Дальнейшая разница с поправкой на текущее увеличение микроскопа покажет глубину проникновения коррозии.

Перед выполнением измерений поверхность образцов очищались от рыхлых коррозионных окислов в соответствии с положениями ГОСТ Р 9.907-2007.

Вторым важным показателем, который также требуется определить является степень поражения поверхности, который выражается как доля поверхности занятой коррозионными поражениями в процентах [35].

2.4.4 Изучение структуры поверхности

Для исследования структуры использовались два световых инвертированных микроскопа фирм Leica модели DM ILM и Zeiss Observer.A1m.

Для определения структуры использовались увеличения в 5, 20 и 50 раз. Пример структуры одного из образцов, на переходе от подложки к изображению, представлен на рисунке 2.3.

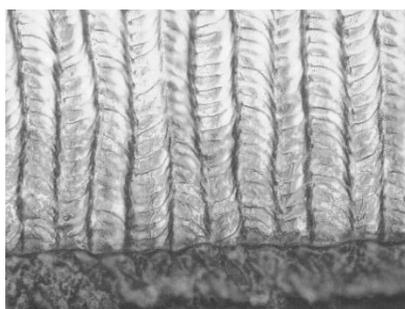
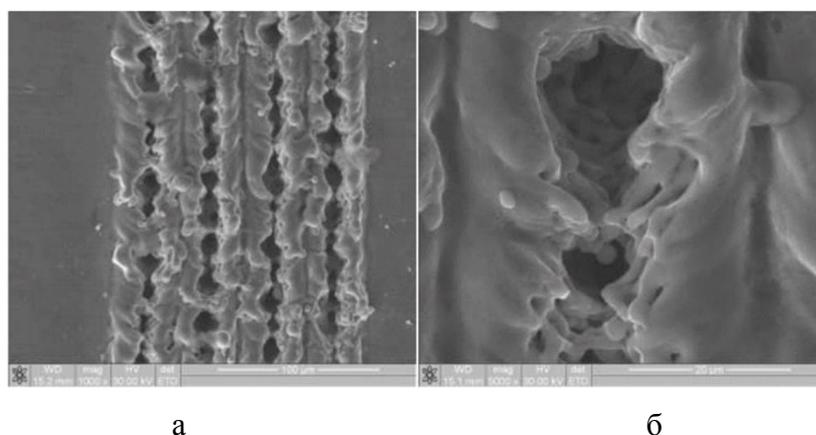


Рисунок 2.3 – Граница подложки и маркировки ($\times 50$)

Для исследования растровой электронной микроскопии исследуемых образцов использовались два микроскопа фирмы FEI – QUANTA 200 3D и NOWA NanoSEM 450. Пример структуры представлен на рисунке 2.4.



а

б

Рисунок 2.4 – Электронно-микроскопические изображения поверхности образцов из стали 08X18H10 подверженной лазерной обработке: увеличение $\times 1000$ (а); увеличение $\times 5000$ (б)

2.4.5 Изучение микроструктуры поперечного шлифа

Первым этапом изготовления шлифа является вырезка заготовок из цельного образца, при этом осуществляется она холодным механическим способом [31] – методом гильотинной резки с дальнейшей доводкой на низкооборотистом абразивном круге, при этом, во избежание чрезмерного нагрева, заготовка протачивалась короткими интервалами, с периодическим охлаждением в прохладной воде. На рисунке 2.5 представлены заготовки после гильотинной резки до доводки на камне.

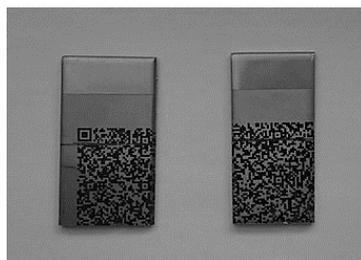


Рисунок 2.5 – Заготовки для металлографических шлифов

Следующая стадия подготовки – шлифование. Перед тем как приступить к шлифовке, заготовки помещались в специализированные фторопластовые разборные формочки и заливались эпоксидным клеем быстрого отверждения марки ЭПД – ТУ2385-024-75678843-2010 (рисунок 2.6).

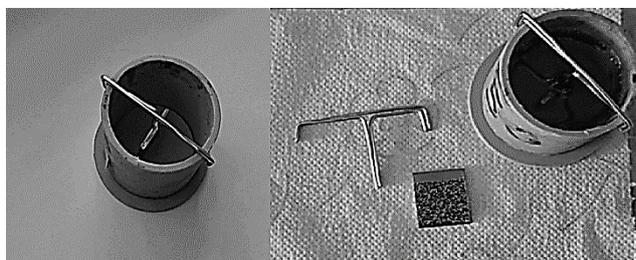


Рисунок 2.6 – Образец, помещенный в форму и залитый клеем ЭПД

Затем готовые затвердевшие образцы были подвергнуты шлифовке на шлифовально-полировальном станке Metkon Forcimat TS, оснащенном автоматической головкой для равномерного прижима образцов.

В данном приспособлении применяются круги из карбокорундовой наждачной бумаги различной фракции в следующем порядке, от грубой до наиболее тонкой: P320 (40-50 мкм), P600 (20-28 мкм), P800 (20-28 мкм), P1200 (7-14 мкм) по ISO-6344. Во избежание нагрева, во время шлифовки на головку и шлифовальный диск подается струйка холодной воды.

При смене шлифовальных кругов, образцы промывались проточной водой, протирались мягкой материей и поворачивались на 90° относительно направления вращения, для исключения царапин.

По завершении шлифования образцы снова просушивались и протирались мягким фетром.

Финишной операцией является полировка. Круг из мягкого фетра приклеивался на диск шлифовального станка, наносилась смесь тонкой пасты ГОИ №1 по ТУ 6-18-36-85 и машинного масла. Машинное масло уменьшает коэффициент трения, что снижает риск нагрева образца, также оно исключает задиры материи. Подготовленные образцы, прошедшие весь комплекс мероприятий, представлены на рисунке 2.7.



Рисунок 2.7 – Готовые металлографические шлифы

2.4.6 Испытания на устойчивость маркировки воздействию растворов щелочей, кислот и солевому раствору

Для испытаний используется 9 % раствор уксусной кислоты [33], 96 % раствор серной кислоты H_2SO_4 (ГОСТ 4204-77), 65 % раствор азотной кислоты HNO_3 (ГОСТ 4461-77), 38 % раствор соляной кислоты HCl (ГОСТ 3118-77), гидроокись натрия химически чистая $NaOH$ (ГОСТ 4328-77), хлорид натрия $NaCl$ (ГОСТ 4233-77), вода дистиллированная (ГОСТ 58144-2018).

Испытания были проведены в исходном 9 % растворе уксусной кислоты. Для соли (хлорида натрия) и гидроокиси натрия были приготовлены 10 % растворы по формуле (1) для расчета массовой доли веществ в растворе по формуле (2.3) [5]:

$$\omega = \frac{m_{в-ва}}{m_{р-ра}} \cdot 100\% = \frac{m_{в-ва}}{m_{в-ва} + m_{воды}} \cdot 100\%, \quad (2.3)$$

где $m_{в-ва}$ – масса чистого вещества (кислоты или щелочи, или соли), г; $m_{воды}$ – масса дистиллированной воды, г; $m_{р-ра}$ – масса раствора (чистого вещества и дистиллированной воды), г.

Растворы серной, азотной, соляной кислот приготовлены также 10 % концентрации по формуле (2.3).

Для примера рассчитаем требуемые веса исходных веществ для приготовления 10 % раствора серной кислоты. Необходимо получить 200 г раствора.

$$\omega = \frac{m_{\text{е-ва}}}{m_{\text{р-ра}}} = \frac{m_{\text{е-ва}}}{m_{\text{е-ва}} + m_{\text{воды}}} = \frac{m_{\text{е-ва}}}{200 \text{ г}} = 0,1.$$

Таким образом, $m_{\text{в-ва}} = 20 \text{ г}$.

$$\omega = \frac{m_{\text{е-ва}}}{m_{\text{р-ра}}} = \frac{m_{\text{е-ва}}}{m_{\text{е-ва}} + m_{\text{воды}}} = \frac{20 \text{ г}}{m_{\text{е-ва}} + m_{\text{воды}}} = 0,96.$$

Масса исходного раствора 21 г (20 г серной кислоты и 1 г воды). Для приготовления необходимого раствора требуется к 21 г 96 % серной кислоты добавить 179 г дистиллированной воды.

Требуемые массы исходных веществ приведены в таблице 2.2.

Таблица 2.2 – Массы компонентов для приготовления необходимых растворов, г

Необходимый конечный раствор	Исходные вещества, конц						
	Уксусная к-та, 9 %	NaCl, крист.	NaOH, крист.	H ₂ SO ₄ , 96 %	HNO ₃ , 65 %	HCl, 38 %	Вода (дист.)
9 % раствор уксусной кислоты	200	-	-	-	-	-	-
10 % раствор соляной кислоты	-	-	-	-	-	53	147
10 % раствор хлорида натрия	-	20	-	-	-	-	180
10 % раствор азотной кислоты	-	-	-	-	31	-	169
10 % раствор серной кислоты	-	-	-	21	-	-	179
10 % раствор гидроксида натрия	-	-	20	-	-	-	180

После приготовления растворов, в них опускали образцы. Время выдержки 100 ч. По истечению времени выдержки образцы промываются в проточной воде и подвергаются визуальному контролю.

2.4.7 Определение микротвердости

Метод микротвердости предназначен для определения твердости малых объемов материалов. В данном случае это тонкие поверхностные структурные составляющие.

При испытании на микротвердость по методу Виккерса алмазный наконечник-индентор в форме правильной четырехгранной пирамиды вдавливается в испытуемый участок образца под действием нагрузки, прилагаемой в течение определенного времени. Далее после снятия нагрузки измеряется диагональ оставшегося на поверхности образца отпечатка.

Число микротвердости рассчитывалось по формуле (2.4) [76]:

$$H = \frac{2 \cdot P \cdot \sin \frac{\alpha}{2}}{d^2} = 1,854 \frac{P}{d^2}, \quad (2.4)$$

где P – нагрузка, Н; α – угол между противоположными гранями, равный 136° ; d – диагональ отпечатка, мм.

2.4.8 Изучение стойкости лазерной маркировки к температурному воздействию в водной среде

Сталь 08X18H10 имеет устойчивый запас противостояния окислительным процессам даже при нагревании. Однако при длительном нагревании в водной среде при повышенных давлениях может окисляться (рисунок 2.8).

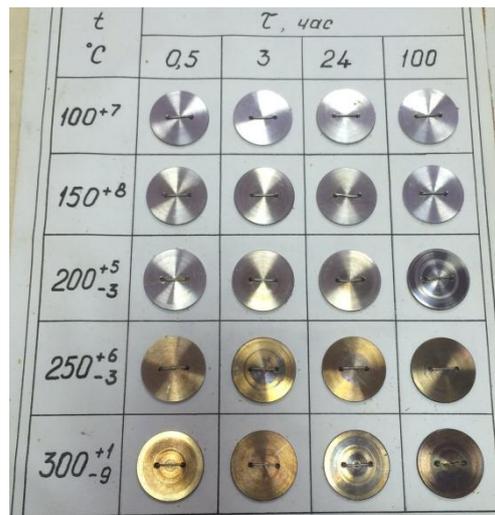


Рисунок 2.8 – Эталоны цвета окисных пленок для стали 08X18H10

Для оценки стойкости маркировки образец с нанесенной лазерной маркировкой подвергается воздействию кипящей водопроводной воды $t = 100^\circ\text{C}$ в течение 3 часов. Согласно эталонам, участки образца без нанесенной маркировки не должны поменять цвет.

2.5 Методика оценки качества поверхности после лазерной обработки

2.5.1 Определение шероховатости модифицированной поверхности

Определение шероховатости поверхности стали после лазерной маркировки было произведено профилометром Mitutoyo SurfTest SJ-210, работающим по методу непосредственного соприкосновения измерительного инструмента (чувствительного элемента прибора) с контролируемой поверхностью или с отдельными элементами неровностей [4].

В ходе работы, профилометром был определен показатель шероховатости подложки (белого поля) и информационных блоков QR-кода, нанесенного лазерной маркировкой на сталь. В качестве показателя был выбран самый распространенный из параметров шероховатости поверхности – среднее арифметическое отклонение оцениваемого профиля R_a , этот показатель определяет среднее арифметическое положительных значений ординат $Z(x)$ в пределах базовой

длины [90]. Для исследования требуется расчет показателя перепада шероховатости Δ , являющий собой разность между показателями шероховатости информационных блоков и подложки по формуле (2.5):

$$\Delta = R_{a \text{ инф. блока}} - R_{a \text{ подложки}}. \quad (2.5)$$

Диапазон измерений параметра R_a , который может быть определен профилометром – 0,04-100 мкм, скорость измерения – 0,25 мм/с. Базовая длина линии, используемой для определения шероховатости варьировалась (0,25/0,8/2,5 мм) в зависимости от анализируемого участка кода (подложка либо информационный блок). Расположение линии – поперечно проходам лазера. Также профилометром была снята профилограмма участка поверхности (длиной 2,5 мм), использованного для определения R_a . Все данные были перенесены с помощью USB-кабеля с профилометра на компьютер и отражены в инсталлированной программе Mitutoyo.

2.6 Выводы по главе 2

Решение поставленных в первой главе задач осуществляется комплексным подходом, включающим как теоретические, так и экспериментальные исследования.

Система прецизионной лазерной маркировки «МиниМАРКЕР 2 – 20А4» является современным доступным способом нанесения QR-кода на металлические образцы.

Для оценки контрастности использовались профилометр Mitutoyo SurfTest SJ-210 и программа для ПК Photoshop CS. Также с помощью данного профилометра была определена шероховатость модифицированной поверхности с учетом перепада между показателями шероховатости информационных блоков и подложки.

Микроскопы QUANTA 200 3D и NOWA NanoSEM 450 позволили получить электронно-микроскопические изображения поверхности металлических образцов. А дифрактометр XRD-7000 – провести рентгеноструктурный анализ образцов из стали 08X18H10 после лазерной маркировки.

Испытания на коррозионную стойкость в растворах кислых, щелочных и нейтральных средах было выбрано с целью разработки рекомендаций и режимов эксплуатации промаркированных изделий в отрасли машиностроения.

ГЛАВА 3 ПЛАНИРОВАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТА

3.1 Определение оптимальных параметров лазерной маркировки с использованием матричных кодов на базовом материале (сталь)

Для решения исследовательских задач необходимо выявление статистических и функциональных связей между параметрами исследования с помощью эксперимента [111, 114].

Основой эксперимента с одним значимым фактором является то, что все значения остальных факторов зафиксированы на заданных уровнях, а значение выбранного фактора изменяют на этих же уровнях [113]. Благодаря такому подходу обнаруживается зависимость прорабатываемой величины от обозначенного фактора.

В зависимости от объекта и цели исследования параметры оптимизации могут быть различными. Применение на практике знаний о планировании экспериментального процесса способствует организации работы исследователя, улучшает качество труда и его производительность, а также достоверность получаемых результатов [39].

3.2 Выбор факторного исследования

Правильный выбор математической модели для описания различных процессов является базовым условием адекватности модели и ее последующего корректного использования.

Хотя объекты исследований очень разнообразны, методы экспериментальных исследований имеют много общего:

- Выбор плана его проведения.
- Стремление сократить число рассматриваемых переменных.
- Контроль хода эксперимента.
- Попытка исключения влияния случайных внешних воздействий.

Полный факторный эксперимент имеет существенный недостаток – временной, поэтому часто полный факторный эксперимент заменяют на дробный.

В случаях, когда полный факторный эксперимент занимает очень длительный период времени, используют дробный факторный эксперимент.

Необходимо отметить, что формальное приравнивание произведения факторов фактору, не входящему в это произведение, является основополагающей идеей метода дробного факторного эксперимента.

Для того чтобы дробная реплика представляла собой ортогональный план, в качестве реплики следует брать ближайший по значению полный эксперимент. При этом число опытов должно быть не меньше числа искомых коэффициентов.

После рассмотрения и подсчета количества параметров лазерной установки, был выполнен дробный факторный эксперимент с дублированием в центре плана вида 2^{7-3} .

В качестве независимых переменных были выбраны: частота ν , кГц (X_1); скорость нанесения подложки $V_{\text{п}}$, мм/с (X_2); скорость нанесения кода $V_{\text{к}}$, мм/с (X_3); мощность P , % (X_4); линиатура подложки $lpi_{\text{п}}$, л/мм (X_5); линиатура кода $lpi_{\text{к}}$, л/мм (X_6); длительность импульса t , нс (X_7). Интервалы варьирования факторов и их значения на основном, верхнем и нижнем уровнях представлены в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Уровни факторов

Факторы	X_1 (ν)	X_2 ($V_{\text{п}}$)	X_3 ($V_{\text{к}}$)	X_4 (P)	X_5 ($lpi_{\text{п}}$)	X_6 ($lpi_{\text{к}}$)	X_7 (t)
Основной уровень (X_{i0})	80	600	10	30	75	35	100
Интервал варьирования (Δ)	20	150	5	10	15	15	75
Верхний уровень (x_i)	100	750	15	40	90	50	200
Нижний уровень (x_i)	60	450	5	20	60	20	50

Значения факторов в кодированном и натуральном масштабах связаны формулой (3.1) [38]:

$$x_i = \frac{x_i - x_{i0}}{\Delta}, \quad (3.1)$$

Полный факторный эксперимент для семи факторов 2^7 должен включать 128 опытов. Воспользовавшись $1/8$ репликой 2^{7-3} , число опытов составит 16. План 2^{7-3} с определяющим контрастом для оценки линейных эффектов факторов, которые смешаны с парным взаимодействием. План эксперимента для факторов $x_5 \equiv x_1 x_2$, $x_6 \equiv x_1 x_3$, $x_7 \equiv x_1 x_4$.

План эксперимента в кодовом масштабе и со значениями представлен в таблице 3.2.

Таблица 3.2 – План эксперимента при изучении параметров лазерной установки

№	порядок реализации	x_0	x_1	x_2	x_3	x_4	$x_5 \equiv x_1 x_2$	$x_6 \equiv x_1 x_3$	$x_7 \equiv x_1 x_4$	x_1	x_2	x_3	x_4	x_5	x_6	x_7
2	16	1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	60	750	15	40	60	20	50
3	4	1	1	-1	1	1	-1	1	1	100	450	15	40	60	50	200
4	8	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	60	450	15	40	90	20	50
5	9	1	1	1	-1	1	1	-1	1	100	750	5	40	90	20	200
6	12	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	60	750	5	40	60	50	50
7	7	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	100	450	5	40	60	20	200
8	3	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	60	450	5	40	90	50	50
9	2	1	1	1	1	-1	1	1	-1	100	750	15	20	90	50	50
10	14	1	-1	1	1	-1	-1	-1	1	60	750	15	20	60	20	200
11	1	1	1	-1	1	-1	-1	1	-1	100	450	15	20	60	50	50
12	5	1	-1	-1	1	-1	1	-1	1	60	450	15	20	90	20	200

Продолжение таблицы 3.2

13	11	1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	100	750	5	20	90	20	50
14	15	1	-1	1	-1	-1	-1	1	1	60	750	5	20	60	50	200
15	10	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	100	450	5	20	60	20	50
16	13	1	-1	-1	-1	-1	1	1	1	60	450	5	20	90	50	200
a	17	0	0	0	0	0	0	0	0	80	600	10	30	75	35	100
b	18															
c	19															
d	20															
e	21															

3.3 Проведение эксперимента и его результат

«Изучение материаловедения позволяет осуществить рациональный выбор материалов для конкретного применения. Наука о металлах все ближе подходит к тому состоянию, когда можно будет с использованием компьютеров прогнозировать и рассчитывать с достаточной точностью свойства новых уникальных сталей и сплавов» [89]. Именно эта информация была закодирована в наносимый QR- код.

Был проведен 21 опыт нанесения кода на сталь по информации из таблицы 3.2 параметры маркировки менялись вручную для каждого исследования.

На рисунках 3.1 и 3.2 [60] представлены полученные образцы.

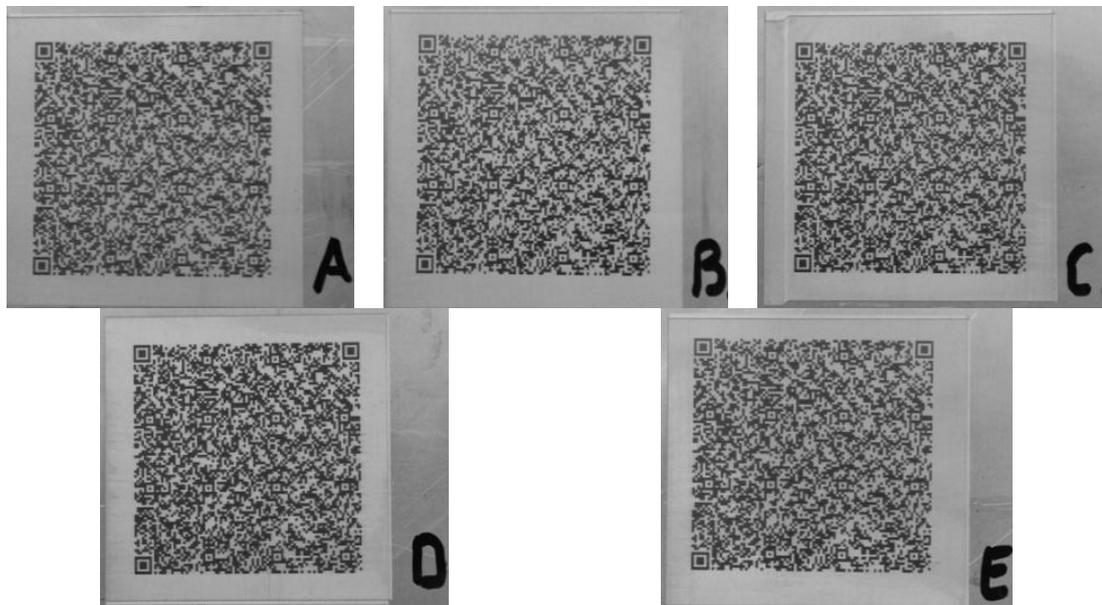


Рисунок 3.1 – Образцы с кодом (центра плана)

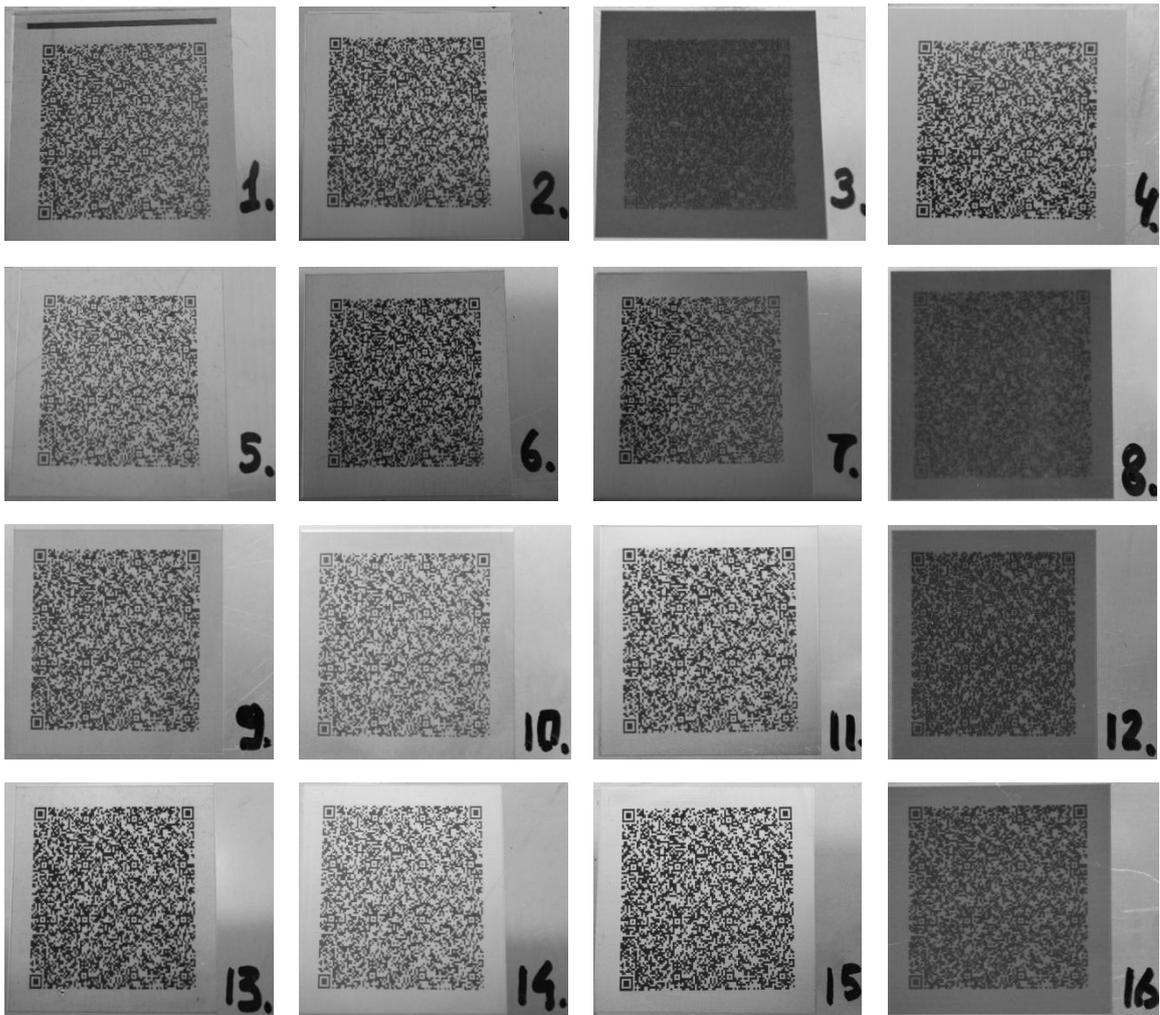


Рисунок 3.2 – Образцы с кодом (плана эксперимента) [60]

Программой Photoshop CC оценивались цветовые показатели полученных образцов (кода и подложки) поскольку функцией отклика стал показатель контрастности изображения. Функцией отклика во всех дальнейших исследованиях на других материалах будет показатель контрастности.

Для удобства измерения контрастности нанесенной маркировки, полученные изображения были переведены в черно-белую гамму.

Измерение контрастности производилось по показателям аддитивной цветовой модели RGB (red, green, blue). С помощью данной модели происходит кодирование цвета для цветовоспроизведения в диапазоне измерений от 0 (абсолютно черный) до 255 (абсолютно белый).

В таблице 3.3 представлен анализ полученной контрастности изображения всех образцов, который демонстрирует проведенный анализ по всем образцам. В качестве сравнения контраста был взят нанесенный лазерным принтером (плотность печати 1200 dpi) на бумагу QR-код. Расчет функции отклика был проведен по формуле 2.1, где B_1 – RGB подложки, B_2 – RGB кода.

Таблица 3.3 – Контрастность образцов

Номер образца	Контраст	RGB кода	RGB подложки
1	0,63	53	144
2	0,71	47	160
3	0,32	59	87
4	0,83	23	138
5	0,68	54	169
6	0,81	26	138
7	0,77	31	135
8	0,43	43	75
9	0,68	52	164
10	0,63	71	194
11	0,75	53	211
12	0,57	40	94
13	0,79	40	188
14	0,64	76	211
15	0,82	39	211
16	0,52	50	105
a	0,75	37	150
b	0,78	34	152
c	0,75	40	161
d	0,74	48	186
e	0,76	44	184
Бумага ($\rho = 80 \text{ г/м}^2$)	0,83	34	197

3.4 Микроструктура

Посредством использования микроскопов фирм Leica модели DM ILM и Zeiss Axio Observer.A1m были сделаны следующие снимки микроструктур в областях границы сталь–подложка (увеличение в 50 раз), подложка–код (увеличение в 50 раз и 200 раз).

После просмотра всех микроструктур можно разделить все образцы на 4 группы:

1. образцы, у которых нет границы маркировка–подложка;
2. образцы со значением линиатуры нанесения маркировки равной 50 л/мм;
3. образцы со значением линиатуры нанесения маркировки равной 20 л/мм;
4. образцы с нанесенной маркировкой по параметрам центра плана.

Исходя из рисунка 3.2. и таблицы 3.3 можно заметить, что контраст нанесенной маркировки минимальный у образцов с номерами 3 и 8. У этих образцов при металлографическом исследовании поверхности не была выявлена область границы подложка–код. Именно поэтому для образцов 3 и 8 представлены фотографии только первой области (рисунок 3.5). Считываемость у данных образцов отсутствует.

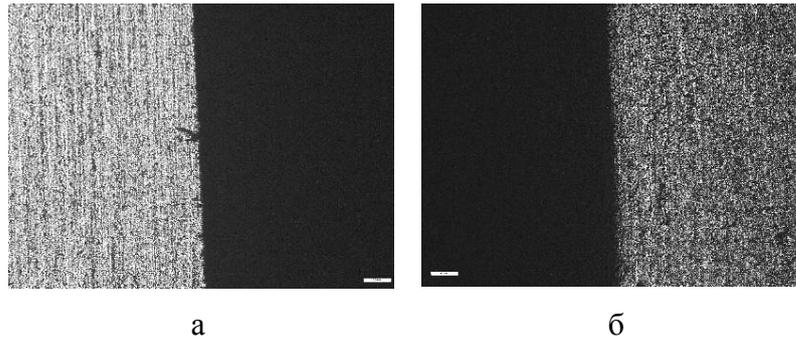


Рисунок 3.5 – Область 1 – граница сталь-подложка увеличение $\times 5$: образец 3 (а); образец 8(б)

К группе под номером 2 можно отнести образцы с номерами: 1, 2, 4, 6, 12, 13 и 15, представленных на рисунках 3.6-3.12 [61]. У данных образцов можно наблюдать незначительное наложение линий маркировки. Это свидетельствует о неправильном подборе линиатуры нанесения кода. Однако у образцов 1, 2 и 15 ровные и четкие линии нанесения подложки.

Несмотря на то, что идет наложение соседних проходов лазера, наилучшим контрастом исходя из таблицы 3.5 обладают образцы этой группы, а именно 4, 6 и 15. QR-код с образцов под номерами 2, 4, 6, 13, 15 считывается без задержки. У образца под номер 12 считываемость отсутствует.

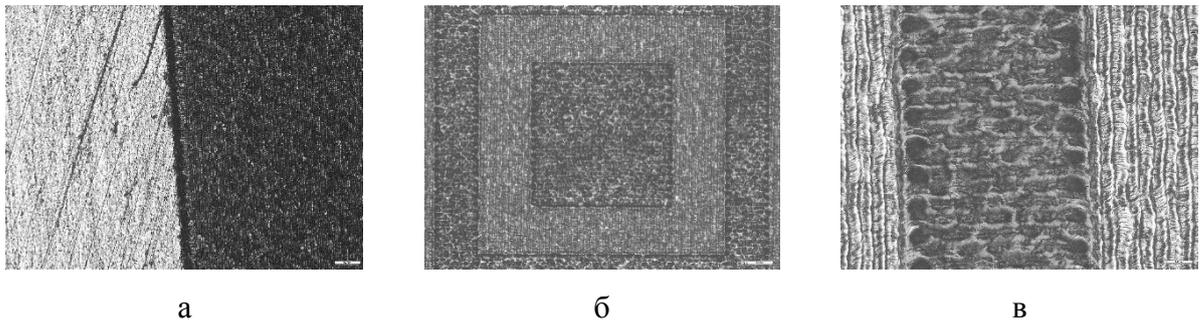


Рисунок 3.6 – Микроструктура стали после нанесения маркировки (образец 1): граница сталь-подложка увеличение $\times 5$ (а); подложка-код увеличение $\times 5$ (б); подложка-код увеличение $\times 20$ (в)

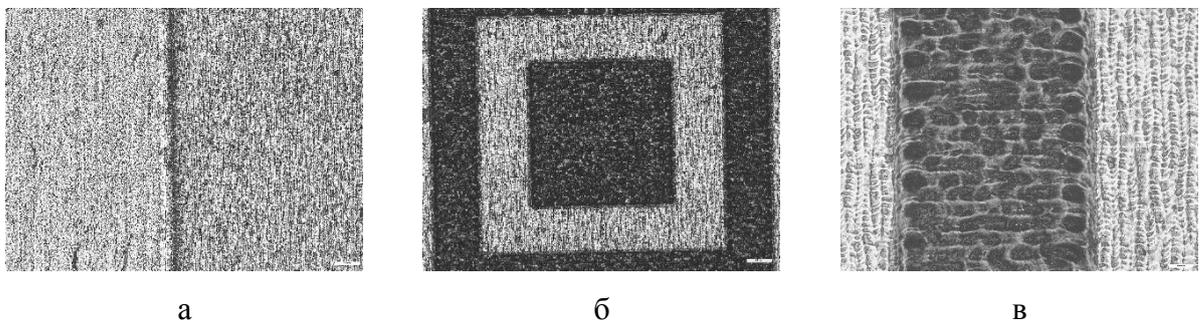


Рисунок 3.7 – Микроструктура стали после нанесения маркировки (образец 2): граница сталь-подложка увеличение $\times 5$ (а); подложка-код увеличение $\times 5$ (б); подложка-код увеличение $\times 20$ (в)

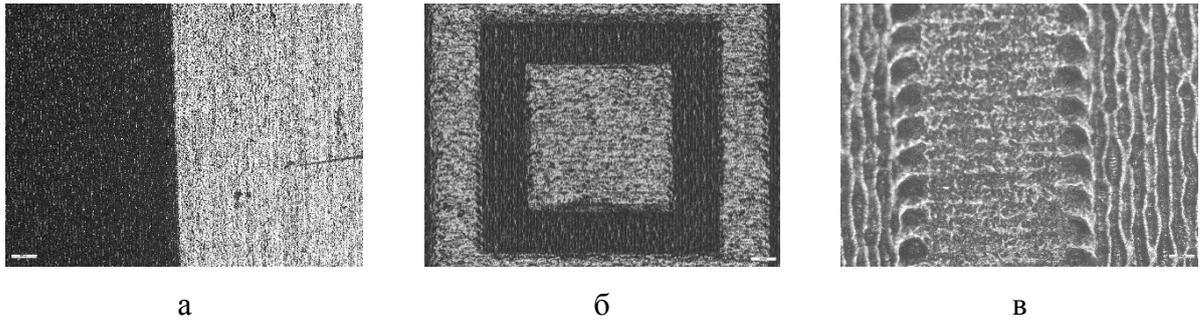


Рисунок 3.8 – Микроструктура стали после нанесения маркировки (образец 4):
 граница сталь-подложка увеличение $\times 5$ (а); подложка-код увеличение $\times 5$ (б);
 подложка-код увеличение $\times 20$ (в) [61]

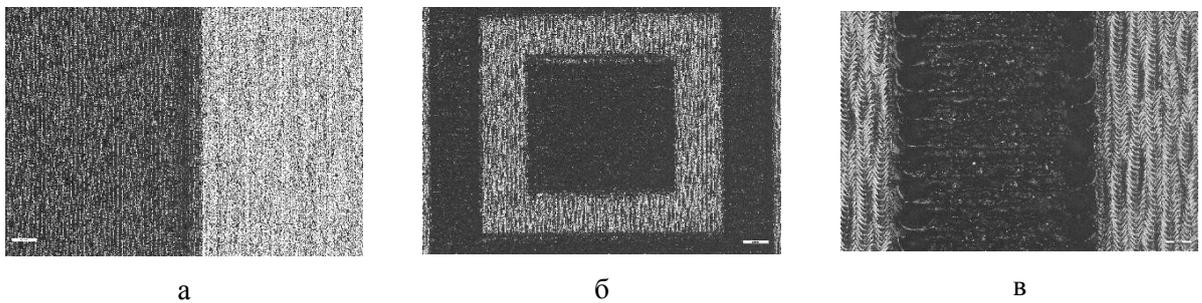


Рисунок 3.9 – Микроструктура стали после нанесения маркировки (образец 6):
 граница сталь-подложка увеличение $\times 5$ (а); подложка-код увеличение $\times 5$ (б);
 подложка-код увеличение $\times 20$ (в)

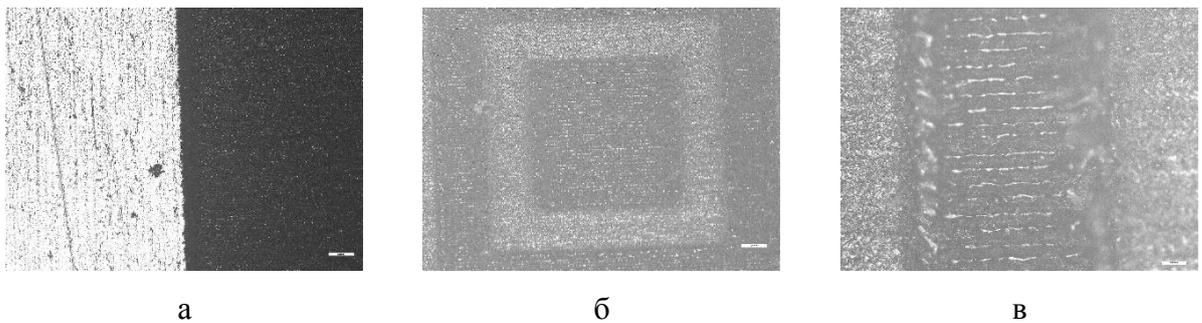


Рисунок 3.10 – Микроструктура стали после нанесения маркировки (образец 12):
 граница сталь-подложка увеличение $\times 5$ (а); подложка-код увеличение $\times 5$ (б);
 подложка-код увеличение $\times 20$ (в)

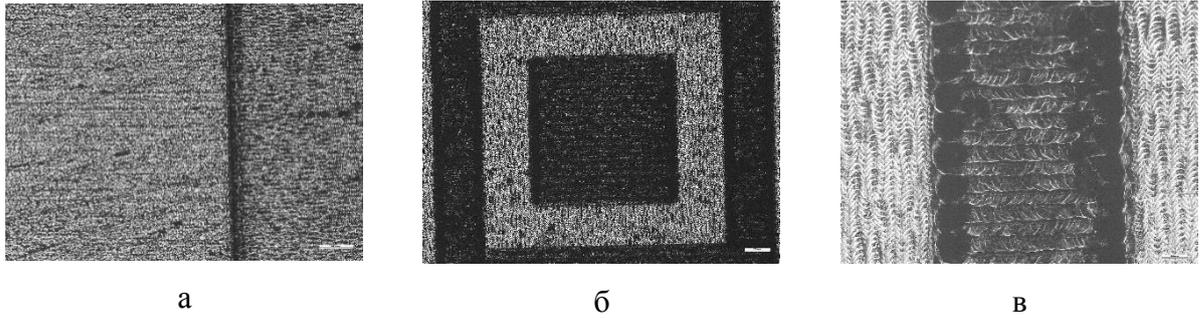


Рисунок 3.11 – Микроструктура стали после нанесения маркировки (образец 13):
 граница сталь-подложка увеличение $\times 5$ (а); подложка-код увеличение $\times 5$ (б);
 подложка-код увеличение $\times 20$ (в)

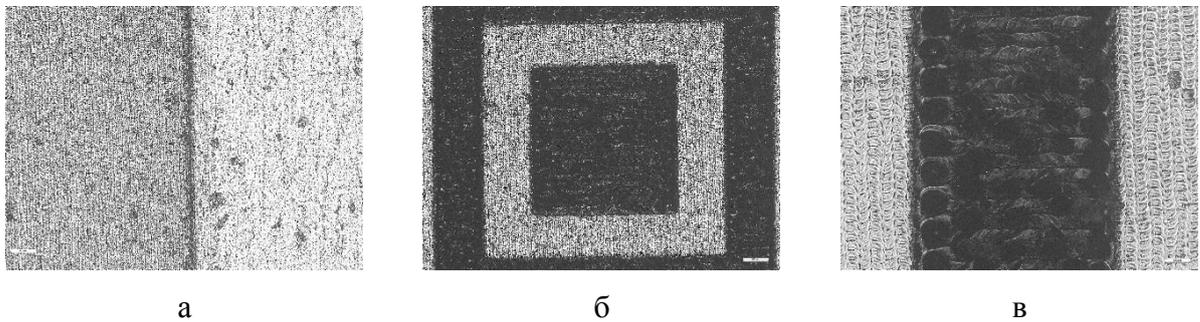


Рисунок 3.12 – Микроструктура стали после нанесения маркировки (образец 15):
 граница сталь-подложка увеличение $\times 5$ (а); подложка-код увеличение $\times 5$ (б);
 подложка-код увеличение $\times 20$ (в)

К третьей группе относятся образцы с номерами: 5, 7, 9, 10, 11, 14, 16, представленные на рисунках 3.13-3.19 [60, 63]. У данных образцов оптимальное значение линиатуры нанесения маркировки. Такой вывод можно сделать по изображению отпечатка лазерного луча вначале каждого прохода лазера. Отпечатки каждого прохода имеют четкие границы и не пересекаются между собой. Наилучшим доказательством являются образцы с номерами 5 и 14. У образца под номером 14 самые ровные линии нанесения подложки.

QR-код с образцов под номерами 5, 9, 10, 11 считывается без задержки. У образца под номер 16 считываемость отсутствует.

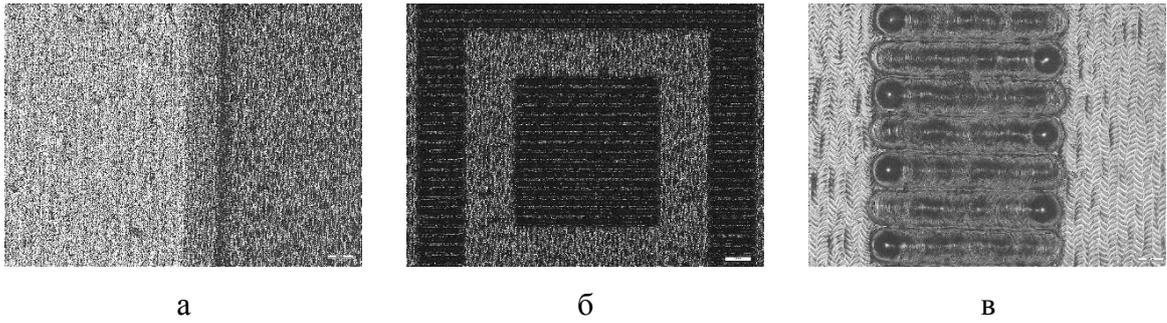


Рисунок 3.13 – Микроструктура стали после нанесения маркировки (образец 5):
 граница сталь-подложка увеличение $\times 5$ (а); подложка-код увеличение $\times 5$ (б);
 подложка-код увеличение $\times 20$ (в) [60]

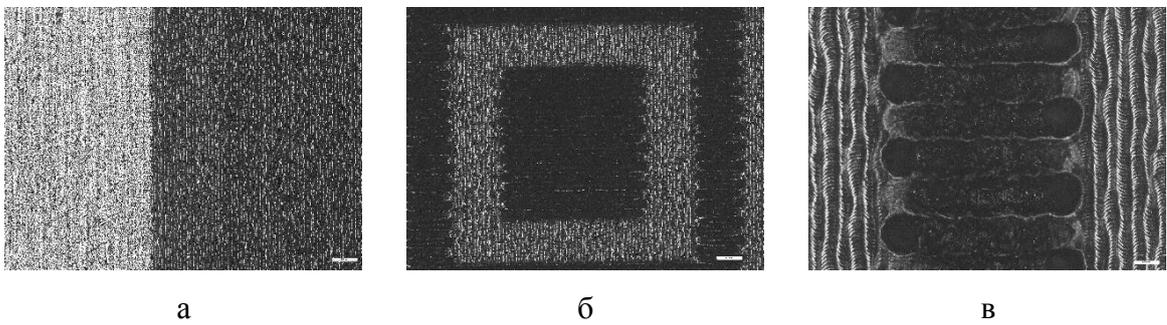


Рисунок 3.14 – Микроструктура стали после нанесения маркировки (образец 7):
 граница сталь-подложка увеличение $\times 5$ (а); подложка-код увеличение $\times 5$ (б);
 подложка-код увеличение $\times 20$ (в)

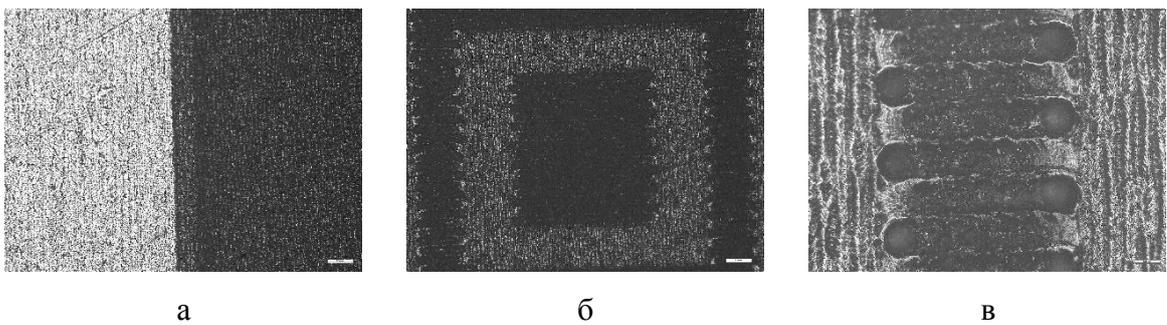


Рисунок 3.15 – Микроструктура стали после нанесения маркировки (образец 9):
 граница сталь-подложка увеличение $\times 5$ (а); подложка-код увеличение $\times 5$ (б);
 подложка-код увеличение $\times 20$ (в)

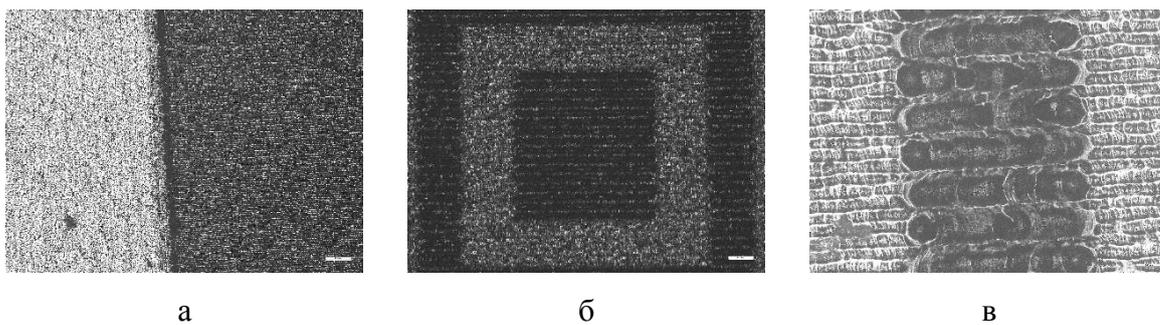


Рисунок 3.16 – Микроструктура стали после нанесения маркировки (образец 10):
 граница сталь-подложка увеличение $\times 5$ (а); подложка-код увеличение $\times 5$ (б);
 подложка-код увеличение $\times 20$ (в) [63]

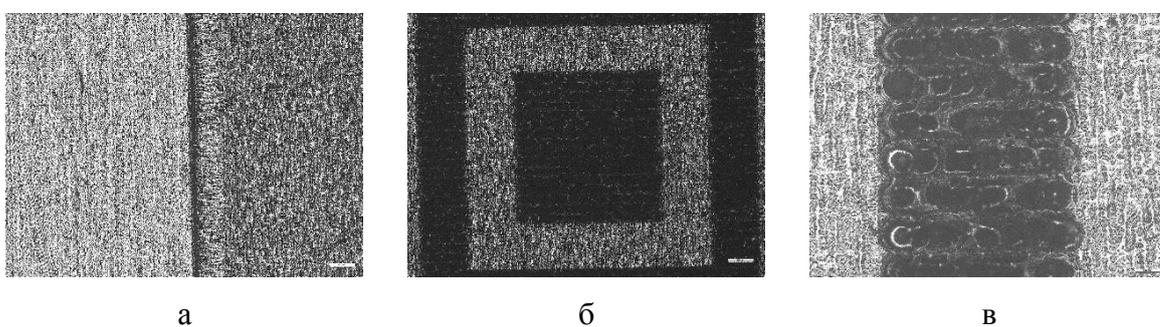


Рисунок 3.17 – Микроструктура стали после нанесения маркировки (образец 11):
 граница сталь-подложка увеличение $\times 5$ (а); подложка-код увеличение $\times 5$ (б);
 подложка-код увеличение $\times 20$ (в)

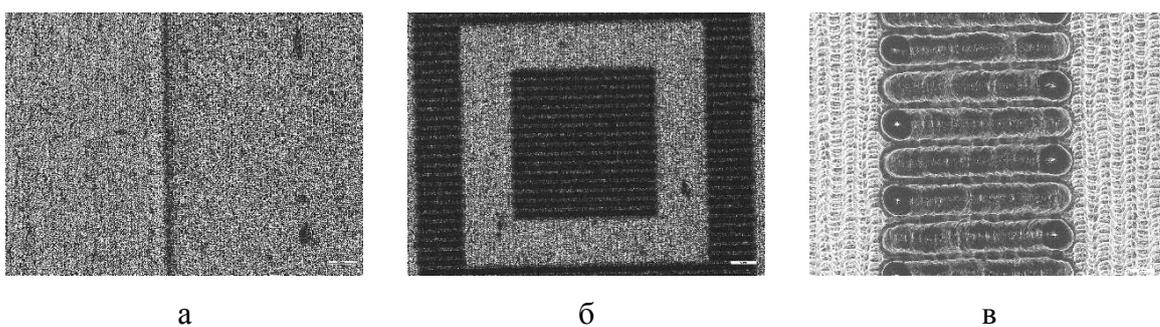


Рисунок 3.18 – Микроструктура стали после нанесения маркировки (образец 14):
 граница сталь-подложка увеличение $\times 5$ (а); подложка-код увеличение $\times 5$ (б);
 подложка-код увеличение $\times 20$ (в)

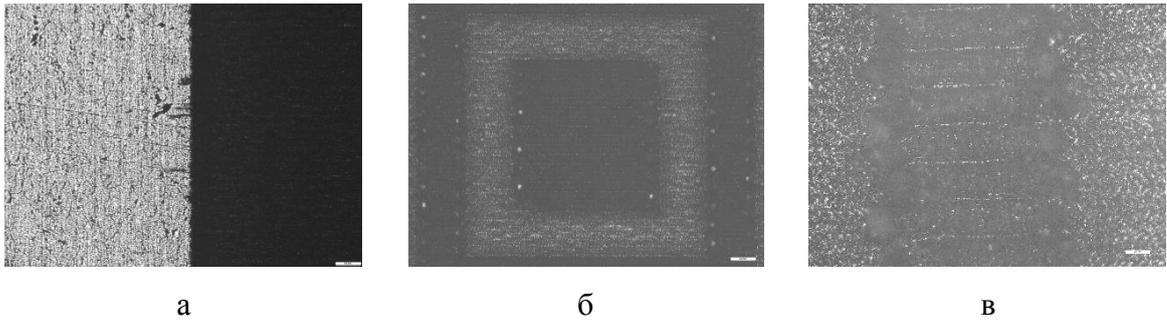


Рисунок 3.19 – Микроструктура стали после нанесения маркировки (образец 16):
 граница сталь-подложка увеличение $\times 5$ (а); подложка-код увеличение $\times 5$ (б);
 подложка-код увеличение $\times 20$ (в)

На рисунках 3.20-3.24 представлены микроструктуры образцов, с нанесенной маркировкой по параметрам центра плана.

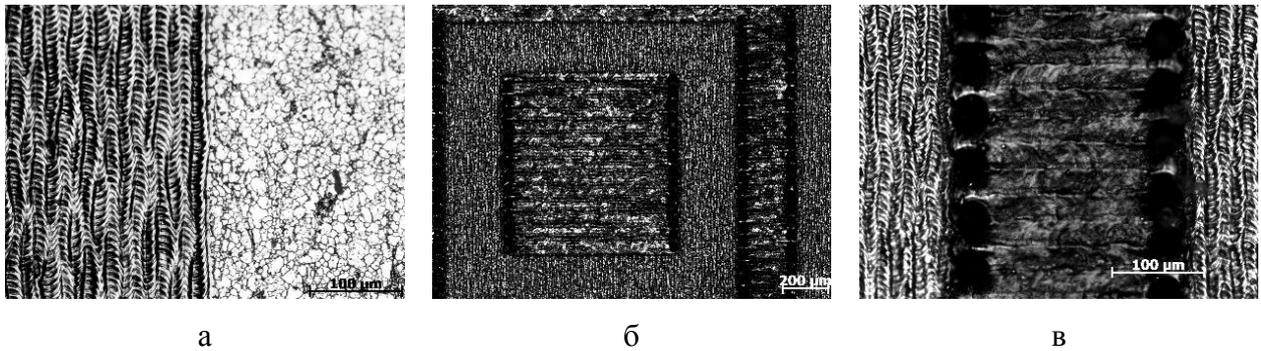


Рисунок 3.20 – Микроструктура стали после нанесения маркировки (образец а):
 граница сталь-подложка увеличение $\times 5$ (а); подложка-код увеличение $\times 5$ (б);
 подложка-код увеличение $\times 20$ (в)

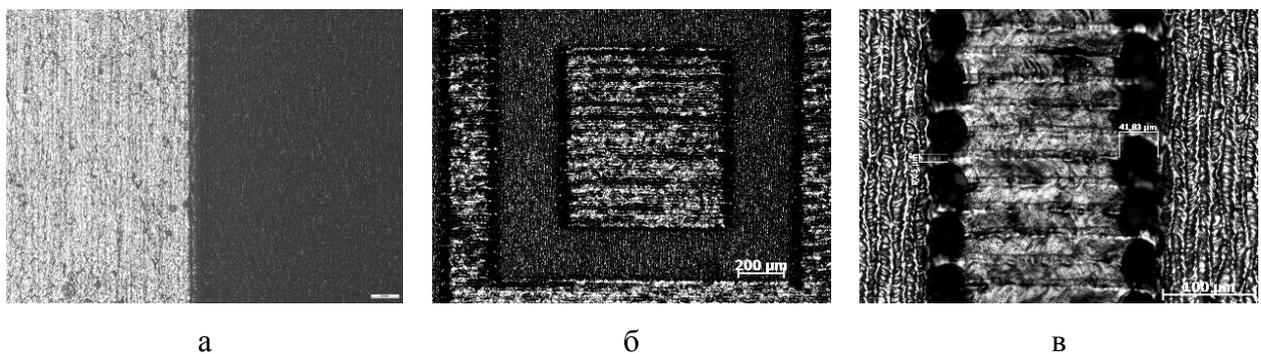


Рисунок 3.21 – Микроструктура стали после нанесения маркировки (образец б):
 граница сталь-подложка увеличение $\times 5$ (а); подложка-код увеличение $\times 5$ (б);
 подложка-код увеличение $\times 20$ (в)

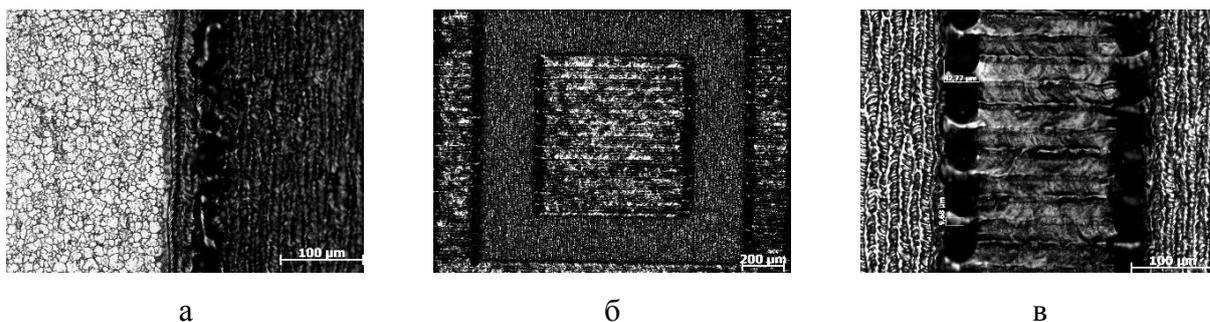


Рисунок 3.22 – Микроструктура стали после нанесения маркировки (образец с):
 а) – граница сталь-подложка увеличение $\times 5$; б) – подложка-код увеличение $\times 5$;
 подложка-код увеличение $\times 20$ (в)

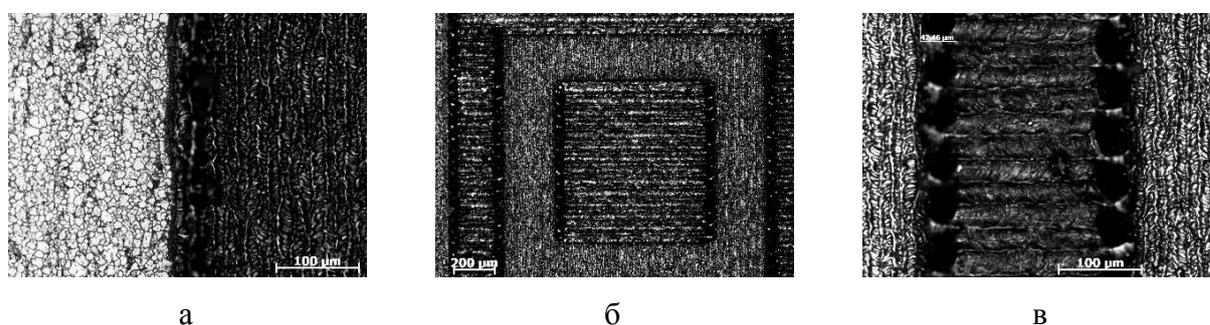


Рисунок 3.23 – Микроструктура стали после нанесения маркировки (образец d):
 граница сталь-подложка увеличение $\times 5$ (а); подложка-код увеличение $\times 5$ (б);
 подложка-код увеличение $\times 20$ (в)

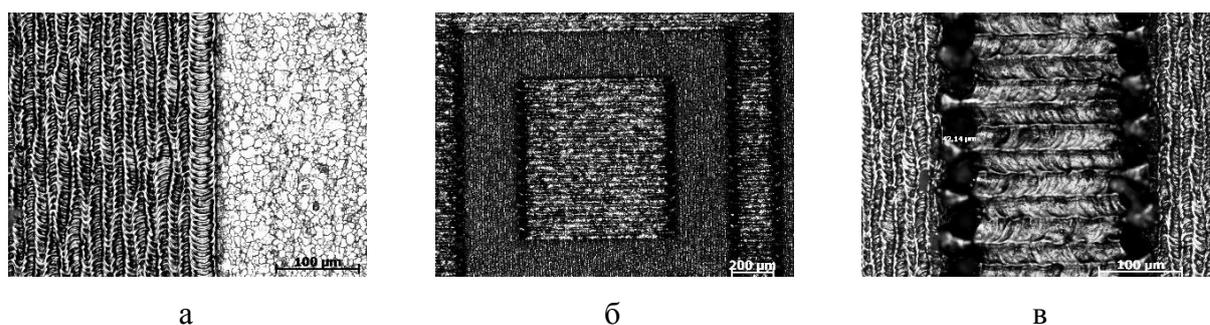


Рисунок 3.24 – Микроструктура стали после нанесения маркировки (образец e):
 граница сталь-подложка увеличение $\times 5$ (а); подложка-код увеличение $\times 5$ (б);
 подложка-код увеличение $\times 20$ (в)

Из данных рисунков можно отметить, что все образцы действительно выполнены по параметрам центра плана. Об этом говорит не только рисунок 3.3, где можно только предположить, что маркировка выглядит одинаково, но и измеренный отпечаток лазерного луча. Данное измерение у всех 5 образцов находится в пределах 42 нм. На рисунках с

увеличением в 200 раз можно увидеть четкие линии прохода лазерного луча, что дает нам возможность полагать о правильном выборе линиатуры процесса маркирования.

Считываемость маркировки проходит без задержки у всех образцов этой группы.

3.5 Статистическая обработка

После расчета контрастности закодированное состояние значений параметров лазерной установки видоизменяется и выглядит следующим образом.

Таблица 3.4 – План и результаты проведения экспериментов

№	порядок реализации	x_0	x_1	x_2	x_3	x_4	$x_5=x_1x_2$	$x_6=x_1x_3$	$x_7=x_1x_4$	Y
1	6	1	1	1	1	1	1	1	1	0,81
2	16	1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	0,52
3	4	1	1	-1	1	1	-1	1	1	0,83
4	8	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	0,43
5	9	1	1	1	-1	1	1	-1	1	0,68
6	12	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	0,57
7	7	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	0,77
8	3	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	0,32
9	2	1	1	1	1	-1	1	1	-1	0,71
10	14	1	-1	1	1	-1	-1	-1	1	0,64
11	1	1	1	-1	1	-1	-1	1	-1	0,63
12	5	1	-1	-1	1	-1	1	-1	1	0,68
13	11	1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	0,75
14	15	1	-1	1	-1	-1	-1	1	1	0,82
15	10	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	0,63
16	13	1	-1	-1	-1	-1	1	1	1	0,79
17	17	0	0	0	0	0	0	0	0	0,75
18	18									0,78
19	19									0,75
20	20									0,74
21	21									0,76

Расчет дисперсии опыта дублирования в центре плана производился по формуле (3.2) [38]:

$$S_y^2 = \frac{\sum_{i=0}^n (y_i - \bar{y})^2}{f_1} = 0,00023, \quad (3.2)$$

где S_y^2 – дисперсия (средний квадрат отклонений), y – анализируемый показатель; \bar{y} – среднее значение показателя.

Расчет коэффициентов регрессии производился по формуле (3.3) [38]:

$$b_i = \frac{\sum_{i=1}^N x_i * Y}{N}, \quad (3.3)$$

где i – номер фактора; N – общее число опытов; Y – экспериментальное значение Y в каждом опыте; X_i – код i фактора в каждом опыте.

Путем сравнения модуля величины коэффициента и его доверительный интервал выясняется значимость самого коэффициента.

Расчет доверительного интервала производился по формуле (3.4) [38]:

$$\Delta b_i = t * S_{bi}, \quad (3.4)$$

где t – критерий Стьюдента, который меняется в зависимости от числа степеней свободы; S_{ai} – среднеквадратическая ошибка в определении коэффициентов регрессии.

Расчет дисперсии производился по формуле (3.5) [38]:

$$S_{bi} = \sqrt{\frac{S_y^2}{N}} = 0,00379, \quad (3.5)$$

Доверительная вероятность P составила 95. Число степеней свободы f_1 составило 4. Из чего следует, что табличное значение коэффициента Стьюдента t равно 2,776.

Таким образом:

$$\Delta b_i = 2,776 \cdot 0,00379 = 0,0105$$

В таблице 3.5 оценена статистическая значимость коэффициентов $|b_i| \geq \Delta b$.

Таблица 3.5 – Значения коэффициентов с доверительным интервалом

Коэффициент	b_0	b_1	b_2	b_3	b_4	b_5	b_6	b_7
Значение	0,661	0,065	0,026	-0,005	-0,045	-0,015	0,024	0,091
Доверительный интервал	0,0105							
Значимость коэффициента	+	+	+	-	+	+	+	+

Статистически незначимые коэффициенты исключаются, следовательно, функция отклика представляет собой:

$$Y = 0,661 + 0,065x_1 + 0,026x_2 - 0,045x_4 - 0,015x_5 + 0,024x_6 + 0,091x_7$$

Проверка адекватности модели проводится путем сопоставление экспериментальных и расчетных данных (таблица 3.6) функции отклика (контрастности) с помощью критерия Фишера.

Таблица 3.6 – Сопоставление экспериментальных и расчетных данных

№ опыта	$U_{\text{эксп}}$	$U_{\text{расч}}$	$ \Delta y $	Δy^2	№ опыта	$U_{\text{эксп}}$	$U_{\text{расч}}$	$ \Delta y $	Δy^2
1	0,81	0,808	0,002	0,00001	12	0,68	0,668	0,013	0,0002
2	0,52	0,478	0,042	0,002	13	0,75	0,668	0,083	0,007
3	0,83	0,785	0,045	0,002	14	0,82	0,798	0,022	0,001
4	0,43	0,395	0,035	0,001	15	0,63	0,645	0,015	0,0002
5	0,68	0,760	0,080	0,006	16	0,79	0,715	0,075	0,006

Продолжение таблицы 3.6

№ опыта	$U_{\text{эксп}}$	$U_{\text{расч}}$	$ \Delta y $	Δy^2	№ опыта	$U_{\text{эксп}}$	$U_{\text{расч}}$	$ \Delta y $	Δy^2
6	0,57	0,525	0,045	0,002	a	0,75	0,661	0,089	0,008
7	0,77	0,738	0,032	0,001	b	0,78	0,661	0,119	0,014
8	0,32	0,443	0,123	0,015	c	0,75	0,661	0,089	0,008
9	0,71	0,715	0,005	0,00003	d	0,74	0,661	0,079	0,006
10	0,64	0,750	0,110	0,012	e	0,76	0,661	0,099	0,010
11	0,63	0,693	0,063	0,004	Σ	0,0589			

Дисперсия неадекватности рассчитывалась по формуле (3.6) [38]:

$$S_{\text{неад}}^2 = \frac{\sum_{i=0}^n (U_{\text{расч}} - U_{\text{эксп}})^2}{f_2} = 0,0065 \quad (3.6)$$

Расчетная величина критерия Фишера вычисляется по формуле (3.7) [38]:

$$F_{\text{расч}} = \frac{S_{\text{неад}}^2}{S_y^2} = \frac{0,0065}{0,0023} = 2,84 \quad (3.7)$$

Так как $F_{\text{расч}} < F_{\text{табл}}$ ($2,84 < 3,63$) гипотеза об адекватности модели не отвергается. Нужно учитывать тот факт, что все расчеты справедливы для выбранных интервалов варьирования. Контрастность изображения, в данном случае нанесенный код, во многом зависит от частоты и длительности лазерного воздействия. Также влияние оказывает скорость, при которой наносится подложка и код, и их связь с частотой и мощностью [60, 63, 110].

3.6 Оптимальные параметры лазерной маркировки с использованием матричных кодов на других материалах (алюминий, титан, латунь)

3.6.1 Алюминий АМг2М

Дробный факторный эксперимент с дублированием в центре плана вида 2^{8-2} был рассмотрен и выполнен для алюминиевого сплава АМг2М.

В качестве независимых переменных были выбраны: частота ν , кГц (X_1); мощность при нанесении подложки $P_{\text{п}}$, % (X_2); скорость нанесения подложки $V_{\text{п}}$, мм/с (X_3); линиятура подложки $l_{\text{п}}$, л/мм (X_4); длительность импульса при нанесении подложки $t_{\text{п}}$, нс (X_5); мощность при нанесении кода $P_{\text{к}}$, % (X_6); скорость нанесения кода $V_{\text{к}}$, мм/с (X_7); длительность импульса при нанесении кода $t_{\text{к}}$, нс (X_8). Интервалы варьирования факторов и их значения на основном, верхнем и нижнем уровнях представлены в таблице 3.7.

Интервал варьирования рассчитывается по формуле (3.1) [38].

Полный факторный эксперимент для семи факторов 2^8 должен включать 256 опытов. Воспользовавшись $1/4$ репликой 2^{8-2} , число опытов составит 64. План 2^{8-2} с определяющим контрастом для оценки линейных эффектов факторов, которые смешаны с парным взаимодействием. План эксперимента для факторов $x_2 \equiv x_1 x_5$, $x_6 \equiv x_1 x_8$.

Таблица 3.7 – Уровни факторов

Факторы	$X_1 (v)$	$X_2 (P_{п})$	$X_3 (V_{п})$	$X_4 (lpi)$	$X_5 (t_{п})$	$X_6 (P_{к})$	$X_7 (V_{к})$	$X_8 (t_{к})$
Основной уровень (X_{i0})	90	50	500	40	100	80	200	30
Интервал варьирования (Δ)	10	10	100	20	50	10	100	20
Верхний уровень (x_i)	100	60	600	60	150	90	300	50
Нижний уровень (x_i)	80	40	400	20	50	80	100	10

Примеры проведенных опытов с дублем в центре плана приведены на рисунке 3.25 [57], а примеры микроструктур представлены на рисунке 3.26 [58].

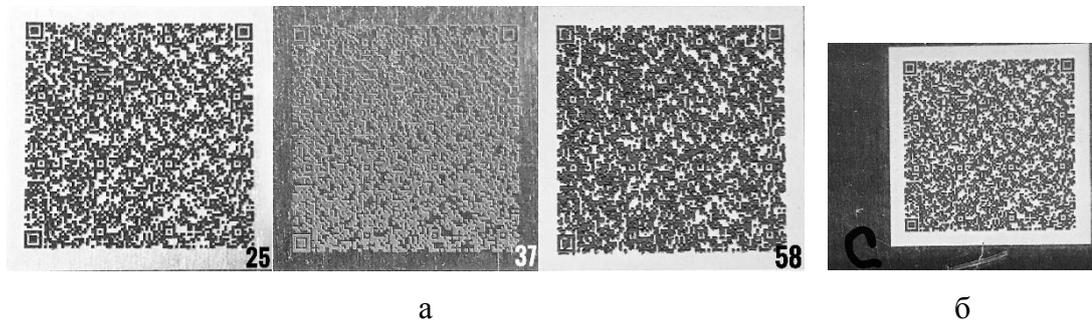


Рисунок 3.25 – Образцы из сплава АМг2М: с нанесенным QR-кодом по параметрам плана эксперимента, 25×25 мм (а); с нанесенным QR-кодом по параметрам центра плана эксперимента, 25×25 мм (б) [57]

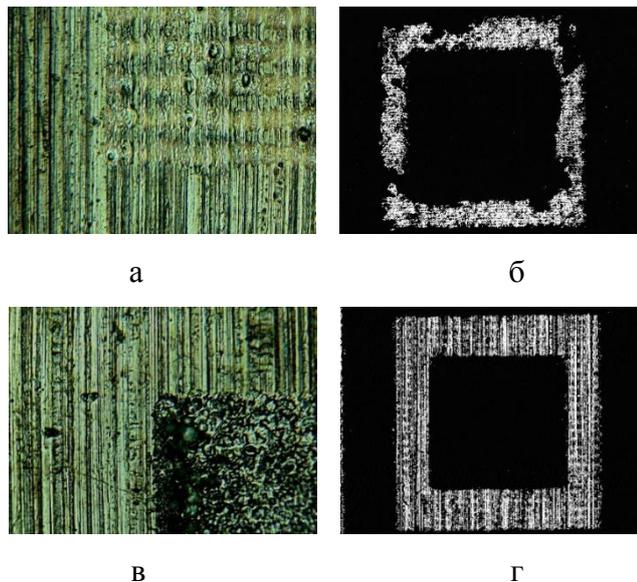


Рисунок 3.26 – Микроструктура: границы сплав-подложка образца № 40, ×20 (а); границы код-подложка № 40, ×5 (б); дубль «с»: граница сплав-подложка, ×20 (в); дубль «с»: граница код-подложка, ×5 (г) [58]

Проведение оценки статистической значимости по критерию Стьюдента полученных значений контрастности показало, что с доверительной вероятностью $P = 95$ и числе степеней свободы $f_1 = 4$ табличное значение коэффициента Стьюдента $t = 2,776$, следовательно,

$$\Delta b_i = 2,776 \cdot 0,0077 = 0,022.$$

Статистическая значимость коэффициентов b_4 и b_7 незначительна, то есть функция отклика представляет собой:

$$Y = 0,739 + 0,029x_1 - 0,088x_2 + 0,083x_3 + 0,116x_5 + 0,029x_6 + 0,054x_8.$$

Проверка адекватности модели проводится путем сопоставления экспериментальных и расчетных данных функции отклика (контрастности) с помощью критерия Фишера. Дисперсия неадекватности составила 0,009, расчетная величина критерия Фишера составила 2,37.

Так как $F_{\text{расч}} < F_{\text{табл}}$ ($2,37 < 2,51$), гипотеза об адекватности модели не отвергается. Нужно учитывать тот факт, что все расчеты справедливы для выбранных интервалов варьирования. Контрастность изображения, в данном случае нанесенный код, во многом зависит от взаимосвязи между длительностью и частотой следования импульса лазерного излучения. Если одновременно увеличивать или уменьшать данные параметры, то контрастность изображения также будет увеличиваться или уменьшаться соответственно [57-59].

Пример структуры сплава АМг2М представлен на рисунке 3.27.

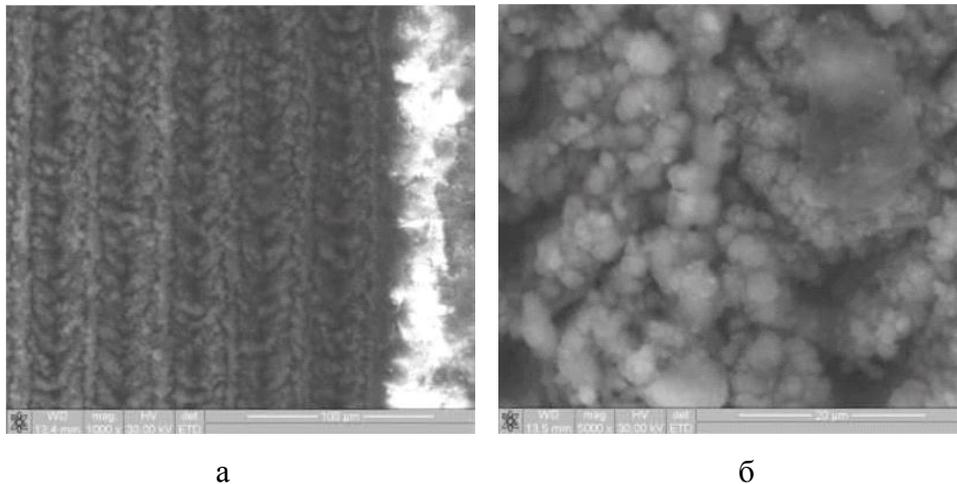


Рисунок 3.27 – Электронно-микроскопические изображения поверхности образцов из алюминиевого сплава АМг2М подверженной лазерной обработке: увеличение $\times 1000$ (а); увеличение $\times 5000$ (б)

3.6.2 Титан Вт1-0

Дробный факторный эксперимент с дублированием в центре плана вида 2^{7-2} был рассмотрен и выполнен для титанового сплава Вт1-0.

В качестве независимых переменных были выбраны: частота ν , кГц (X_1); мощность при нанесении подложки $P_{\text{п}}$, % (X_2); скорость нанесения подложки $V_{\text{п}}$, мм/с (X_3); линиятура подложки lpi , л/мм (X_4); длительность импульса при нанесении подложки и кода t , нс (X_5); мощность при нанесении кода $P_{\text{к}}$, % (X_6); скорость нанесения кода $V_{\text{к}}$, мм/с (X_7). Интервалы варьирования факторов и их значения на основном, верхнем и нижнем уровнях представлены в таблице 3.8.

Таблица 3.8 – Уровни факторов

Факторы	$X_1 (\nu)$	$X_2 (P_{\text{п}})$	$X_3 (V_{\text{п}})$	$X_4 (lpi)$	$X_5 (t)$	$X_6 (P_{\text{к}})$	$X_7 (V_{\text{к}})$
Основной уровень (X_{i0})	55	45	600	30	20	75	60
Интервал варьирования (Δ)	10	10	100	10	5	10	30
Верхний уровень (x_i)	65	55	700	40	25	85	90
Нижний уровень (x_i)	45	35	500	20	15	65	30

Интервал варьирования рассчитывается по формуле (3.1).

Полный факторный эксперимент для семи факторов 2^7 должен включать 128 опытов. Воспользовавшись $1/4$ репликой 2^{7-2} , число опытов составит 32. План 2^{7-2} с определяющим контрастом для оценки линейных эффектов факторов, которые смешаны с парным взаимодействием. План эксперимента для факторов $x_2 \equiv x_3x_5$, $x_6 \equiv x_5x_7$.

Примеры проведенных опытов с дублем в центре плана приведены на рисунке 3.28.

Проведение оценки статистической значимости по критерию Стьюдента полученных значений контрастности показало, что с доверительной вероятностью $P = 95$ и числе степеней свободы $f_1 = 5$ табличное значение коэффициента Стьюдента $t = 2,776$, следовательно,

$$\Delta b_i = 2,571 \cdot 0,00272 = 0,007.$$

Статистическая значимость коэффициентов b_1 , b_2 , b_5 и b_6 незначительна, то есть функция отклика представляет собой:

$$Y = 0,8715 - 0,0098 x_3 - 0,0386 x_4 + 0,0362 \cdot x_7$$

Проверка адекватности модели проводится путем сопоставления экспериментальных и расчетных данных функции отклика (контрастности) с помощью критерия Фишера. Дисперсия неадекватности составила 0,0054, расчетная величина критерия Фишера составила 2,29.

Так как $F_{\text{расч}} < F_{\text{табл}}$ ($2,29 < 2,53$), гипотеза об адекватности модели не отвергается. Нужно учитывать тот факт, что все расчеты справедливы для выбранных интервалов варьирования. Контрастность изображения, в данном случае нанесенный код, во многом зависит от скорости и

линиатуры нанесения изображения. Также незначительное влияние оказывает и частота следования импульса лазера [62].

Примеры проведенных приведены на рисунке 3.28 [62].

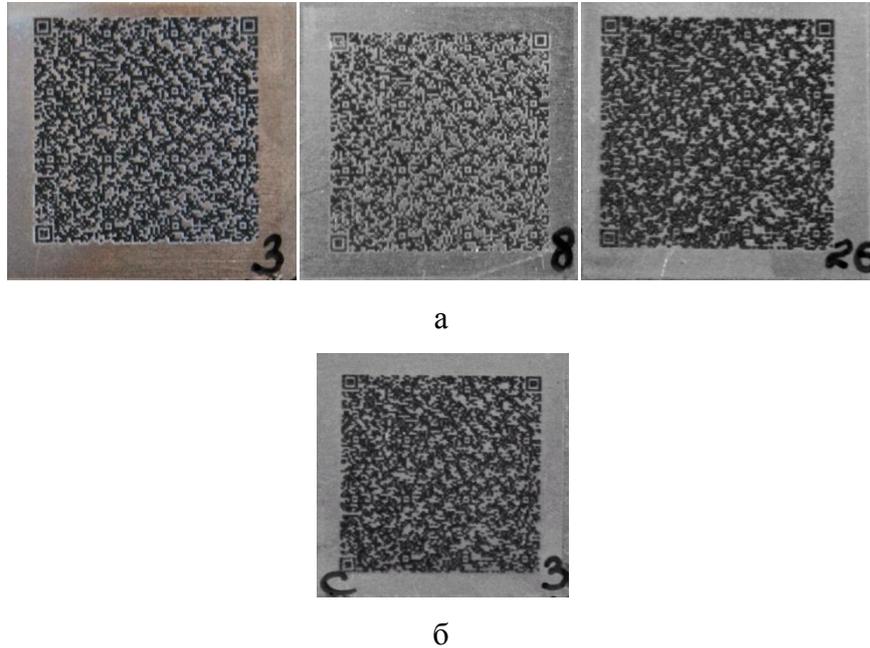


Рисунок 3.28 – Образцы из сплава Вt1-0: с нанесенным QR-кодом по параметрам плана эксперимента, 25×25 мм (а); с нанесенным QR-кодом по параметрам центра плана эксперимента, 25×25 мм (б) [62]

3.6.3 Латунь Л63

Для оптимизации режимов лазерной маркировки сплава латуни Л63 был задан полный факторный эксперимент вида 2^5 с равномерным дублированием.

В качестве независимых переменных были выбраны: частота ν , кГц (X_1), мощность P , % (X_2), скорость V , мм/с (X_3), линиатура lpi , л/мм (X_4), длительность импульса t , нс (X_5). Математическая модель будет построена для контрастности (Y). Интервалы варьирования факторов и их значения на основном, верхнем и нижнем уровнях представлены в таблице 3.9.

Таблица 3.9 – Уровни факторов

Факторы	X_1 (ν)	X_2 (P)	X_3 (V)	X_4 (lpi)	X_5 (t)
Основной уровень (X_{10})	50	40	40	20	30
Интервал варьирования (Δ)	5	5	5	5	10
Верхний уровень (x_i)	55	45	45	25	40
Нижний уровень (x_i)	45	35	35	15	20

Перед нанесением QR-кода, для получения наилучшего контраста была нанесена подложка с параметрами: $\nu = 80$ кГц, $P = 40$ %, $V = 600$ мм/с, $lpi = 40$ л/мм, $t = 50$ нс.

Полный факторный эксперимент для пяти факторов 2^5 включает 32 опыта. Построчная дисперсия составила 0,0938, а максимальное значение 0,0173. Расчетная величина критерия Кохрена равна 0,184, а табличное – 0,198, что говорит об однородности дисперсного ряда. Дисперсия опыта составила 0,0029, число степеней свободы – 64. Дисперсия оценки коэффициентов получилась 0,00003, а среднеквадратичная ошибка составила 0,005.

Проведение оценки статистической значимости по критерию Стьюдента полученных значений контрастности показало, что при уровне значимости $\alpha = 0,05$ и числе степеней свободы $f_1 = 64$ табличное значение коэффициента Стьюдента $t = 4,3027$; доверительный интервал коэффициентов регрессии составил 0,0238.

Статистическая значимость коэффициентов b_1 , b_3 и b_4 незначительна, то есть функция отклика представляет собой:

$$Y = 0,865 + 0,0331x_2 + 0,0320x_5$$

Проверка адекватности модели проводится путем сопоставления экспериментальных и расчетных данных функции отклика (контрастности) с помощью критерия Фишера. расчетная величина которого составила 1,46.

Так как $F_{расч} < F_{табл}$ ($1,46 < 3,33$), гипотеза об адекватности модели не отвергается. Нужно учитывать тот факт, что все расчеты справедливы для выбранных интервалов варьирования. Наибольшее влияние на контрастность оказывает мощность лазерного излучения и длительность импульса.

Пример структуры сплава Л63 представлен на рисунке 3.29.

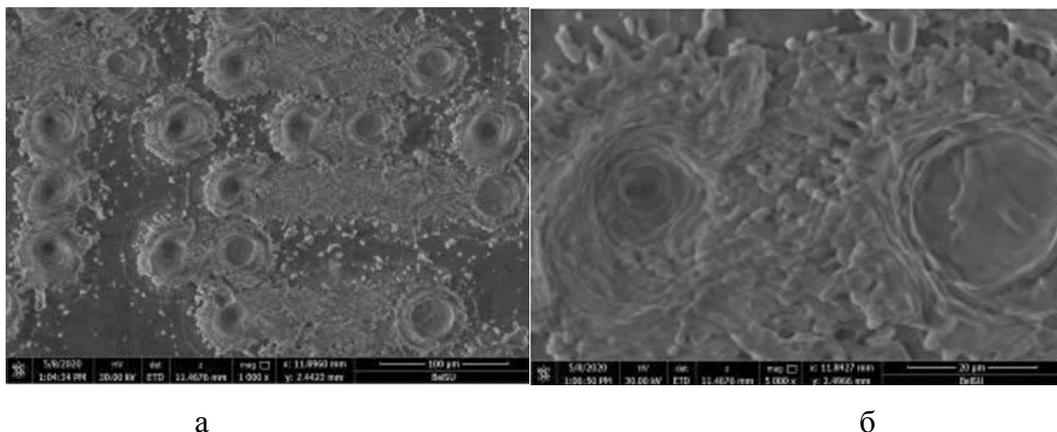


Рисунок 3.29 – Электронно-микроскопические изображения поверхности образцов из латунного сплава Л63 подверженной лазерной обработке:

увеличение $\times 1000$ (а); увеличение $\times 5000$ (б)

3.7 Выводы по главе 3

1. У стали марки 08X18H10 для достижения рационального значения контрастности следует снизить скорость нанесения подложки, а также мощность лазерной установки при увеличении всех остальных входящих параметров. Оптимизация параметров позволила получить максимальный контраст равный 0,83. Нанесенная по параметрам центра плана маркировка позволила получить контрастность в пределах 0,74-0,78.

2. Контрастность изображения алюминиевого сплава марки АМг2М во многом зависит от взаимосвязи между длительностью и частотой следования импульса лазерного излучения. Если одновременно увеличивать или уменьшать данные параметры, то контрастность изображения также будет увеличиваться или уменьшаться соответственно. Оптимизация параметров позволила получить максимальный контраст равный 0,99. Нанесенная по параметрам центра плана маркировка позволила получить контрастность в пределах 0,63-0,78.

Рекомендуемый режим нанесения QR-кода на сплав АМг2М необходимо проводить при частоте 100 кГц, длительности импульса 50 нс и значении линиатуры 60 л/мм для подложки и кода. При этом мощность лазерного излучения составит для нанесения кода 70 %, а скорость 300 мм/с, для нанесения подложки мощность составит 60 %, а скорость – 600 мм/с.

3. Контрастность изображения титанового сплава марки Вt1-0 во многом зависит от линиатуры и скорости нанесения кода, а также частоты импульсного воздействия. При увеличении параметров линиатуры и частоты и снижении скорости можно добиться оптимального показателя. Оптимизация параметров позволила получить максимальный контраст равный 0,99. Нанесенная по параметрам центра плана маркировка позволила получить контрастность в пределах 0,94-0,98.

Рекомендуемый режим нанесения QR-кода на сплав Вt1-0 необходимо проводить при частоте 65 кГц, длительности импульса 14 нс и значении линиатуры 20 л/мм для подложки и кода. При этом мощность лазерного излучения составит для нанесения кода 65 %, а скорость 90 мм/с, для нанесения подложки мощность составит 35 %, а скорость – 700 мм/с.

4. У сплава марки Л63 наибольшее влияние на контрастность оказывает мощность лазерного излучения при нанесении кода, так же длительность импульса, но не так сильно, как мощность. Контрастность образцов находится в интервале $0,73 < K < 0,95$. Рекомендуемый режим нанесения QR-кода на сплав Л63 необходимо проводить при длительности импульса 50 нс для подложки и кода. При этом мощность лазерного излучения составит для нанесения кода 45 %, скорость – 35 мм/с, частота – 55 кГц, а значении линиатуры – 25 л/мм. Для нанесения подложки мощность составит 40 %, а скорость – 600 мм/с, частота – 80 кГц, а значении линиатуры – 40 л/мм.

ГЛАВА 4 УСТАНОВЛЕНИЕ ВЗАИМОСВЯЗИ ПАРАМЕТРОВ ЛАЗЕРНОЙ МАРКИРОВКИ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЛИЯНИЯ КАЧЕСТВА ПОВЕРХНОСТИ С ОПТИЧЕСКИМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ

4.1 Определение шероховатости поверхности после маркировки

После проведенного планирования (глава 3) для определения влияния шероховатости было выбрано девять образцов - по четыре из 2 и 3 группы и один из 1. На показатели RGB оказало влияние освещение, созданное во время фотографирования образцов, поэтому показатели RGB подложек имеют отличия. Однако данное обстоятельство не отражается на показателе контрастности.

В таблице 4.1 представлены измеренные профилометром показатели шероховатости информационного блока и подложки, а также показатель перепада шероховатости Δ .

Таблица 4.1 – Показатели шероховатости R_a и показатель Δ

№ образца	Шероховатость подложки $R_{a\text{подложки}}$, мкм	Шероховатость информационного блока $R_{a\text{инф.блока}}$, мкм	Показатель Δ , мкм
2	0,59	2,89	2,30
3	0,57	0,46	-0,11
4	0,54	3,00	2,46
6	0,55	4,83	4,28
9	0,56	2,21	1,66
11	0,53	3,67	3,14
14	0,58	2,00	1,42
15	0,57	8,57	8,00
16	0,57	1,32	0,75

Показатели шероховатости подложки $R_{a\text{подложки}}$ образцов из таблицы 4.1, отличны друг от друга, однако полученные значения находятся в диапазоне, ограниченном допускаемой приведенной погрешностью $\pm 5\%$ для данного профилометра.

На рисунках 4.1-4.9 [6, 98, 107] отображены полученные профилометром Mitutoyo Surftest SJ-210 профилограммы исследуемых образцов. На рисунке 4.10 виден след хода профилометра на поверхности кода.

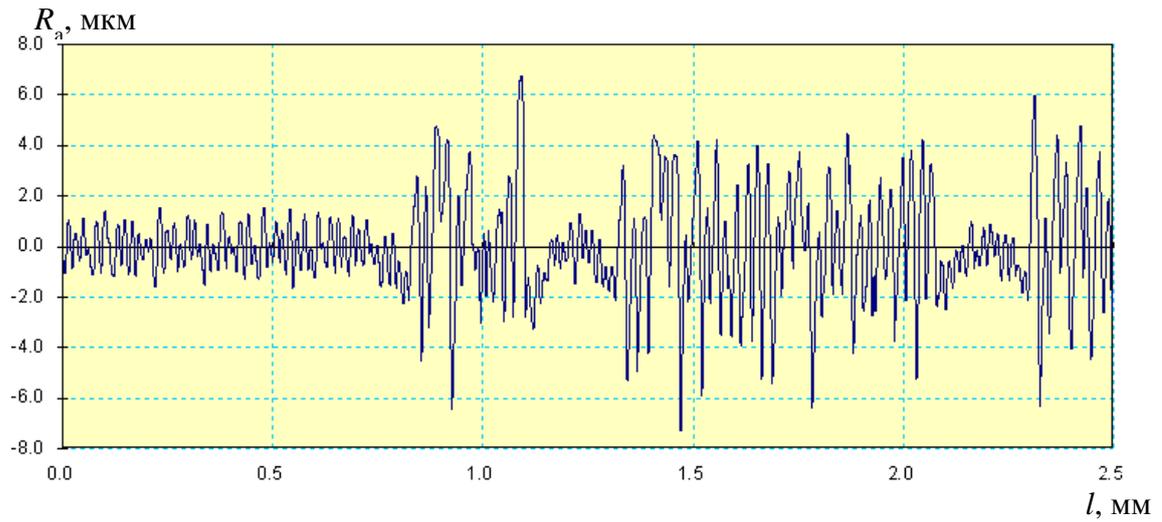


Рисунок 4.1 – Профилограмма образца № 2 [61]

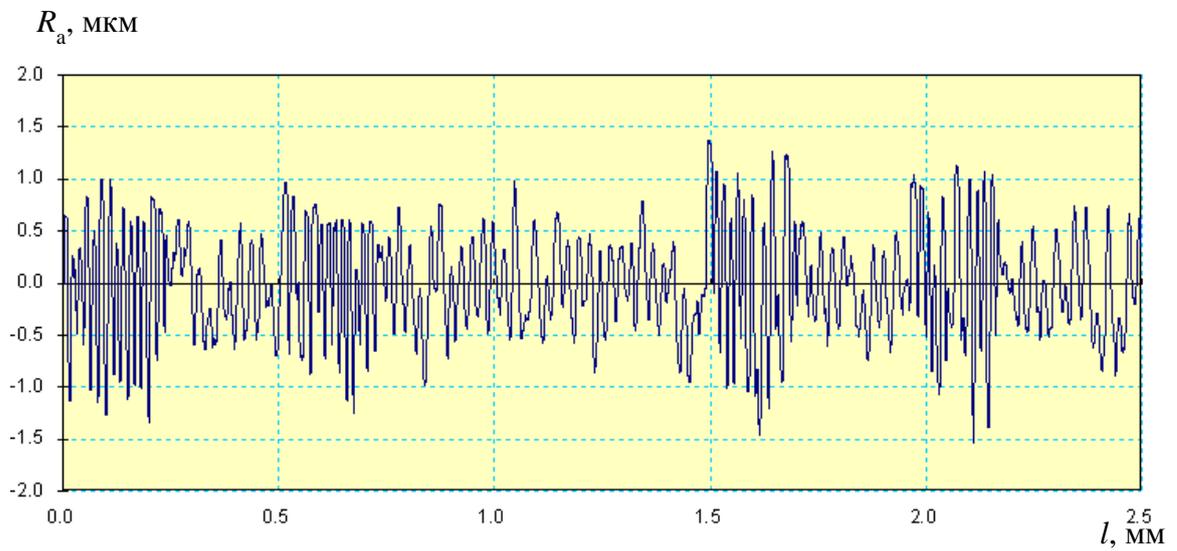


Рисунок 4.2 – Профилограмма образца № 3

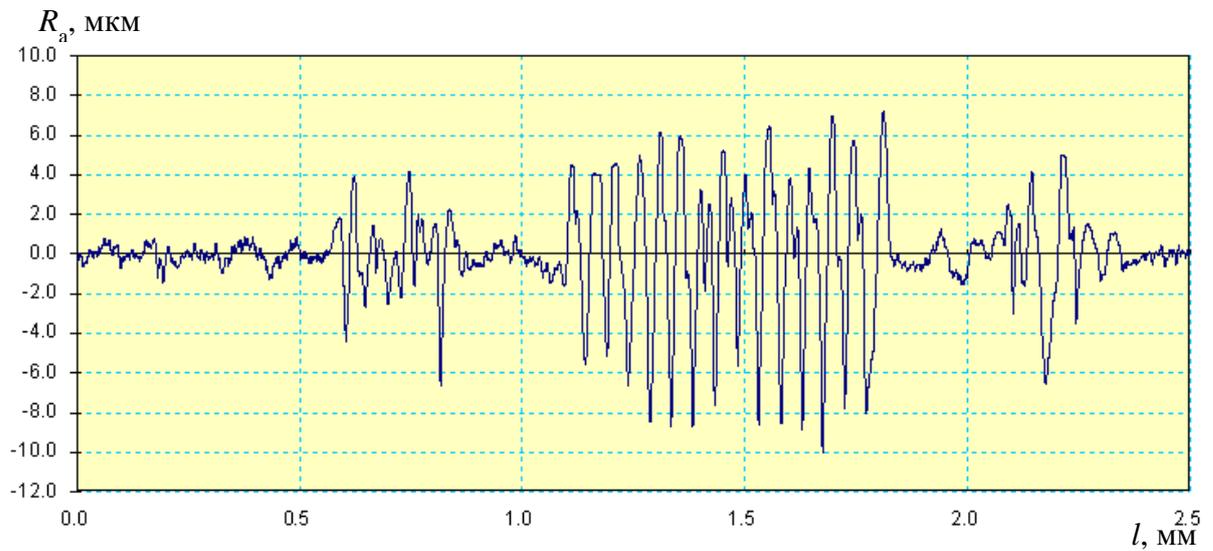


Рисунок 4.3 – Профилограмма образца № 4 [98]

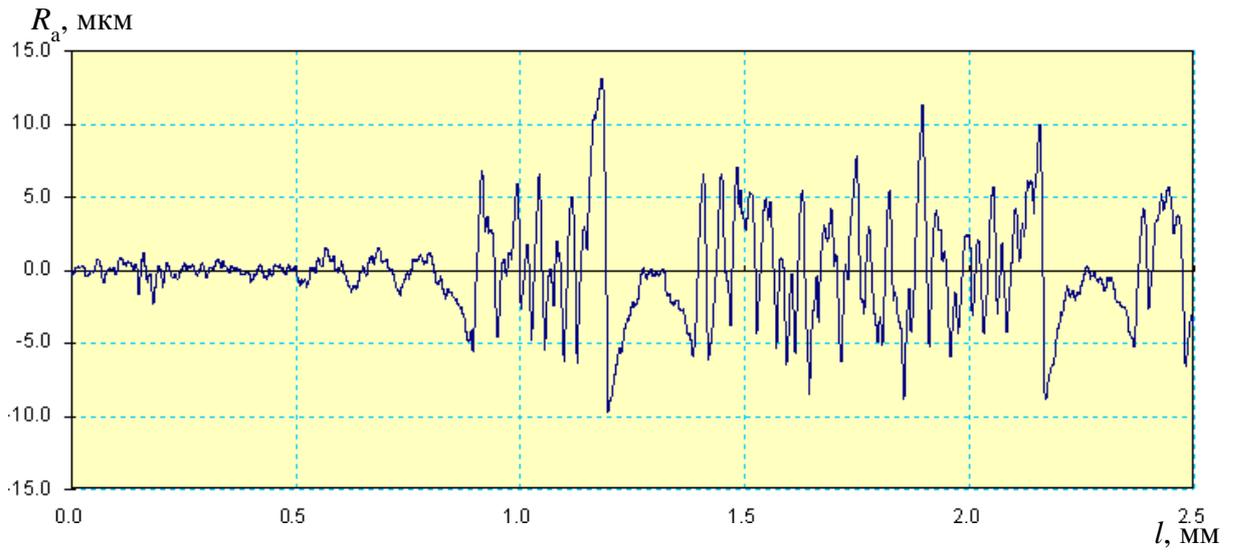


Рисунок 4.4 – Профилограмма образца № 6

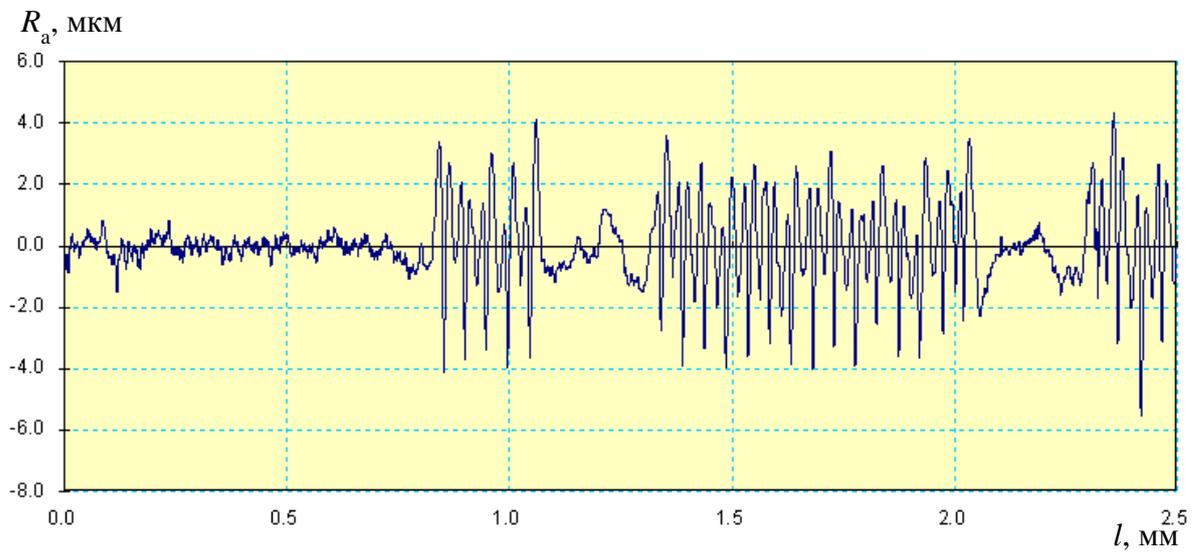


Рисунок 4.5 – Профилограмма образца № 9 [108]

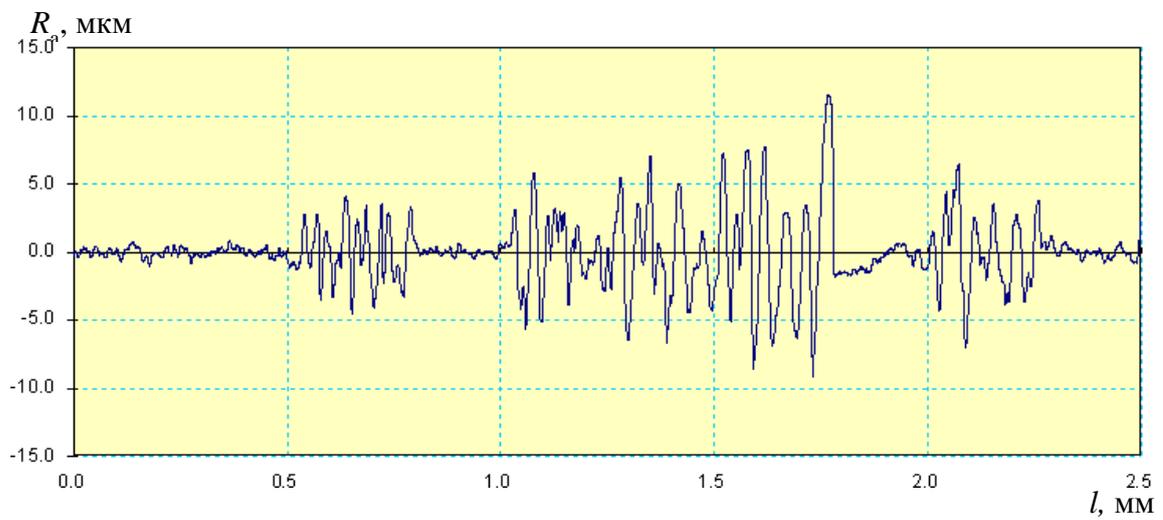


Рисунок 4.6 – Профилограмма образца № 11

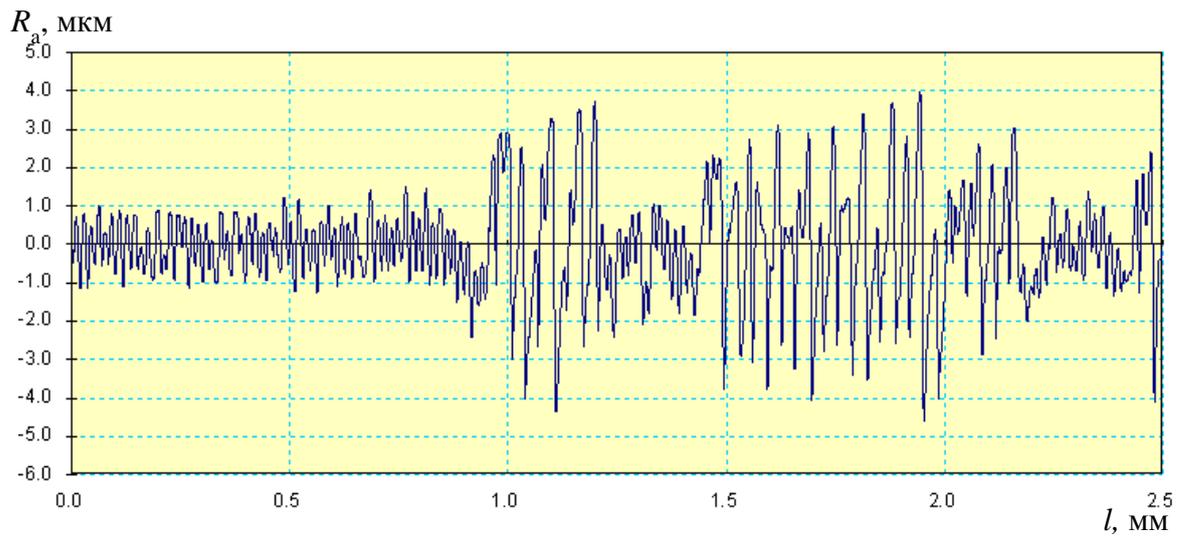


Рисунок 4.7 – Профилограмма образца № 14

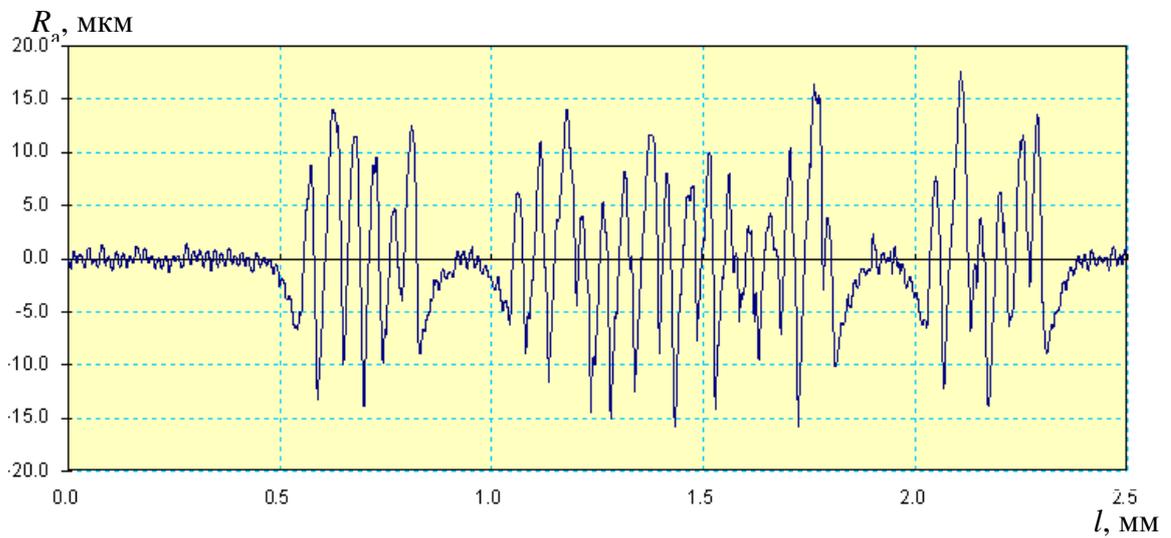


Рисунок 4.8 – Профилограмма образца № 15

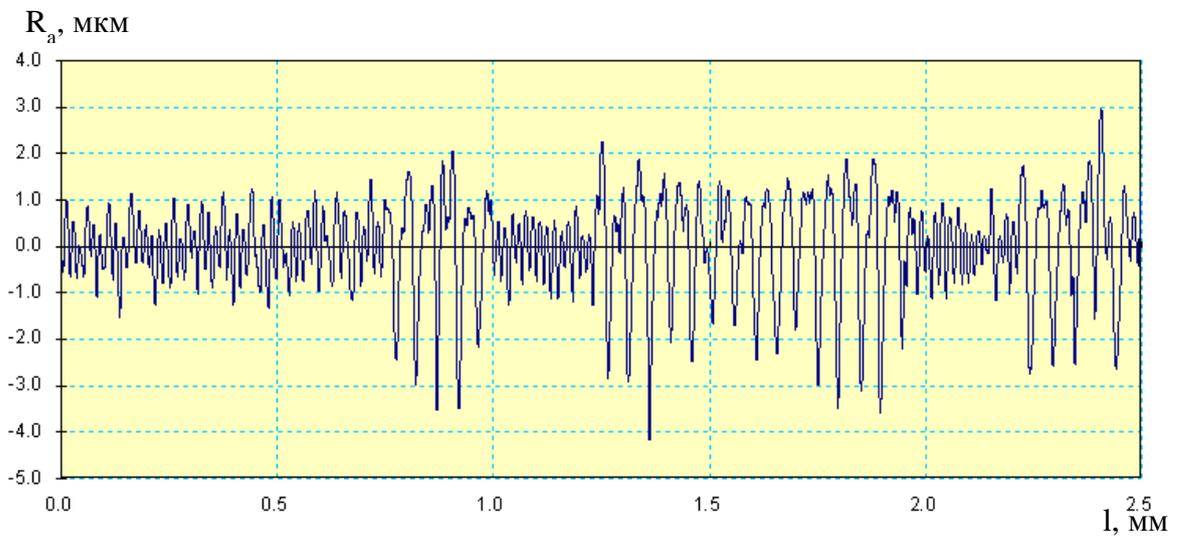


Рисунок 4.9 – Профилограмма образца № 16



Рисунок 4.10 – Микроструктура поверхности со следом профилометра, $\times 50$

4.2 Анализ поверхности после маркировки

Для анализа поверхности стали после маркировки необходимо определить следующие параметры лазерного излучения [17]: плотность мощности и эффективное время воздействия.

Плотность мощности q определена по формуле (4.1) [17]:

$$q = \frac{P_{\text{ср}}}{\nu \cdot \tau \cdot \pi \cdot r^2}, \left[\frac{\text{Вт}}{\text{м}^2} \right], \quad (4.1)$$

где $P_{\text{ср}}$ – средняя мощность, Вт; ν – частота следования импульсов, Гц; τ – длительность импульсов, с; r – радиус пятна в фокусе ($r = 0,000015$ м).

Также было рассчитано эффективное время воздействия $t_{\text{эфф}}$ на единицу площади поверхности по формуле (4.2) [17]:

$$t_{\text{эфф}} = \frac{d_0^2 \cdot \nu \cdot \tau \cdot N}{V_{\text{СК}}}, [\text{с}], \quad (4.2)$$

где d_0 – диаметр пятна в фокусе, м; N – линиятура, лин/м; $V_{\text{СК}}$ – скорость сканирования, м/с.

Результаты вычислений в порядке возрастания контрастности образцов представлены в таблице 4.2.

Таблица 4.2 – Плотность мощности q и эффективное время воздействия $t_{\text{эфф}}$

№ образца	Плотность мощности $q, \cdot 10^{11}$ Вт/м ²	Эффективное время воздействия $t_{\text{эфф}}$, мкс
3	6,79	24
16	13,60	3
14	5,10	45
9	1,13	180
2	1,13	72
11	6,79	60
6	9,06	90
15	9,06	45
4	13,60	30

В результате исследования снимков микроструктур QR-кода было выявлено, что поверхность представляет собой борозды, которые появляются в результате прохождения

лазерного луча по поверхности стали. Ширина борозды составляет порядка 0,03 мм, что соответствует диаметру лазерного пятна, однако ширина может незначительно меняться, так как маркировка каждого образца выполнялась по индивидуальным параметрам. Если образуется расстояние между бороздами, то оно достигает значения 0,01 мм, и варьируется (рисунок 4.11 [98]) в зависимости от параметров, особенно от линеатуры.

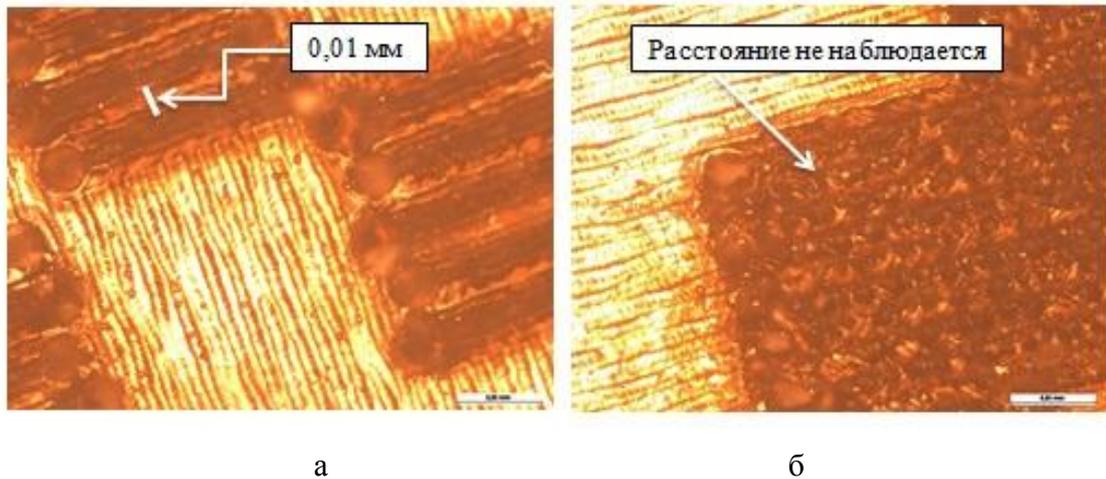


Рисунок 4.11 – Различие в расстоянии между бороздами для образцов, $\times 20$: № 9 (а); № 2 (б) [98]

Наличие расстояния между бороздами отрицательно сказывается на контрастности кода, так как данные промежутки между проходами лазера обладают меньшей поглощательной и большей отражательной способностью, чем борозды. Повышение линеатуры способствует повышению контрастности. На профилограммах также наблюдается распределение рассматриваемых расстояний (рисунок 4.12), следовательно исследование характера распределения борозд не ограничивается применением микроскопа.

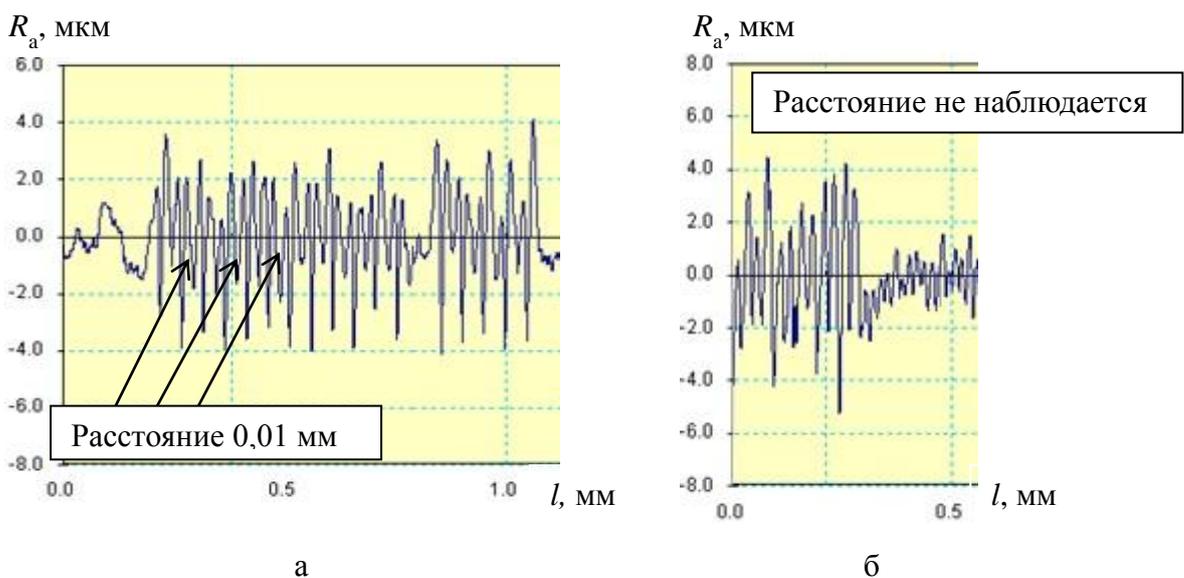


Рисунок 4.12 – Расстояние между бороздами для образцов: № 9 (а); № 2 (б)

Энергия первого импульса, по данным разработчиков лазерного оборудования, примерно в 1,5 раза превышает последующие импульсы [88]. Увеличение интенсивности лазерного излучения, наряду с оплавлением поверхности, приводит к формированию системы концентрических колец в начале каждого прохода на поверхности стали (рисунок 4.13).

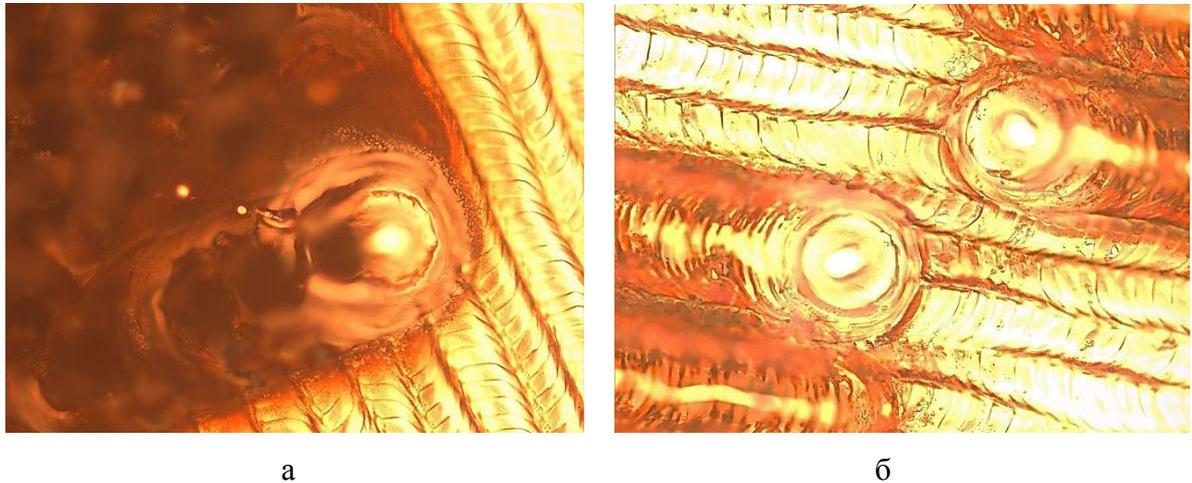


Рисунок 4.13 – Система концентрических колец первого импульса на образцах: № 4 (а); № 16 (б)

Интенсивность мощности последующих импульсов влияет на рельеф поверхности кода. При росте интенсивности происходит увеличение степени оплавления поверхности с одновременным повышением высоты волнового рельефа, который образуется в результате неустойчивостей. Средняя плотность мощности, малое время воздействия образца 8 и высокая интенсивность при крайне малом времени воздействия образца 6 обеспечили создание незначительного волнового рельефа поверхности стали (рисунок 4.14 [64]). Данные об отсутствии значительной шероховатости подтверждаются профилограммами (рисунок 4.15 [108]).

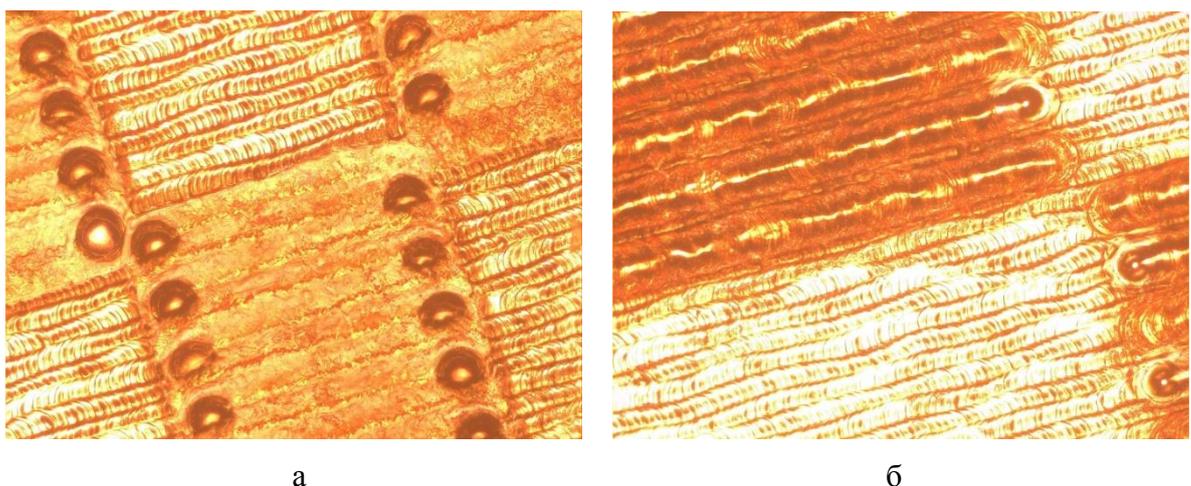


Рисунок 4.14 – Рельеф поверхности образцов:

№ 3 ($q = 6,79 \cdot 10^{11}$ Вт/м², $t_{эфф} = 24$ мкс) (а); № 16 ($q = 13,6 \cdot 10^{11}$ Вт/м², $t_{эфф} = 3$ мкс) (б) [64]

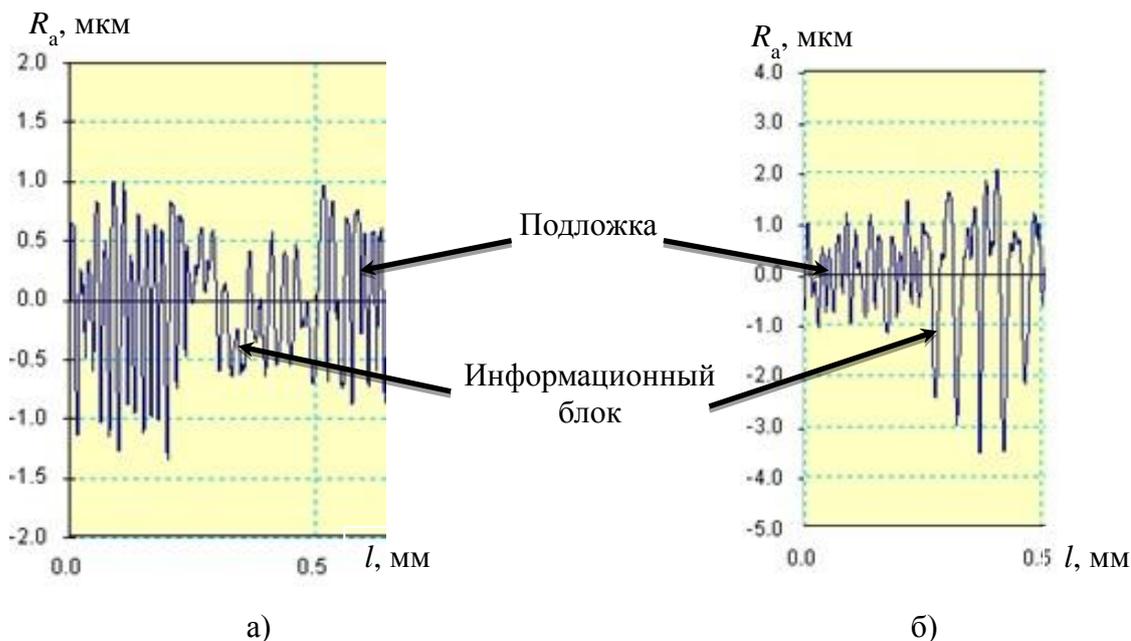


Рисунок 4.15 – Рельеф поверхности образцов: № 3 (а); № 16 (б) [108]

Повышение интенсивности приводит к интенсивному удалению материала из зоны воздействия лазерного излучения (происходит увеличение глубины борозды) из-за выгорания железа и действия паров отдачи (рисунок 4.16). Наблюдается увеличение выступа борозд прохода лазера при увеличении скорости лазерного луча (рисунок 4.17 [108]) и наличии высоких интенсивностей излучения, так как доля расплавленного металла не успевает распространиться с помощью процесса термокапиллярной неустойчивости. Увеличение глубины борозды и появление наростов способствует увеличению поглощательной способности информационного блока кода.

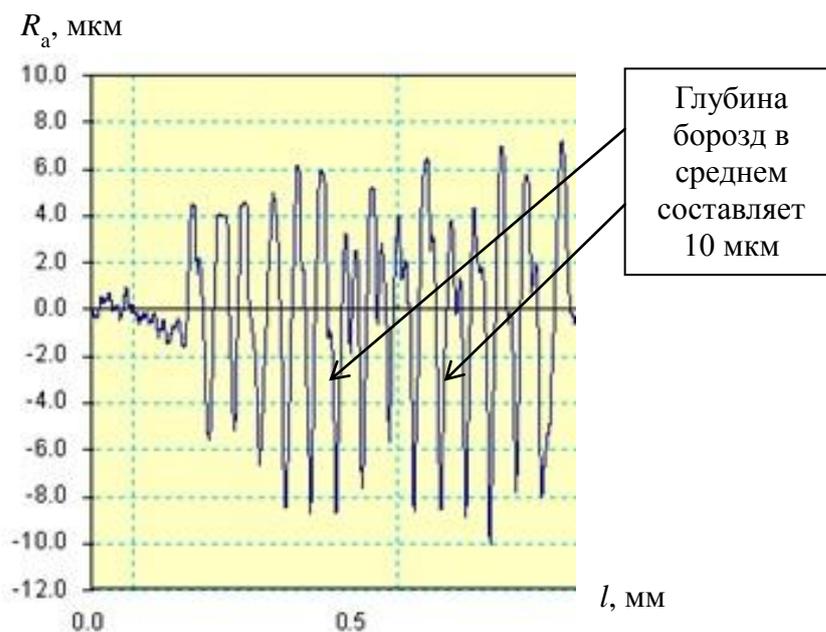


Рисунок 4.16 – Профилограмма образца № 4 ($q = 13,6 \cdot 10^{11}$ Вт/м², $t_{эфф} = 30$ мкс)

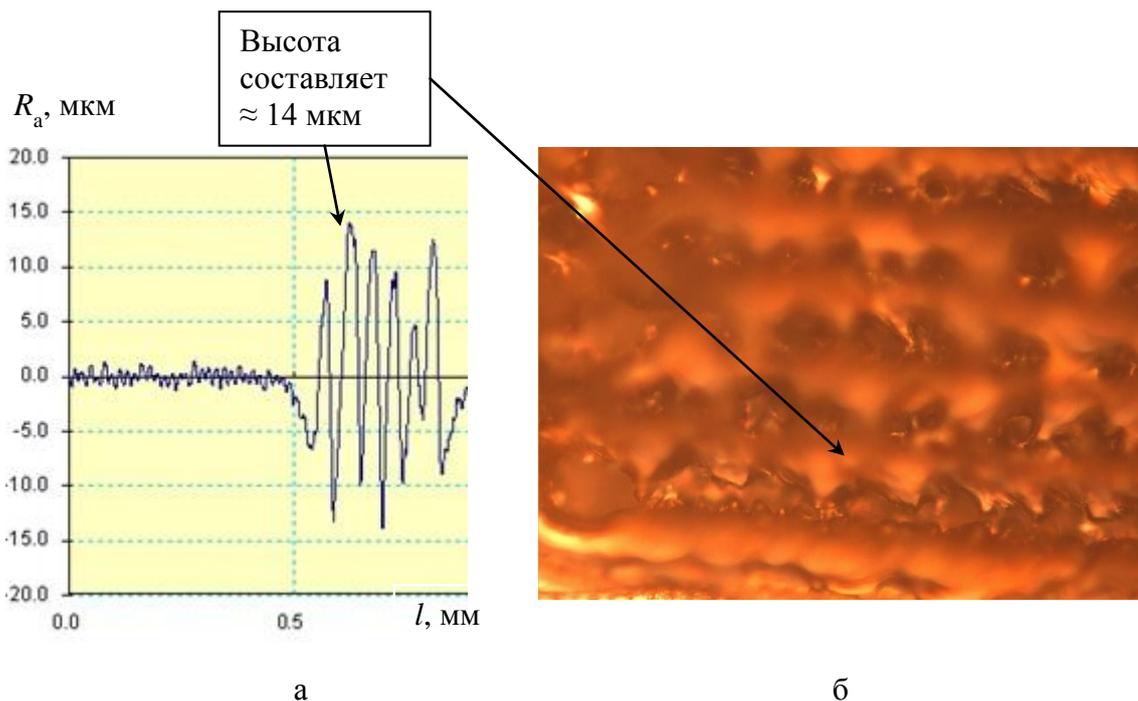


Рисунок 4.17 – Образец № 15 ($q = 9,06 \cdot 10^{11}$ Вт/м², $V = 25$ мм/с):
профилограмма (а); микроструктура, $\times 50$ (б) [109]

Анализ профилограмм показал, что расположение пиков шероховатости соответствует наростам в области воздействия потока излучения, которые заметны на снимках микроструктуры, следовательно, использование профилометра пригодно для изучения сложного рельефа поверхности после лазерного облучения. С помощью профилограмм были выявлены участки на поверхности кодов № 6, 15, 2 (рисунок 4.18 (а), 4.19 (а), 4.20 (а) соответственно), их микронеровности имели отличие от распределения борозд других образцов.

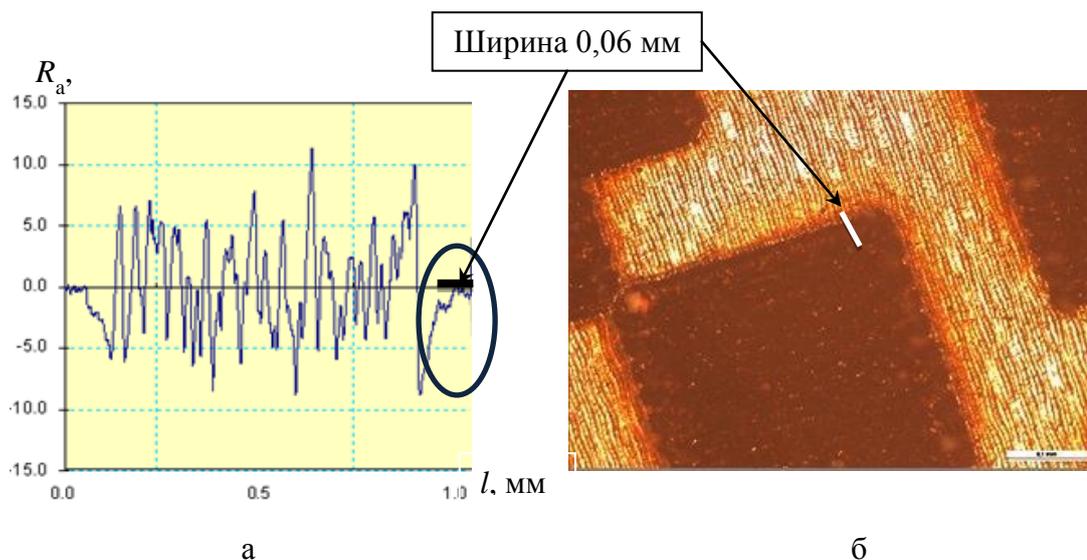


Рисунок 4.18 – Образец № 6 ($q = 9,06 \cdot 10^{11}$ Вт/м², $t_{\text{эфф}} = 90$ мкс):
профилограмма (а); микроструктура, $\times 10$ (б)

Существование данных участков и их рельеф являются трудноопределимыми по снимкам микроструктур (рисунок 4.18 (б), 4.19 (б), 4.20 (б)).

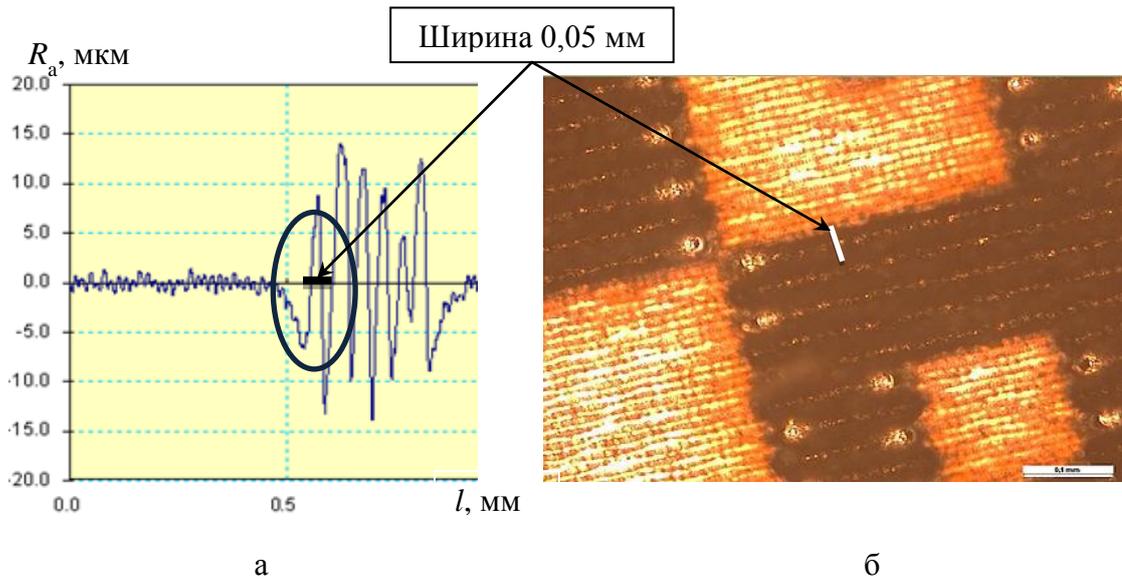


Рисунок 4.19 – Образец № 15 ($q = 9,06 \cdot 10^{11}$ Вт/м², $t_{эфф} = 45$ мкс):
профилограмма (а); микроструктура, $\times 10$ (б)

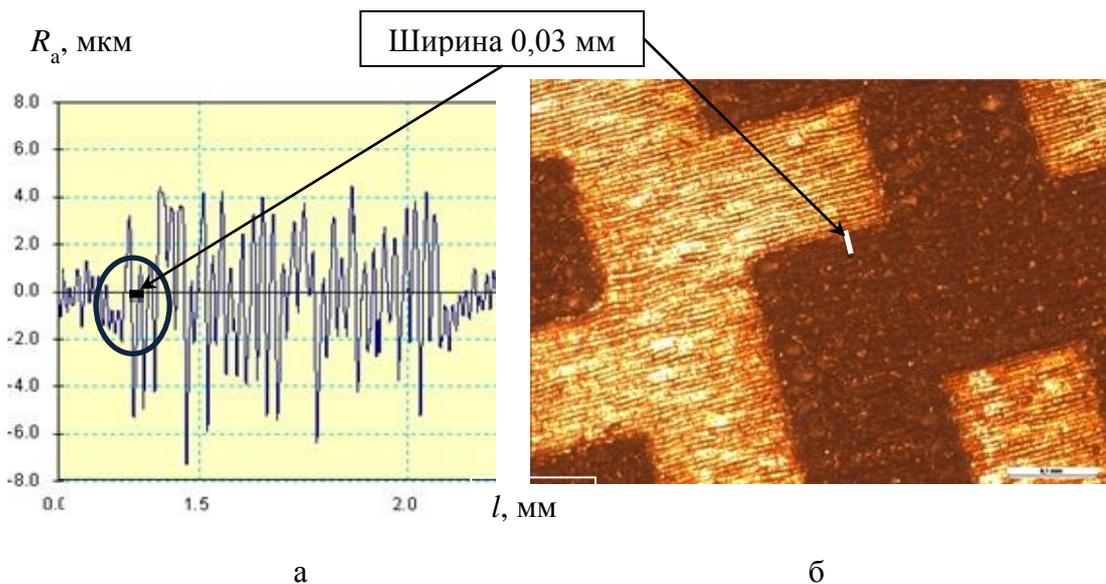


Рисунок 4.20 – Образец № 2 ($q = 1,13 \cdot 10^{11}$ Вт/м², $t_{эфф} = 72$ мкс):
профилограмма (а); микроструктура, $\times 10$ (б)

Судя по приведенным выше рисункам, при увеличении плотности мощности и эффективного времени воздействия, повышается зона оплавления на границе первого прохода информационного блока и подложки, что отображается на профилограммах в виде полукратера. На снимке микроструктуры этот участок характеризуется размытием границ кода. С другой стороны кратер ограничен наростом, так как за одним проходом лазера следует другой проход – происходит вытеснение расплавленного материала и образование пика.

Глубина оплавления, равная 60 мкм, была определена с помощью поперечного микрошлифа (рисунок 4.21). В нижней части оплавления наблюдается зона столбчатых кристаллов, выше – мелкозернистая зона. Слой, представляющий интерес для данной работы – слой окислов железа и хрома.

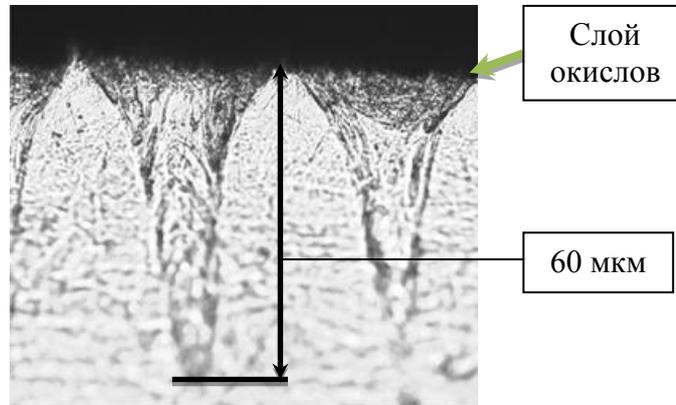


Рисунок 4.21 – Поперечный микрошлиф маркированной стали, $\times 50$

Исследование структуры поверхности образцов из стали 08X18H10 проведено методом рентгеноструктурного анализа с использованием излучения $\text{CuK}\alpha$. Для эксперимента были сделаны пластины размером 50×50 мм с нанесенной меткой. Лазерное воздействие на поверхность стального образца приводит к появлению ферритной фазы. Это связано с появлением оксидной фазы типа Me_3O_4 , в частности Fe_3O_4 (магнетит), а также присутствие в предповерхностном слое пленки такой фазы как Fe_2O_3 (гематит), что подтверждается исследованиями [20, 69].

Толщина слоя окислов зависит в большей степени от плотности мощности излучения и эффективного времени воздействия. При увеличении этих параметров толщина пленки также увеличивается. В зависимости от толщины слоя изменяется цветовой тон поверхности образца. Толщина слоя окислов образца 8 со средней плотностью мощности и малым временем воздействия обеспечивает появление интерференции тонких пленок (рисунок 4.22). При средней мощности и при времени большем, чем у образца 3, наблюдается коричневый цветовой тон, вероятно, из-за образования оксида Fe_2O_3 рыже-коричневого оттенка [85, 106] (рисунок 4.23 [110]). Установка высокой интенсивности при среднем времени воздействия приводит к выгоранию металла и образованию черного оксида Fe_3O_4 [85] (рисунок 4.24). Представленные ниже рисунки отображают цвет поверхности в окуляре микроскопа (слева) и на снятой камерой микроскопа микроструктуре (справа).

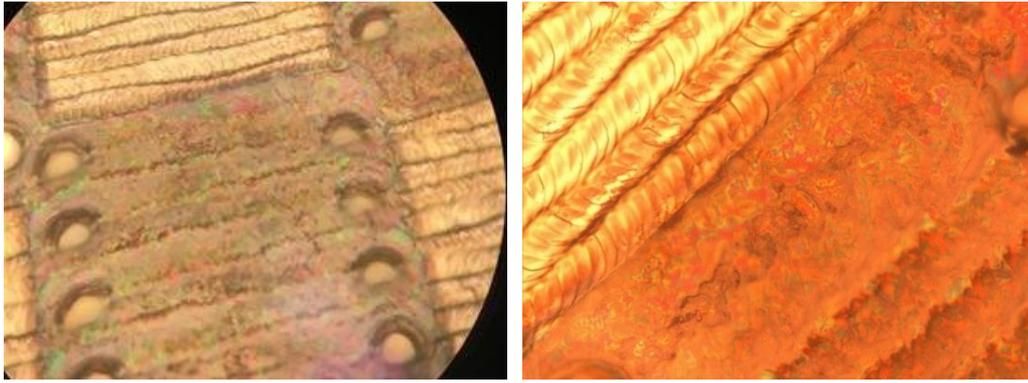


Рисунок 4.22 – Образец № 3 ($q = 6,79 \cdot 10^{11}$ Вт/м², $t_{эфф} = 24$ мкс), $\times 50$

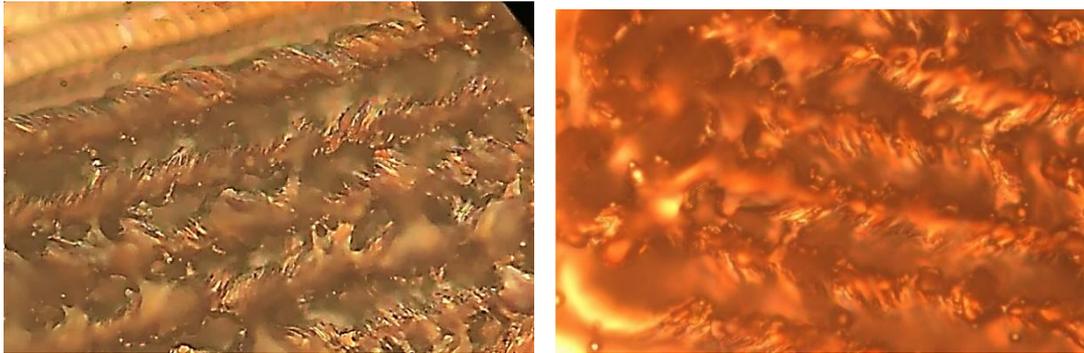


Рисунок 4.23 – Образец № 2 ($q = 1,13 \cdot 10^{11}$ Вт/м², $t_{эфф} = 72$ мкс), $\times 50$ [110]

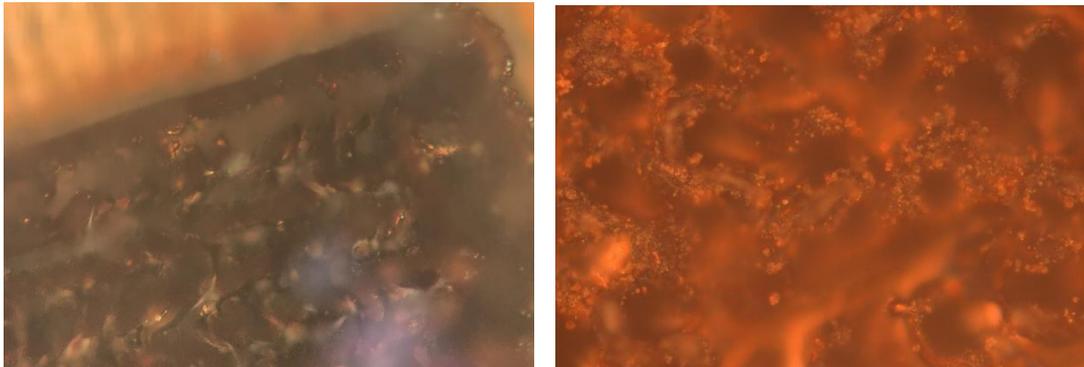


Рисунок 4.24 – Образец № 4 ($q = 13,6 \cdot 10^{11}$ Вт/м², $t_{эфф} = 30$ мкс), $\times 50$

4.3 Определение шероховатости поверхности после маркировки

При определении показателя контрастности K был использован показатель RGB – аддитивная цветовая модель, как правило, описывающая способ кодирования цвета для цветопроизведения, то есть была определена разница в характеристиках цвета различных участков изображения – подложки (белого поля) и совокупности информационных блоков. Показатель перепада шероховатости Δ необходим для оценки разницы между шероховатостью изображения (информационного блока) и шероховатостью фона (подложки). Показатели K и Δ образцов могут быть использованы для сравнения их между собой и определения вклада шероховатости в контрастность и, следовательно, в считываемость кода [108].

Полученные в ходе исследования показатели контрастности K и показатели перепада шероховатости между информационным блоком и подложкой Δ были сведены в таблицу 4.3 и отображены на гистограммах (рисунок 4.25, 4.26 соответственно).

Таблица 4.3 – Показатели K и Δ кода

№ образца	Контрастность	Шероховатость
	Показатель K , %	Показатель Δ , мкм
3	32	-0,11
16	52	0,75
14	64	1,42
9	68	1,66
2	71	2,30
11	75	2,46
6	81	3,14
15	82	4,28
4	83	8,00

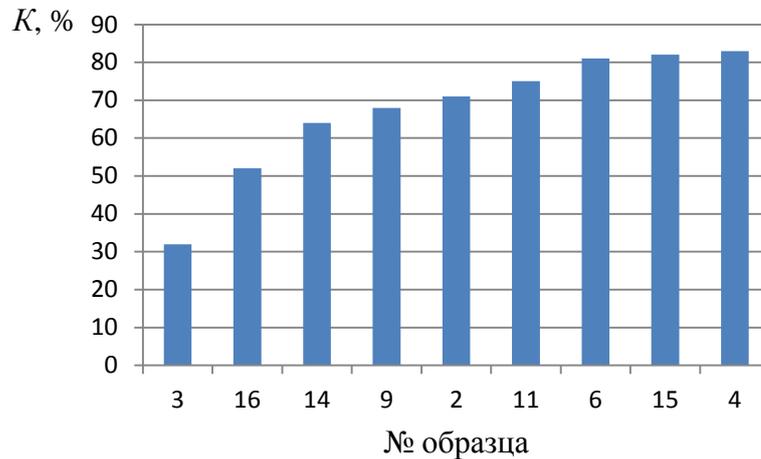


Рисунок 4.25 – Показатели контрастности K исследуемых образцов в порядке возрастания

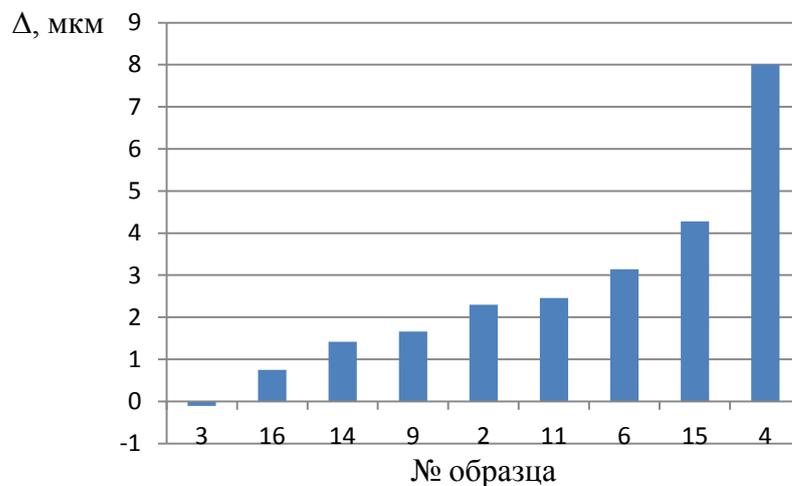


Рисунок 4.26 – Показатели перепада шероховатости Δ исследуемых образцов в порядке возрастания

Следует отметить, что в программе Microsoft Excel 2010 была произведена сортировка значений контрастности и перепада шероховатости от минимального значения к максимальному.

Полученные по результатам исследования гистограммы отражают наличие корреляции между контрастностью и показатели перепада шероховатости промаркированного образца [98].

Группа I образцов под номерами 3, 16, 14, 9 при распределении показателя контрастности по возрастанию находится в порядке, идентичном порядку распределения показателя перепада шероховатости. Причем наблюдается схожесть уровня показателей образцов относительно друг друга внутри данной группы.

Образцы под номерами 2, 11, 6, 15, 4 отличаются последовательностью позиций на гистограммах, однако относительно остальных образцов образуют группу II образцов, обладающих наибольшими показателями контрастности и перепада шероховатости. Образцы 6, 15, 4 обладают большей контрастностью, чем код, нанесенный принтером на белый лист бумаги, что означает уверенное и быстрое считывание QR-кода с данных образцов.

Вариация показателя контрастности внутри группы II составляет 10 %, разница показателя перепада шероховатости внутри данной группы значительная (≈ 5 мкм). Минимальный показатель шероховатости наблюдается по гистограмме у образца № 2, обладающего максимальной контрастностью, а максимальный по шероховатости образец № 4 обладает контрастностью, незначительно меньшей, чем у образца № 2.

Общепринятыми основными характеристиками цвета являются светлота (вариации степени светлого и темного), насыщенность (ярче или бледнее), цветовой тон [40].

Наблюдается серо-желтый цветовой тон у образцов 8 и 6, обладающих малым эффективным временем воздействия, при довольно высоких плотностях мощности. Коричневый цветовой тон преобладает у образцов 0, 1, 5 с наименьшими показателями плотности мощности среди исследуемых образцов. Черным цветовым тоном обладают образцы 4, 3, 7, 2, имеющие высокие показатели плотности мощности и эффективного времени воздействия.

Структура в зоне обработки, вследствие быстрого затвердевания расплавленной доли, становится более шероховатой. Увеличивается склонность к испарению и глубина проникновения лазерного луча. С увеличением шероховатости поверхности наблюдается рост поглощательной способности твердых тел.

Визуальный макроанализ показал, что характеристика цвета «насыщенность» (ярко или тускло) минимальна в образцах 3, 16, обладающих малой шероховатостью вследствие малого времени воздействия. Совокупность неудовлетворительных характеристик цвета (цветового

тона и насыщенности) определила контрастность образцов 3, 16 как наименьшую среди рассматриваемых.

Образцы 2, 9, 14 показали среднюю контрастность вследствие наличия рыже-коричневого цветового тона и средних показателей перепада шероховатости Δ .

Код образцов 4, 6, 11, 15 насыщенный, контрастность внутри группы определялась долей черного цветового тона – доля увеличивалась с повышением плотности мощности при сохранении среднего времени воздействия. Код образца с высоким показателем шероховатости не является самым контрастным, так как больший вклад в считываемость внес цветовой тон (доля коричневого тона больше, чем у образца 4). Понижение контрастности вследствие наличия зон оплавления на границах наблюдается у образцов 6 и 15. Границы информационных блоков образца 6 сильно размыты, что приводит к понижению показателя RGB белого поля, значит уменьшению контрастности кода при сохранении отличных показателей RGB для информационного блока.

Высокая мощность и среднее время воздействия наблюдается у образца 4, эти показатели обеспечили маркировку испарением с малой долей расплавленного металла. Результатами маркировки при таком режиме являются четкие границы информационных блоков, насыщенность и наибольшая доля черного цветового тона в группе, следовательно, наибольшая считываемость.

Можно сделать вывод, что на контрастность и считываемость кода оказывает действие цвета поверхности. Эффект окрашивания поверхности металла при воздействии лазерного излучения может быть вызван двумя процессами. Первостепенным процессом является образование оксидных диэлектрических пленок. Однако при высоких значениях плотности световых потоков сканирования лазерным пучком наблюдается увеличение шероховатости поверхности – происходит формирование дополнительного параметра, вносящего вклад в создание контрастности. Поэтому необходим также анализ влияния дифракционных эффектов на цвет, а значит и на контрастность кода.

Лазерное импульсное нагревание предоставляет возможность управления геометрической структурой образующихся окислов и степенью окисления металлов, что позволяет создавать необходимую для считывания контрастность рисунка при маркировании.

4.4 Выводы по главе 4

1. Проанализирована шероховатость поверхности маркированных стальных образцов с помощью профилограмм и снимков микроструктур. Анализ показал возможность определения различных характеристик и дефектов поверхности, как с помощью снимков микроструктур, так и посредством применения профилограмм.

2. После маркировки поверхность приобретает бороздчатую структуру. Борозды информационного кода имеют ширину 30 мкм, глубину оплавления 60 мкм и расстояние между бороздами, равное 10 мкм и изменяющееся в зависимости от линиатуры и плотности мощности лазерного излучения. Высота наростов по краям борозды информационного блока варьируется от 0,5 мкм (у образца со средней плотностью мощности и малым временем воздействия) до 16 мкм (у образца с высокой плотностью мощности и средним временем воздействия) вследствие протекания различных физических процессов.

3. Обнаружены следующие дефекты: образование системы концентрических колец после воздействия мощного первого импульса прохода, наличие рассеяния границ информационного блока у образцов с высокой и средней плотностью мощности и большим временем воздействия.

4. Определена контрастность и шероховатость кода и выявлена зависимость между этими показателями – контрастность кода повышается при увеличении шероховатости. Однако шероховатость имеет меньший вклад в повышение контрастности, чем цветовой тон поверхности информационного блока и подложки.

ГЛАВА 5 ИССЛЕДОВАНИЕ КОРРОЗИОННЫХ СВОЙСТВ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВОВ, ОБРАБОТАННЫХ СИСТЕМОЙ ПРЕЦИЗИОННОЙ ЛАЗЕРНОЙ МАРКИРОВКИ

5.1 Испытание на стойкость к межкристаллитной коррозии

Было проведено испытание на стойкость образца с лазерной маркировкой к межкристаллитной коррозии (МКК) (приложение А). Для выявления МКК после кипячения в реактиве образец загнули на угол $90^\circ \pm 5^\circ$. Трещины на образце отсутствуют (в том числе и продольные, и трещины на кромках). Это свидетельствует о стойкости стали к МКК, а также о том, что нанесение лазерной маркировки не спровоцировало образование МКК (рисунок 5.1).

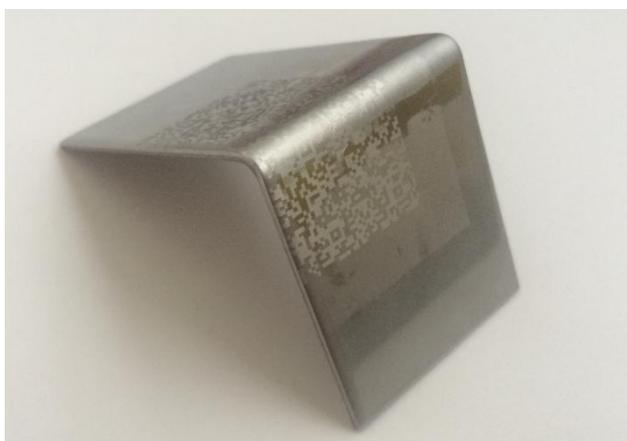
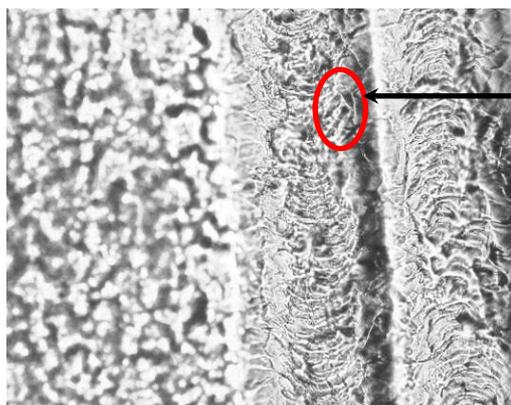


Рисунок 5.1 – Образец после испытаний на стойкость к МКК

После испытаний образец был исследован с помощью микроскопа (рисунок 5.2).



Утолщения
межзеренных
границ

Рисунок 5.2 – Образец после испытаний на МКК($\times 50$)

При увеличении в 50 раз на вершинах борозд маркировки заметны утолщения межзеренных границ, что свидетельствует о воздействии лазерной маркировки на свойства стали. Однако, данный факт не является основанием для отрицательной оценки результатов

эксперимента. Сдаточной характеристикой подтверждения стойкости к МКК по [32] является визуальный контроль с применением лупы (увеличение 7-12 раз).

При металлографическом контроле признаком стойкости к МКК считается разрушение границ зерен на максимальную глубину до 30 мкм [55]. Очевидно, что данные критерии соблюдены.

5.2 Испытания на устойчивость маркировки к воздействию растворов щелочей, кислот и солевому раствору

Образец, помещенный в 9 %-ный водный раствор уксусной кислоты, визуально не подвергся воздействию раствора кислоты (рисунок 5.3 а, б). Считываемость кода сохранилась.

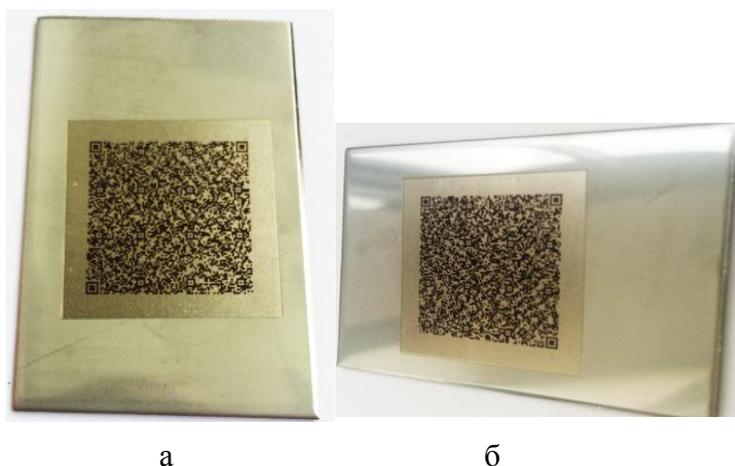


Рисунок 5.3 – Образец до (а) и после (б) воздействия раствора уксусной кислоты

Образец, помещенный в 10 %-ный солевой раствор (NaCl), подвергся воздействию солевого раствора (рисунок 5.4). По границам лазерной маркировки наблюдается ярко выраженный коррозионный процесс образования окислов железа ярко-рыжего цвета. Код не считывается.

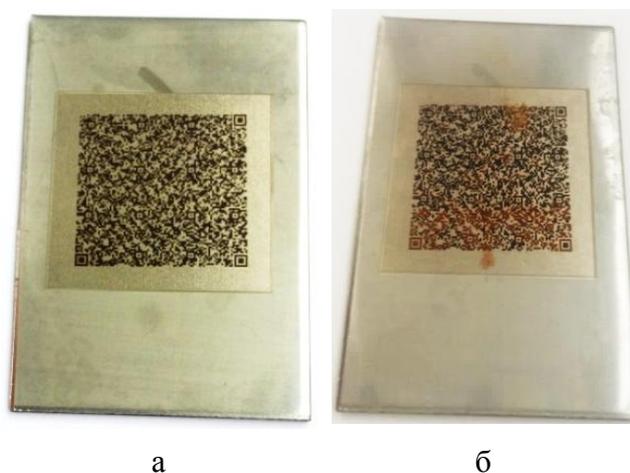


Рисунок 5.4 – Образец до (а) и после (б) воздействия соляного раствора

Образец, помещенный в 10 %-ный раствор гидроксида натрия (NaOH), визуально не подвергся воздействию щелочи (рисунок 5.5). Считываемость кода сохранилась.

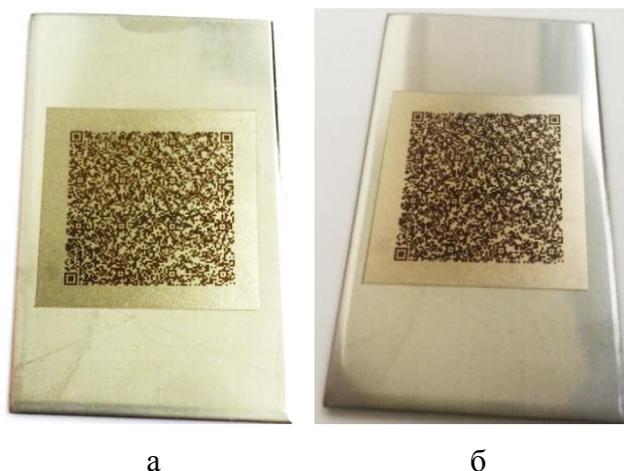


Рисунок 5.5— Образец до (а) и после (б) щелочного раствора гидроксида натрия

Образец, помещенный в 10 %-ный раствор серной кислоты (H_2SO_4), подвергся воздействию раствора (рисунок 5.6). Прошла химическая реакция с самим металлом, растворился исходный металл. Раствор приобрел голубой оттенок. Код не считывается.

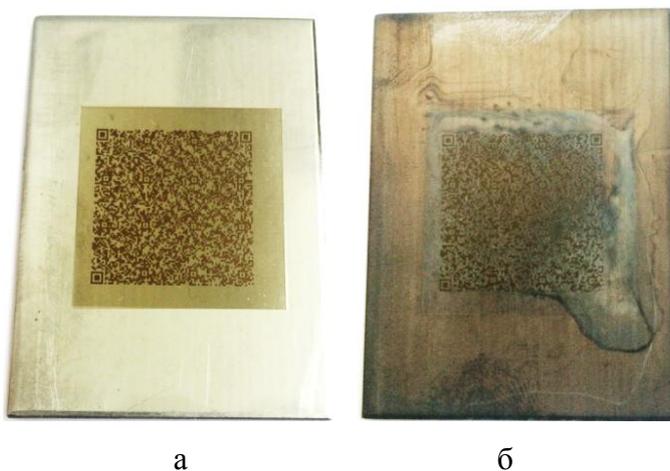


Рисунок 5.6 – Образец до (а) и после (б) раствора серной кислоты

Образец, помещенный в 10 %-ный раствор азотной кислоты (HNO_3), визуально подвергся воздействию раствора: код стал менее ярким и контрастным, но считываемость кода не изменилась (рисунок 5.7).

Образец, помещенный в 10%-ный раствор соляной кислоты (HCl), подвергся воздействию раствора (рисунок 5.8). Прошла химическая реакция с самим металлом, растворился исходный металл. Раствор приобрел ярко-зеленый цвет. Код не считывается из-за осветления.

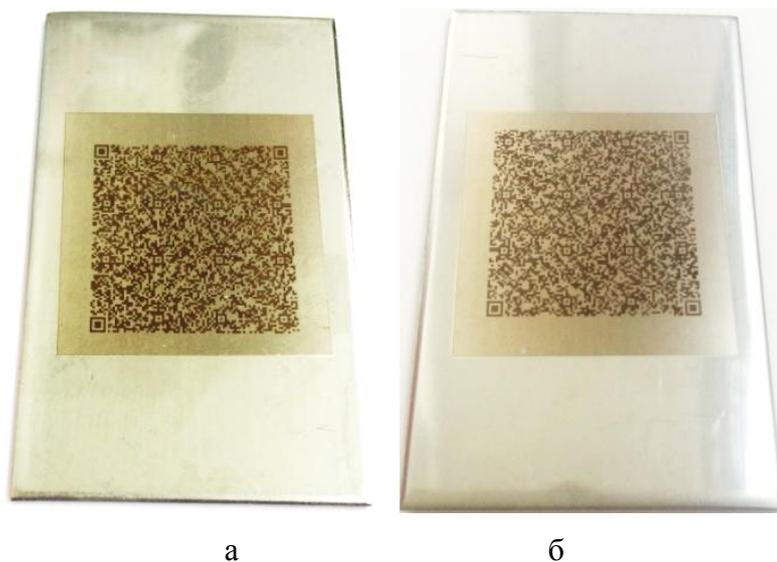


Рисунок 5.7 – Образец до (а) и после (б) раствора азотной кислоты

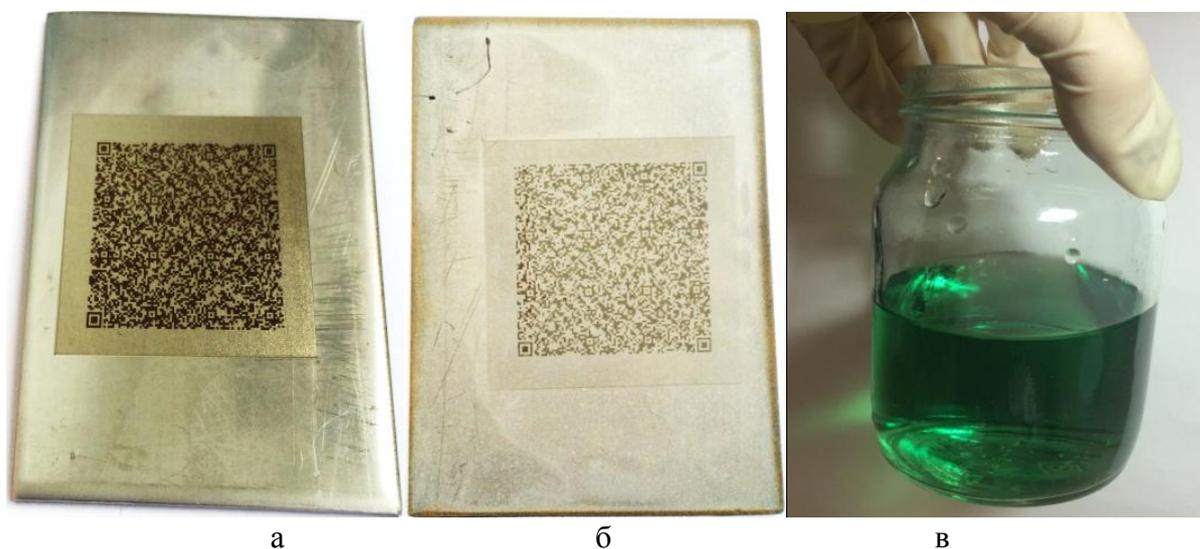


Рисунок 5.8 – Образец до (а) и после (б) раствора соляной кислоты, раствор после выдержки образца (в)

Таким образом, на стойкость металла и лазерной маркировки влияет химический состав раствора. При наличии в одной среде ионов-активаторов (Cl^- , SO_4^{2-}) происходит нарушение сплошности пассивирующей пленки оксида и наблюдается химическая реакция и частичное растворение металла на отдельных участках.

Также в ухудшение коррозионной стойкости может вносить вклад повышенная шероховатость участков лазерной маркировки. Также возможно, что образующийся в ходе лазерного воздействия оксид – дефектный, пористый или недостаточно плотный и не предохраняет лежащие под ним слои металла от дальнейшего окисления.

Сводные результаты испытаний представлены в таблице 5.1.

Таблица 5.1 – Результаты испытаний образцов в растворах кислот, щелочей и соляном растворе

№ опыта	Среда испытания (водные растворы)	Время испытания, ч.	Результат	Примечание
1	9%-ный р-р уксусной кислоты	100	Нет воздействия	Считываемость сохранилась
2	10%-ный р-р поваренной соли		Есть воздействие	Коррозия по границам кода. Код не считывается
3	10%-ный р-р гидроксида натрия		Нет воздействия	Считываемость сохранилась
4	10%-ный р-р серной кислоты		Есть воздействие	Растворение самого металла. Код не считывается.
5	10%-ный р-р азотной кислоты		Есть воздействие	Код менее яркий и контрастный. Считываемость сохранилась
6	10%-ный р-р соляной кислоты		Есть воздействие	Растворение самого металла. Код не считывается.

5.2.1 Изучение структуры поверхности

При увеличении исходной поверхности металла образца видна поверхность холоднокатаного листа с проявлением структуры аустенит (рисунок 5.9).

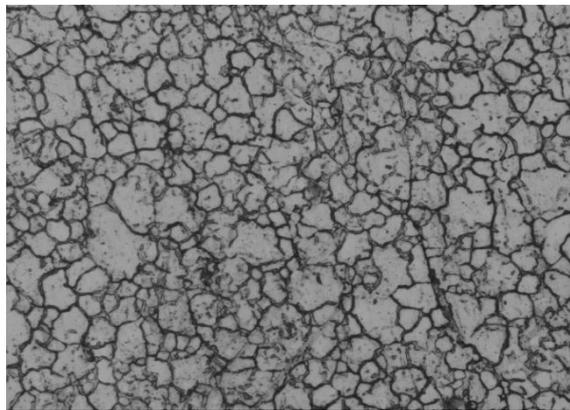
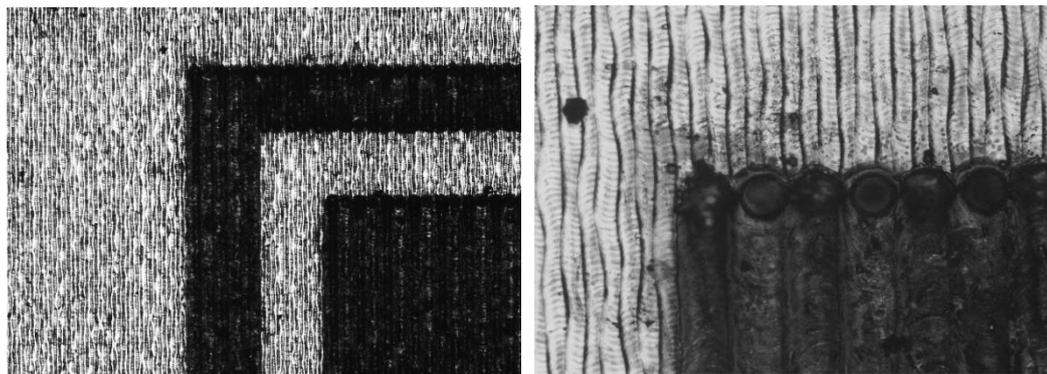


Рисунок 5.9 – Исходная поверхность образца из стали 08X18H10 ($\times 50$)

Так как маркировка производится растровым путем, а не векторным, при увеличении поверхности образца после нанесения маркировки наблюдается строчный рельеф поверхности (рисунок 5.10 а). Каждая канавка соответствует одному проходу лазера. В начале каждого прохода лазера наблюдается кратер с системой колец, расположенных концентрически относительно центра зоны нагрева (рисунок 5.10 б). Это можно объяснить тем, что энергия

первого импульса, по данным разработчиков лазерного оборудования, примерно в 1,5 раза превышает последующие импульсы [88, 104].



а

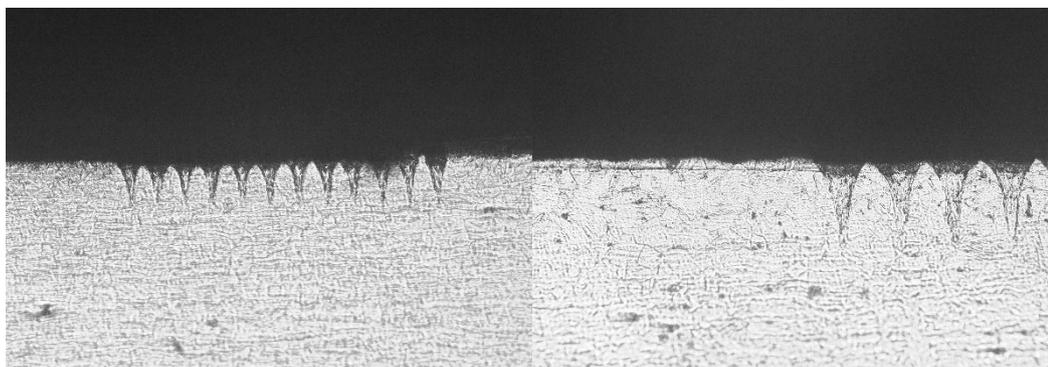
б

Рисунок 5.10 – Поверхность после нанесения маркировки: $\times 5$ (а); $\times 20$ (б)

Затвердевание поверхности сопровождается рядом сопутствующих эффектов, приводящих к возмущению поверхности расплава и появлению волн жидкого металла, движущихся к краю зоны расплава. К числу возмущений относятся конвективные потоки в расплаве и ряд других факторов [84, 88].

5.2.2 Изучение микроструктуры поперечного микрошлифа

На микрошлифах в структуре исходного металла наблюдается аустенит с ярко выраженной полосчатой структурой (холоднокатаный тонкий лист) (рисунок 5.11).



а

б

Рисунок 5.11 – Микрошлиф при увеличении: $\times 10$ (а); $\times 20$ (б)

Зона воздействия излучения на образец имеет четкие границы, обусловленные расплавлением металла. В приповерхностной зоне наблюдается, так называемый, шлаковый слой, состоящий в основном из окислов железа и других продуктов химикотермического взаимодействия излучения со сплавом в атмосфере воздуха и растворенных в металле газов. Шлаковый слой содержит много пор. Затем идет мелкозернистая структура литого

металла [86]. Далее идет слой дендритно-ячеистой структуры, имеющей признаки направленной столбчатой кристаллизации (рисунок 5.12).

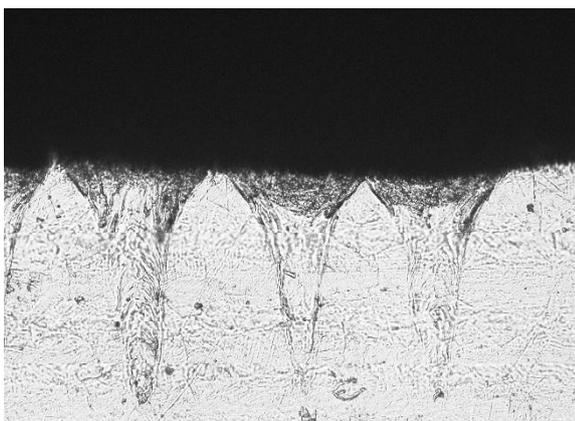


Рисунок 5.12 – Совмещенные фотографии микрошлифа ($\times 50$)

Общая глубина оплавления составляет около 0,8 мкм. Так как сама сталь 08X18H10 мягкая, то микрошлиф сложен в изготовлении. Поверхность данного микрошлифа имеет небольшой уклон (так называемый «завал»), что становится заметным при увеличении в 50 раз. Поэтому для наглядной картины структуры зоны воздействия при данном увеличении было сделано 4 фотографии, а затем четкие участки каждой фотографии наложены друг на друга. Стоит отметить, что продольные полосы не свидетельствуют об изменении структуры, а лишь являются погрешностью фотографий.

5.2.3 Определение микротвердости

При измерении микротвердости образца с криволинейной поверхностью числа микротвердости имеют условное значение – для сравнения микротвердости такой же неровной поверхности по ГОСТ 9450-76.

Поэтому для сравнительной оценки микротвердость замерялась в трех местах (рисунок 5.14 [61]).

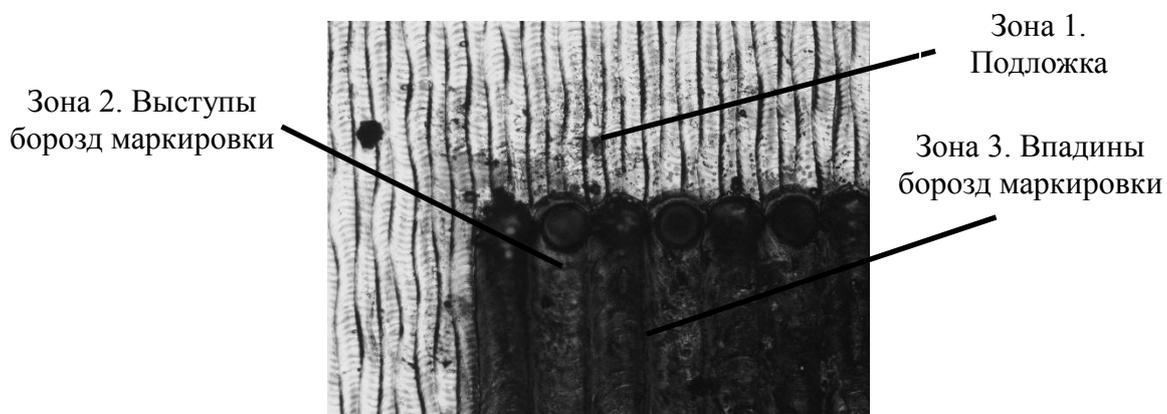


Рисунок 5.14 – Схема измерения микротвердости образца: 1 – подложка, 2 – выступы борозд маркировки, 3 – впадины борозд маркировки [61]

Результаты замера диаметра отпечатка и расчета значений микротвердости по формуле 2.4, а также средней микротвердости представлены в таблице 5.2.

Таблица 5.2 – Результаты замера микротвердости на образце

Место замера	Нагрузка, Н (гс)	$d_{отп.}$, усл.ед.	$d_{отп.}$, мкм	Число микротвердости, МПа	Число средней микротвердости, МПа
Зона 1	0,981 (100)	88	26,4	2609,6	2637,2
		84	25,2	2864,0	
		88	26,4	2609,6	
		89	26,7	2551,3	
		89	26,7	2551,3	
Зона 2	0,981 (100)	84	25,2	2864,0	2820,1
		84	25,2	2864,0	
		79	25,8	2732,4	
Зона 3	0,981 (100)	84	25,2	2864,0	3087,2
		80	24,0	3157,6	
		82	24,6	3005,5	
		78	23,4	3321,6	

Таким образом, твердость оплавленной зоны при большей мощности лазера выше (темные участки кода), чем твердость зоны, обработанной лазерным излучением меньшей мощности (подложка).

5.3 Изучение стойкости лазерной маркировки к температурному воздействию в водной среде

Образец был помещен в кипящую водопроводную воду при $t = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 3 часов. В результате эксперимента сама маркировка не поменяла свой цвет, подложка немного потемнела, считываемость кода сохранилась (рисунок 5.15 а).

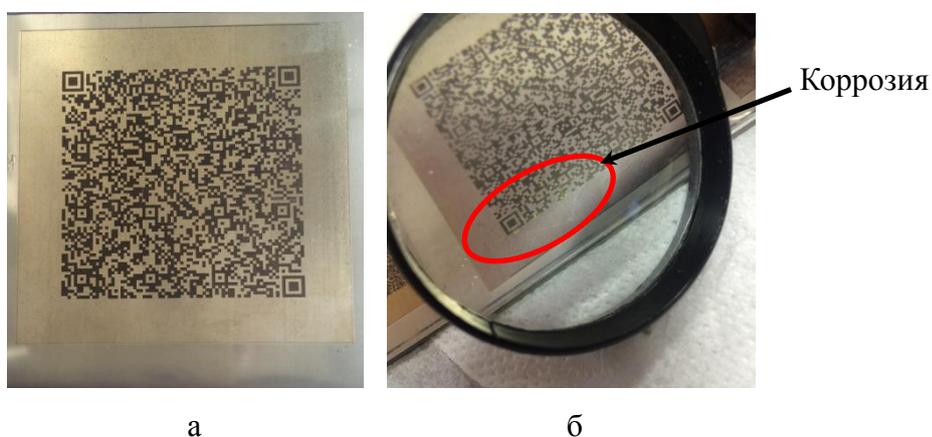


Рисунок 5.15 – Образец с маркировкой до (а) и после (б) кипячения

Однако, после просушки образца, по границам маркировки появилась коррозия (рисунок 5.15 б). Это можно объяснить наличием в водопроводной воде агрессивных ионов хлора. Таким образом, нежелательно применение деталей с лазерной маркировкой в данных условиях работы.

5.4 Испытания на устойчивость маркировки воздействию растворов щелочей, кислот и ПАВ, входящих в состав сильнодействующих моющих средств

Для данного исследования были подготовлены семь идентичных образцов из стали 08Х18Н10, обработанных системой лазерной маркировки (рисунок 5.16).

Первые три образца были помещены в средства с кислой активной средой.

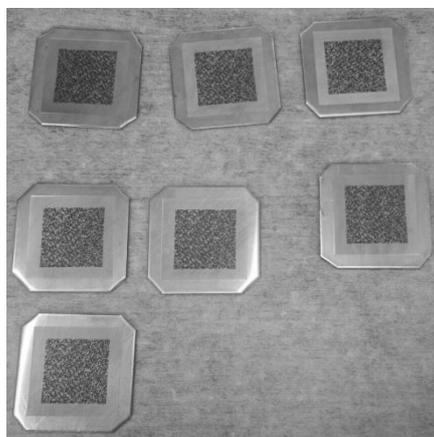
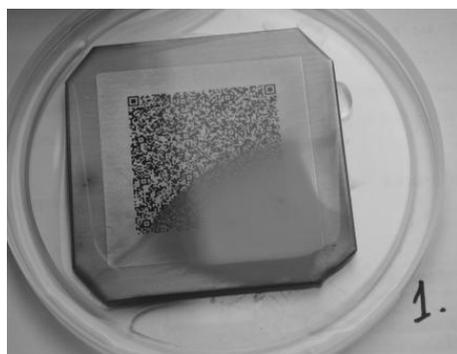
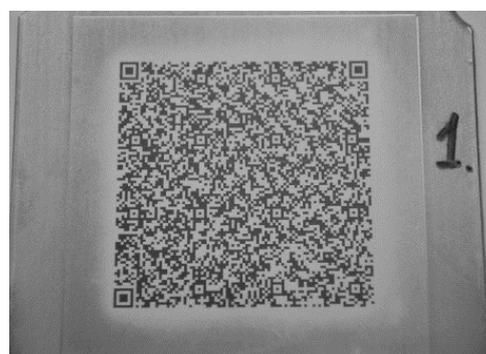


Рисунок 5.16 – Образцы для исследования

Первый образец, помещенный в средство марки «Sarma», визуально не претерпел значительных изменений в зоне обработки. На рисунке 5.17 а представлен образец только извлеченный из раствора до промывки проточной водой, желтоватый осадок, вероятнее всего представляет собой взвесь солей, входящих в состав средства. На поверхности подложки по периметру наблюдается легкое затемнение поверхности (рисунок 5.17 б).



а



б

Рисунок 5.17 – Образец до (а) и после (б) промывки, при выдержке в «Sarma»

На образце, помещенном в «Санокс», структурных изменений также не произошло, однако, на поверхности отчетливо виден темно зеленая пленка солей (рисунок 5.18).

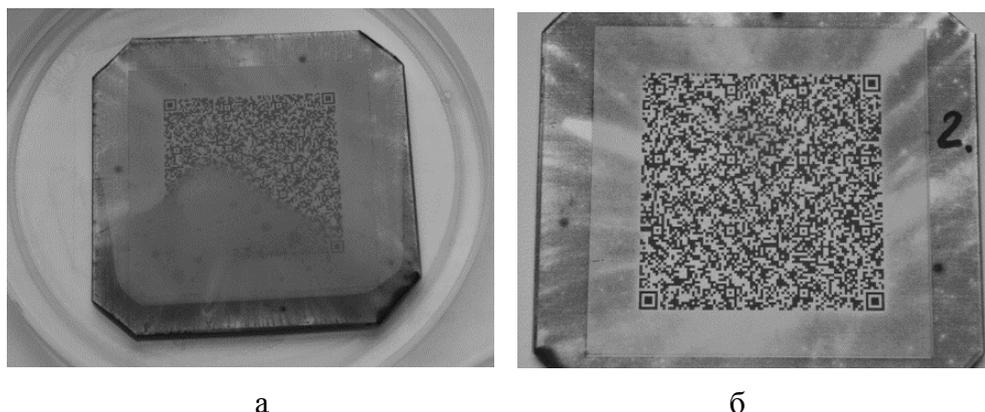


Рисунок 5.18 – Образец до (а) и после (б) промывки, при выдержке в «Санокс»

Образец, помещенный в «Туалетный утенок», видимых изменений не претерпел (рисунок 5.19).



Рисунок 5.19 – Образец до (а) и после (б) промывки, при выдержке в «Туалетный утенок»

Образец, помещенный в «Химитек универсал-ПД» также визуально не подвергся воздействию, однако проточной водой не удалось удалить кристаллы солей, выросших на поверхности кода за время выдержки, при этом данные кристаллы локально снизили контрастность (рисунок 5.20).

Образец, помещенный в «Белизну», подвергся значительным изменениям (рисунок 5.21). За время выдержки произошла химическая реакция, которая привела к образованию питтинговой коррозии. На рисунке 5.21 а [54] отчетливо видны сгустки черных окислов в местах наибольшей коррозии. Для наглядности, на рисунке 5.21 б питтинги выделены кружками.

Образец, помещенный в «Sanfor universal», претерпел схожие изменения, однако, в меньших масштабах. Питтинги визуально различимы на поверхности кода (рисунок 5.22 [55]).



Рисунок 5.20– Образец до (а) и после (б) промывки, при выдержке в «Химитек универсал-ПД»

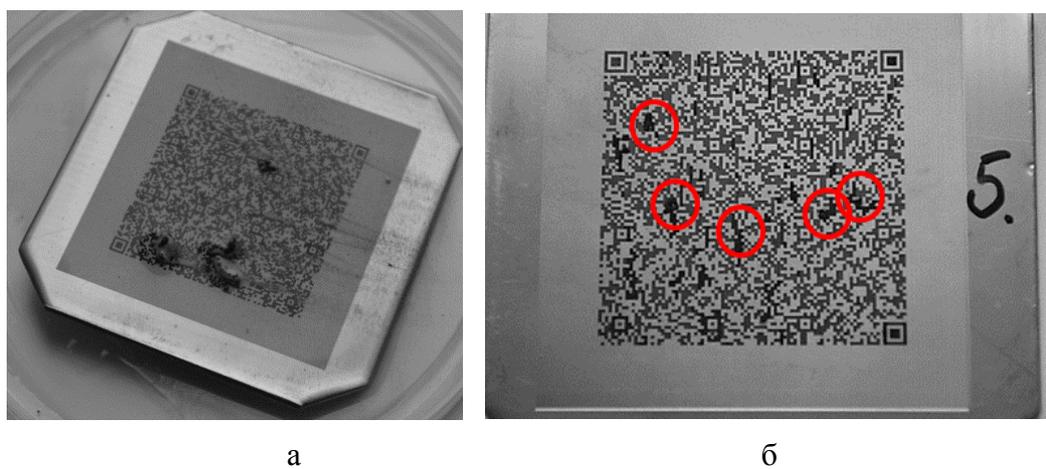


Рисунок 5.21 – Образец до (а) и после (б) промывки, при выдержке в «Sanfor белизна» [54]

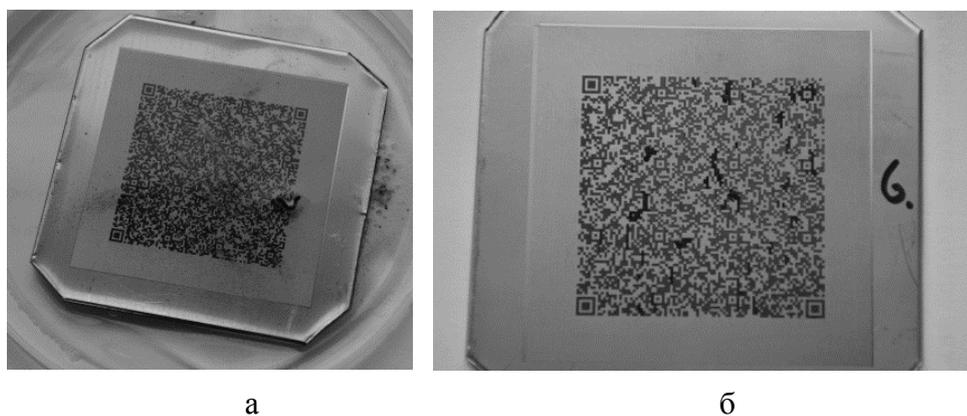


Рисунок 5.22 – Образец до (а) и после (б) промывки, при выдержке в «Sanfor universal» [55]

Образец, помещенный в «Чистин сток», визуально подвергся питтинг-коррозии, но в меньшей степени в сравнении с предыдущими образцами (рисунок 5.23).



а

б

Рисунок 5.23 – Образец до (а) и после (б) промывки, при выдержке в «Чистин сток»

Помимо визуального осмотра каждый образец был проверен на предмет считываемости при помощи специального программного обеспечения, установленного на мобильное устройство. Результаты данной проверки представлены в таблице 5.3.

Таблица 5.3 – Результаты проверки образцов на считываемость

№ образца	Номер считывания				
	1	2	3	4	5
1	+	+	+	+	+
2	+	+3	+	+3	+
3	+	+	+	+	+
4	+	3	3	+	+
5	+	-	3	+	+
6	+3	3	+	3	+
7	+	+3	+3	+	+3

Обозначения:

«+» - Считываемость без задержек;

«-» - Считываемость отсутствует (ошибочная считываемость);

«+3» - Считываемость с задержкой;

«3» - Значительные задержки.

Соответственно, считываемость первого образца полностью сохранилась. Считываемость второго образца сохранилась, тем не менее, регистрация кода стала происходить с видимой задержкой, вероятнее всего по причине снижения контрастности, вызванной возникновением соляной пленки. Третий образец полностью сохранил считываемость. Четвертый образец сохранил считываемость, однако, были зафиксированы значительные задержки, вызванные не полным удалением кристаллов солей с поверхности маркировки. Считываемость пятого образца сохранилась частично, из 5 регистраций успешных было всего 3, при этом одна регистрация закончилась ошибочным считыванием.

Считываемость шестого образца сохранилась, но со значительными задержками. Последний образец считался с задержками.

На коррозионную стойкость металла, обработанного системой лазерной маркировки, напрямую влияет химический состав средства. Так средства с наличием ионов Cl^- в значительной степени нарушили сплошность пассивной пленки металла с дальнейшим образованием и ростом точечной коррозии. При этом немаловажным является тот факт, что при маркировке повышается шероховатость, а также возможное локальное изменение структуры металла на поверхности. Оксиды, придающие цвет маркировке, при этом также могут быть дефективными, что также может негативно отразиться на стойкости металла и самой маркировки.

Для исследования структуры поверхности, с нанесенной маркировкой был подготовлен специальный образец – эталон, не подвергавшийся воздействию агрессивных сред. Изготовление данного образца было необходимо для дальнейшего сравнения с образцами исследования и регистрации изменения поверхности.

На рисунке 5.24 представлена область перехода от необработанной поверхности к поверхности подложки. Данная фотография наглядно демонстрирует, как под воздействием лазерного луча меняется заводская поверхность металла, которая, как уже было определено ранее, подвергалась химическому травлению в соответствии с технологией производства.



Рисунок 5.24 – Область контакта подложки и чистой поверхности ($\times 20$)

5.4.1 Исследование коррозионных поражений

Степень поражения коррозией даже в случае точечной коррозии выражается долей поверхности, занятой питтингами в процентах.

Так как питтинг-коррозии подверглись лишь образцы, помещенные в средства с щелочной средой, то и дальнейшее определение показателей коснется только их.

Образец, помещенный в «Белизну», подвергся наибольшему влиянию щелочи. Для определения степени поражения требуется определить так называемый поперечник питтинга,

иными словами его диаметр. Данную операцию легко сделать при совмещении фотографий поражения и «объект-микрометра» при одинаковом увеличении (рисунок 5.25 [54]). Цена деления микрометра 0,025 мкм.

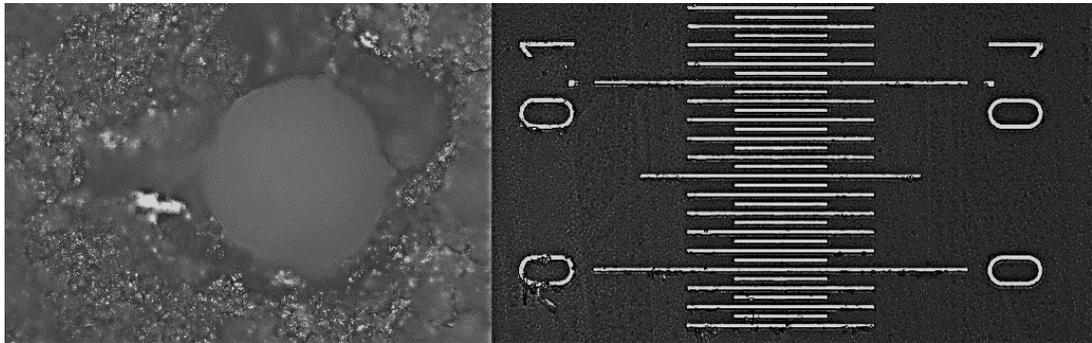


Рисунок 5.25 – Питтинг и «объект-микрометр», увеличение $\times 20$ [54]

В среднем диаметры питтингов данного образца составляют 0,5 мкм, соответственно их площадь будет равна $0,785 \text{ мкм}^2$ ($0,8 \times 10^{-6} \text{ мм}^2$). При помощи лупы было выявлено, что таких поражений на поверхности кода данного образца всего 8 штук.

Так как коррозии подверглась лишь площадь образца, занимаемая QR-кодом, то именно ее и следует взять за площадь поверхности, она составляет 1024 мм^2 .

Соответственно степень поражения данного образца составила $6,25 \times 10^{-7} \%$.

Глубина поражений, за неимением иных альтернатив, определялась методом двойной фокусировки. Так как количество питтингов не превышает 10, то измеряются 1-2 питтинга. Измерения проводились при увеличении $\times 5$ и глубина составила приблизительно 850 мкм, при толщине пластины в 1500 мкм.

На образце, помещенном в «Sanfor universal», визуальное было найдено меньше поражений, в количестве 6 штук, диаметр которых составил 0,4 мкм (рисунок 5.26 [55]). Степень поражения составила $2,943 \times 10^{-7} \%$, а глубина приблизительно 530 мкм.

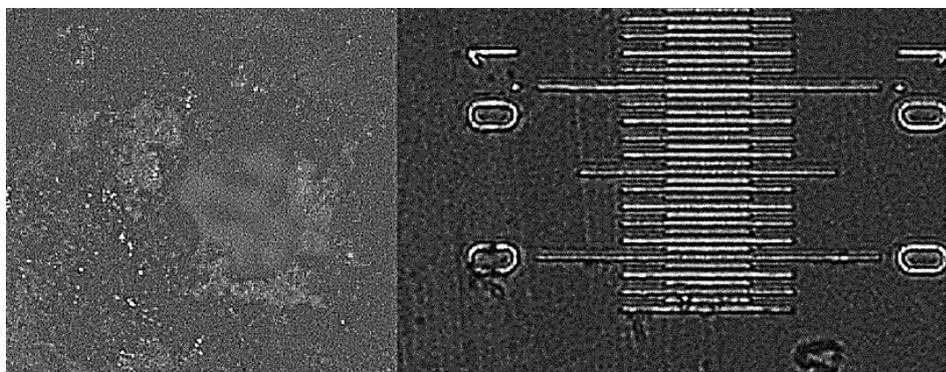


Рисунок 5.26 – Питтинг и «объект-микрометр», увеличение $\times 5$ [55]

Образец, выдержанный в «Чистин сток», претерпел наименьшие изменения, визуальное было обнаружено лишь 3 питтинговых поражения, диаметры которых составили

приблизительно 0,5 мкм (Рисунок 5.27). Степень поражения составила $2,29 \times 10^{-7}\%$, а глубина приблизительно 185 мкм.

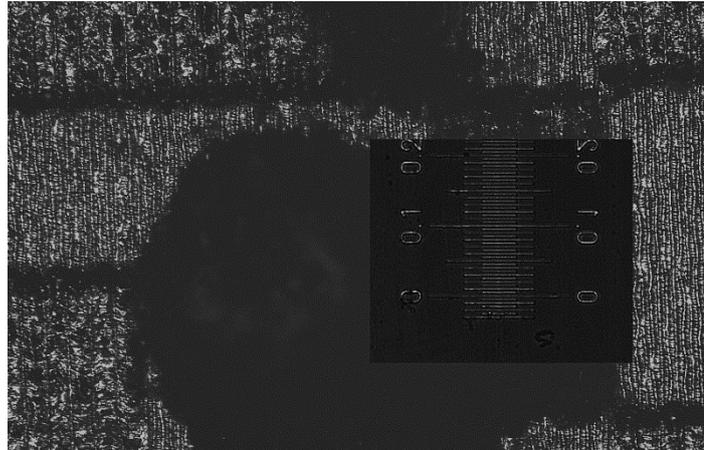


Рисунок 5.27 – Питтинг и «объект-микрометр», увеличение $\times 5$

Таким образом, коррозионнотойкая сталь, обработанная системой лазерной маркировки, обладает повышенной чувствительностью к щелочным растворам с высокими значениями водородного показателя. Стоит заметить, что глубина поражений образца, выдержанного в «Белизне» (рН 12) оказалась более половины толщины самой пластины. Помимо всего прочего, все данные средства имеют в своем составе ионы Cl^- которые также имеют пагубное влияние на сплошность пассивных пленок.

Столь большая глубина проникновения питтингов может быть объяснена локальным изменением структуры поверхности стали 08X18H10, что и влечет за собой столь активный рост очагов коррозии. При этом была выявлена закономерность, состоящая в том, что рост питтингов начинался из крайних областей зоны QR-кода, где наблюдалось лазерное воздействие наибольшей мощности и температуры [54, 56]. Также о изменении структуры говорит и тот факт, что коррозионнотойкие стали, не подвергнутые каким-либо структурным изменениям и иным воздействиям, обладают высокой стойкостью к щелочным растворам, при этом пассивность возрастает в интервале показателей рН от 11 до 13.

5.4.2 Исследование микроструктуры поперечного шлифа

В связи с невысокой твердостью материала изготовление шлифов достаточно трудоемкий процесс, именно поэтому в ниже представленных фотографиях присутствуют обильные царапины.

После первого цикла шлифовки, на кромке образца были зафиксированы следы воздействия лазерного луча, имеющие четко выраженные границы, с возникшими на них рыхлыми окислами, возвышающимися над поверхностью приблизительно на 19 мкм (рисунок 5.28).

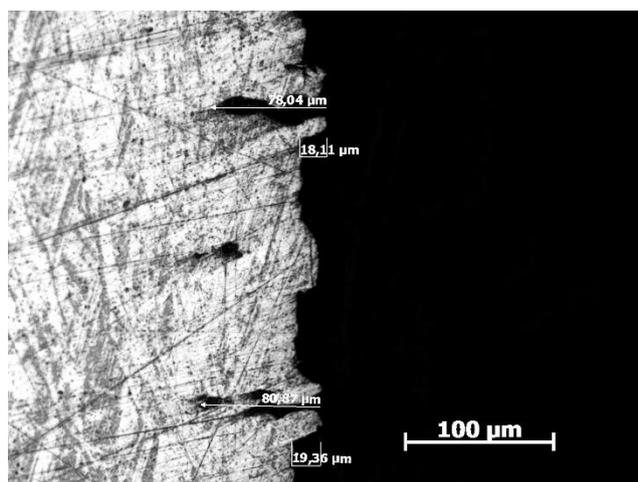


Рисунок 5.28 – Микрошлиф при увеличении $\times 20$, первый цикл шлифовки

Дальнейшая шлифовка позволила более точно судить о воздействии лазерного луча на поверхность, так как большинство окислов были удалены вибрацией и абразивным воздействием.

Удалось измерить глубину лазерного воздействия, которая составила приблизительно 97 мкм (рисунок 5.29).

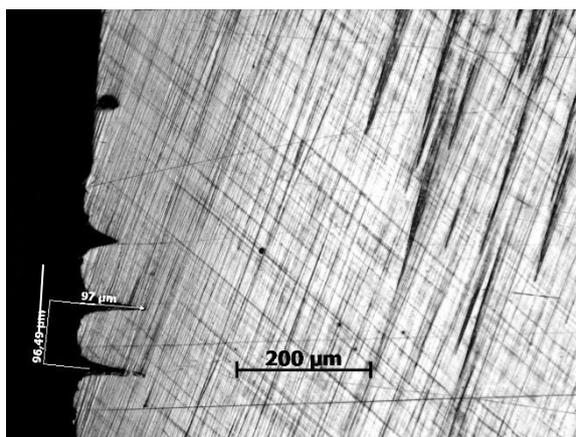
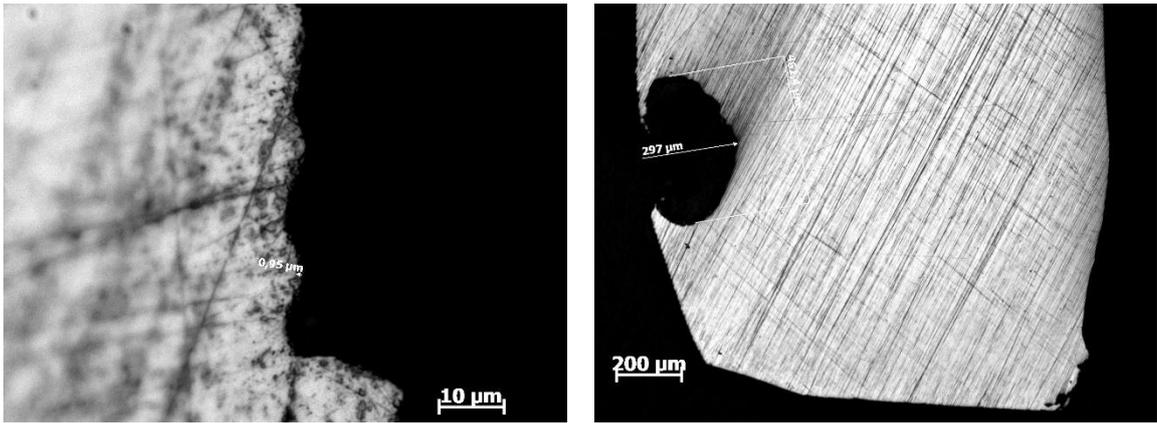


Рисунок 5.29 – Микрошлиф при увеличении $\times 10$, второй цикл шлифовки

На поверхности, подвергшейся воздействию маркировки, был зафиксирован шлаковый слой, представляющий из себя окислы металлов [55]. Данный слой, как видно из рисунка 5.30 а имеет толщину не более 0,95 мкм и имеет рыхлую пористую структуру. Из этого рисунка также видно, что при таком большом увеличении становится заметна область, так называемого завала кромки, что выражается в разности фокусировки в левой и правой частях рисунка.

В область шлифа также попала язва сферической формы (рисунок 5.30 б). Ее глубина составила 297 мкм при наибольшем диаметре 461 мкм.



а)

б)

Рисунок 5.30– а) Поверхностная зона воздействия лазерного луча ($\times 100$);
 б) Область, пораженная коррозионной язвой ($\times 5$)

5.5 Выводы по главе 5

1. Лазерная маркировка не спровоцировала МКК аустенитной стали 08X18H10.
2. Лазерная маркировка устойчива к воздействию 9 %-ной уксусной кислоты и 10 %-ному раствору гидроксида натрия; в 10 %-ном растворе азотной кислоты маркировка стала менее яркой; 10 %-ные растворы соляной и серной кислоты вызвали растворение самого металла; в 10 %-ном растворе поваренной соли лазерная маркировка спровоцировала коррозионные процессы.
3. Кипячение в водопроводной воде показало, что лазерная маркировка провоцирует коррозионные процессы в данной среде.
4. Исследование показало, что все образцы, подверженные выдержке в сильнодействующих моющих средствах сохранили считываемость, с незначительными потерями в скорости дешифровки.
5. Кислотные средства, а также средства на основе ПАВ не провоцируют коррозионных изменений в области маркировки на образцах из стали 08X18H10.
6. Сильнодействующие моющие средства на щелочной основе провоцируют рост питтинг-коррозии в области маркировки, в местах начала лазерного воздействия.
7. Максимальная глубина питтинга составила 850 мкм, при толщине пластины в 1500 мкм.
8. Лазерная маркировка провоцирует локальное изменение структуры коррозионностойкой стали, что увеличивает риск возникновения очагов коррозии.

ГЛАВА 6 ОЦЕНКА ТЕРМИЧЕСКОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА УСТОЙЧИВОСТЬ СЧИТЫВАНИЯ ЛАЗЕРНОЙ МАРКИРОВКИ С ПОВЕРХНОСТИ КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

6.1 Маркировка пластин

На пластины из различных конструкционных сплавов наносилась маркировка в виде QR-кода. В работе [60] проводились исследования по подбору оптимальных режимов лазерной маркировки с максимальным значением контрастности. Режимы и значения контрастности представлены в таблице 6.1. Маркировка наносилась на пластину непосредственно 2 методами: непосредственно на основной металл, и перед нанесением кода на поверхность пластины с помощью лазерной установки наносилась светлая подложка. Результаты контрастности до термического воздействия представлены в таблице 6.2.

Таблица 6.1 – Режимы лазерной маркировки для сплавов

Сплав	Мощность P_k/P_p %	Скорость V_k/V_p мм/с	Частота ν_k/ν_p кГц	Линейатура l_{pi} , л/мм Код / подложка	Длительность импульса τ_i нс	Контрастность %
08X18H10	40/40	15 /450	80/100	50/60	200	0,83
Л63	45/40	35/600	55/80	25/40	50	0,95
АМг2М	70/40	100/600	100/100	20/20	50	0,99
ВТ1-0	85/55	90/700	65/65	20/20	30	0,99

Таблица 6.2 – Значения контрастности элементов кода в исходном состоянии

Сплав	Метод маркировки	RGB фона	RGB кода	Контрастность
ВТ1-0	С подложкой	190	2	0,99
	Без подложки	128	4	0,97
Л63	С подложкой	132	10	0,92
	Без подложки	90	15	0,83
08X18H10	С подложкой	130	22	0,83
	Без подложки	84	26	0,69
АМг2М	С подложкой	180	4	0,98
	Без подложки	80	4	0,95
На бумаге	–	200	19	0,91

Для сравнения приведен контраст QR-кода нанесенного на бумагу с плотностью 80 г/м² с помощью лазерного принтера с плотностью печати 1200 dpi.

Фотографии образцов после лазерной маркировки показаны на рисунке 6.1.

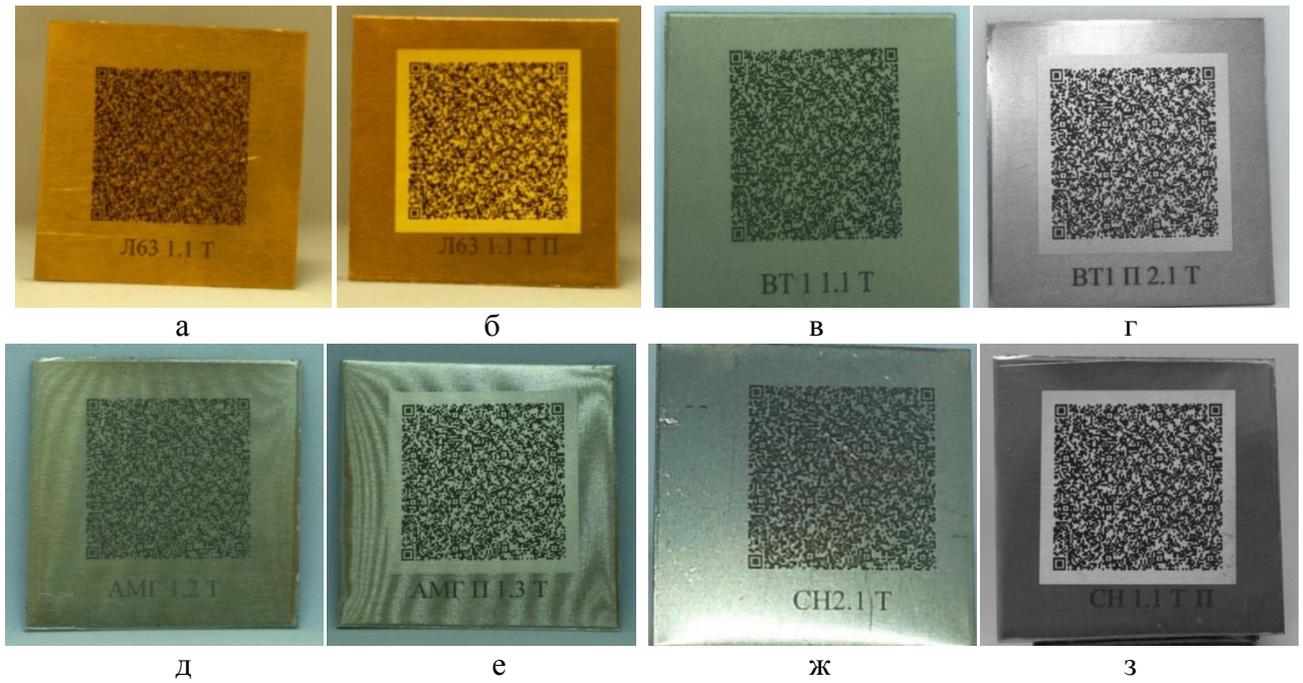


Рисунок 6.1 – Образцы с маркировкой: Л63 без подложки (а); Л63 с подложкой (б); АМГ2М без подложки (в); АМГ2М с подложкой (г); ВТ1-0 без подложки (д); ВТ1-0 с подложкой (е); 08Х18Н10 без подложки (ж); 08Х18Н10 с подложки (з)

Фотографии, полученные при микроструктурном исследовании, представлены на рисунке 6.2.

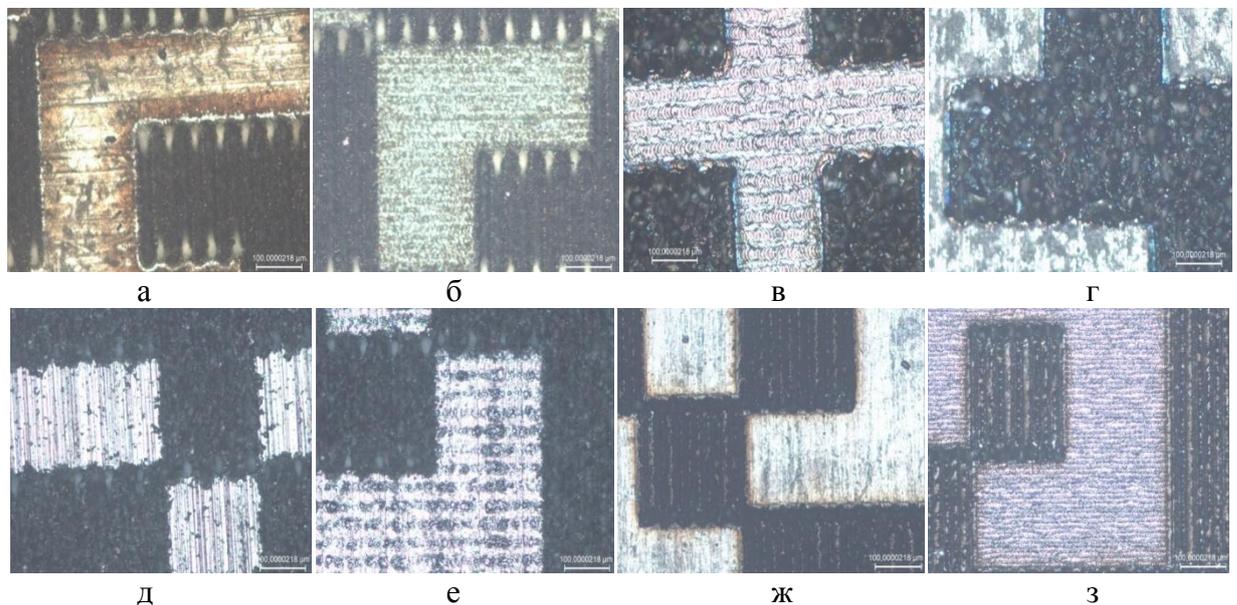


Рисунок 6.2 – Микроструктуры образцов: Л63 без подложки (а), $\times 10$; Л63 с подложкой, $\times 10$ (б); АМГ2М без подложки, $\times 10$ (в); АМГ2М с подложкой, $\times 10$ (г); ВТ1-0 без подложки, $\times 10$ (д); ВТ1-0 с подложкой, $\times 10$ (е); 08Х18Н10 без подложки, $\times 10$ (ж); 08Х18Н10 с подложкой, $\times 10$ (з)

6.2 Оценка влияния термического воздействия на маркировку

В ходе эксперимента маркированные образцы подвергались термическому воздействию. Режимы термического воздействия указаны в таблице 3.3. Охлаждение проводилось на воздухе.

Таблица 6.3 – Режимы термического воздействия

Параметры воздействия						
Температура нагрева, °С	100	200	300	400	500	600
Время выдержки, ч	1					

6.2.1 Оценка устойчивости маркировки после термического воздействия на латуни Л63

В результате исследования было выявлено, что нагрев и выдержка при 100 °С не привели к видимым изменениям на поверхности металла, контрастность и считываемость кода остались прежними. При нагреве на 200 °С на поверхности пластины никаких видимых изменений не было обнаружено, при микроструктурном исследовании наблюдаются потемнения между элементами кода на образце без подложки (рисунке 6.3), на образце без подложки никаких изменений не было замечено, считываемость сохраняется на обоих образцах.

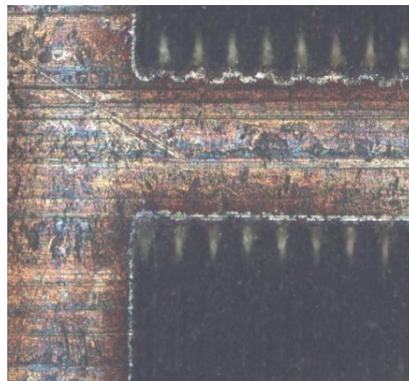


Рисунок 6.3 – Микроструктура латуни без подложки после нагрева на 200 °С, ×10

При нагреве образца на 300 °С продолжается потемнение подложки и осветление основного металла, однако при микроскопическом исследовании можно заметить, что на образце без подложки продолжается потемнение основного металла по границам элементов кода (рисунок 6.4). Считываемость кода на образце без подложки становится невозможной при прямом освещении при достаточном значении контрастности. Считываемость на образце с подложкой сохраняется.

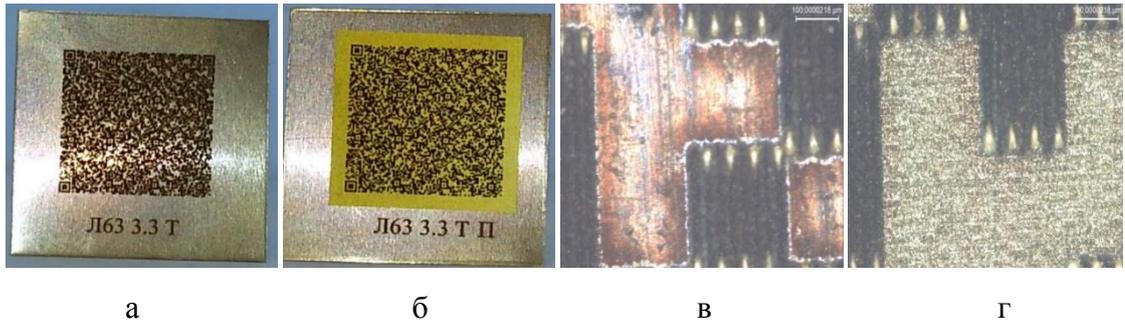


Рисунок 6.4 – Образцы из Л63 после нагрева и выдержки при 300 °С: образец без подложки (смартфон) (а); образец с подложкой (смартфон) (б); образец без подложки, $\times 10$ (в); образец с подложкой, $\times 10$ (г)

При термическом воздействии при 400 °С цвет основного металла полностью потерял медный окрас (рисунок 6.5 а), видимых изменений подложки при первичном осмотре не было выявлено (рисунок 6.5 б). При микроскопическом исследовании можно заметить более крупные темные зоны по границам элементов кода (рисунок 6.5 в) и потерю цвета подложки между элементами кода (рисунок 6.5 г). Также можно заметить изменение значения контрастности маркировки, нанесенной вместе с подложкой, но считываемость все еще возможна.

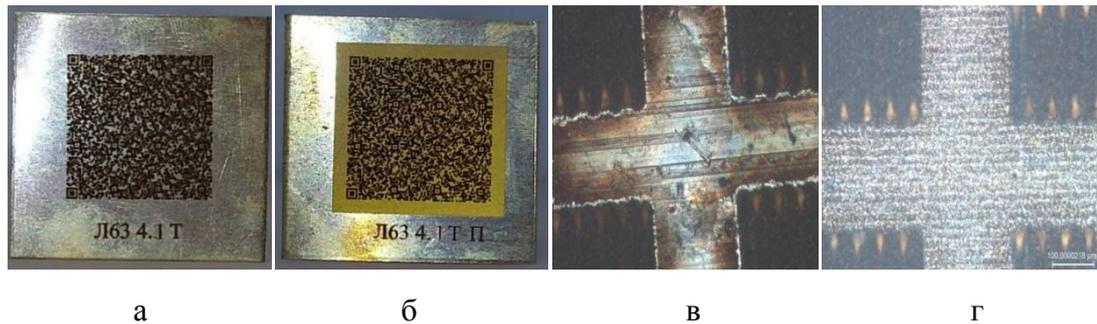


Рисунок 6.5 – Образцы после нагрева на 400 °С: образец без подложки (смартфон) (а); образец с подложкой (смартфон) (б); образец без подложки, $\times 10$ (в); образец с подложкой, $\times 10$ (г)

В результате нагрева на 500 °С можно заметить, что основной металл продолжает светлеть (рисунок 6.6 а), а подложка по сравнению с нагревом на 400 °С не изменила цвета (рисунок 6.6 б). Также темные зоны на образце по границам элементов кода на образце без подложки продолжают темнеть и сами границы начали приобретать синий окрас (рисунок 6.6 в). На пластине с подложкой наблюдается потемнение самой подложки (рисунок 6.6 г), но считываемость маркировки все еще возможна.

Выдержка при 600 °С привела к потемнению подложки и осветлению основного металла (рисунок 6.7). При исследовании микроструктуры было замечено начало выцветания элементов кода, а на образце без подложки металл между элементами кода стал серым, потеряв медный окрас свойственный сплавам меди.

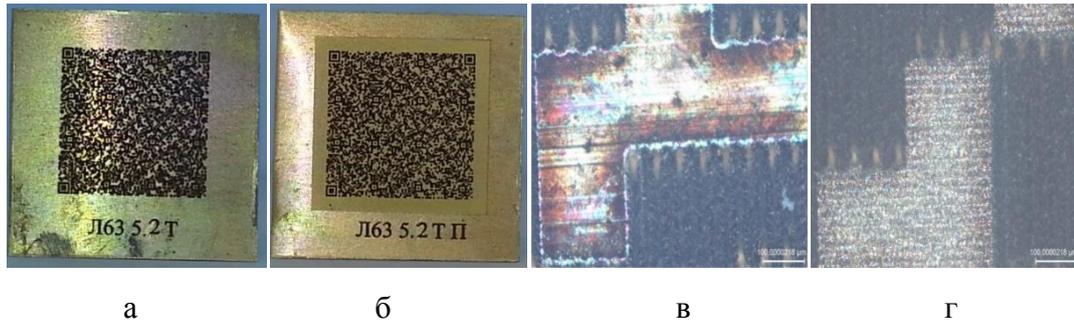


Рисунок 6.6 – Образцы после нагрева на 500 °С: образец без подложки (смартфон) (а); образец с подложкой (смартфон) (б); образец без подложки, $\times 10$ (в); образец с подложкой, $\times 10$ (г)

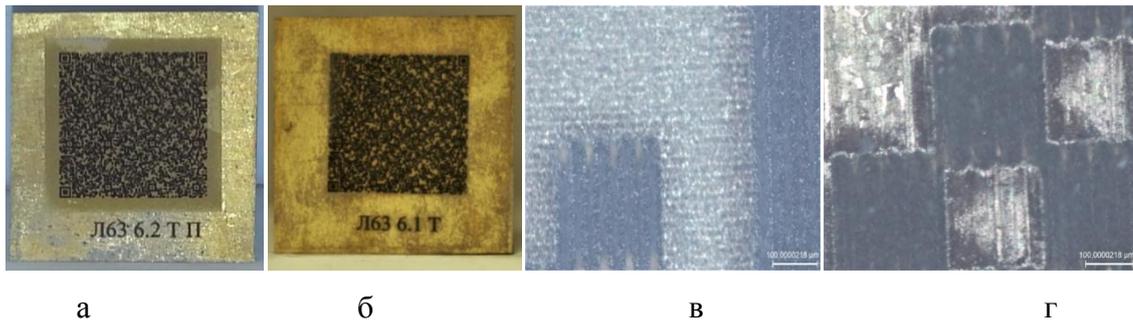


Рисунок 6.7 – Образцы после нагрева на 600 °С: образец без подложки (смартфон) (а); образец с подложкой (смартфон) (б); образец без подложки, $\times 10$ (в); образец с подложкой, $\times 10$ (г)

6.2.2 Оценка устойчивости маркировки после термического воздействия на титановом сплаве VT1-0

Нагрев образцов из титанового сплава на 100 °С, 200 °С и 300 °С не привел к каким-либо изменениям контрастности и считываемости. Однако при нагреве на 400 °С цвет основного металла приобрел медный окрас (рисунок 6.8), а подложка после данного воздействия стала темнее. При микроструктурном исследовании было выявлено, что подложка тоже приобрела медный окрас. Маркировка стабильно считывается при прямом освещении со всех образцов.

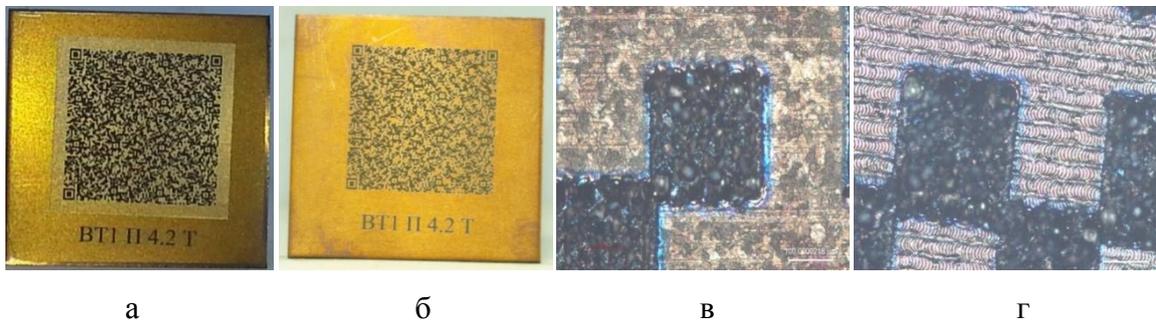


Рисунок 6.8 – Образцы из VT1-0 после нагрева на 400 °С: образец без подложки (смартфон) (а); образец с подложкой (смартфон) (б); образец без подложки, $\times 10$ (в); образец с подложкой, $\times 10$ (г)

После нагрева на 500 °С по всей поверхности пластины начали образовываться окислы синего цвета (рисунок 6.9 а), из-за считать код с пластины без подложки становится

невозможно. На образце с подложкой помимо окислов синего цвета, в некоторых участках подложки появились окислы красного цвета (рисунок 6.9 б), но считываемость кода с поверхности пластины все еще возможна. При микроструктурном исследовании можно было выявить, что окислы красного цвета присутствуют и на образце без подложки, преимущественно между элементами кода (рисунок 6.9 в). Также было выявлено, что красные цвета побежалости образуются по границам белых линий (рисунок 6.9 г).

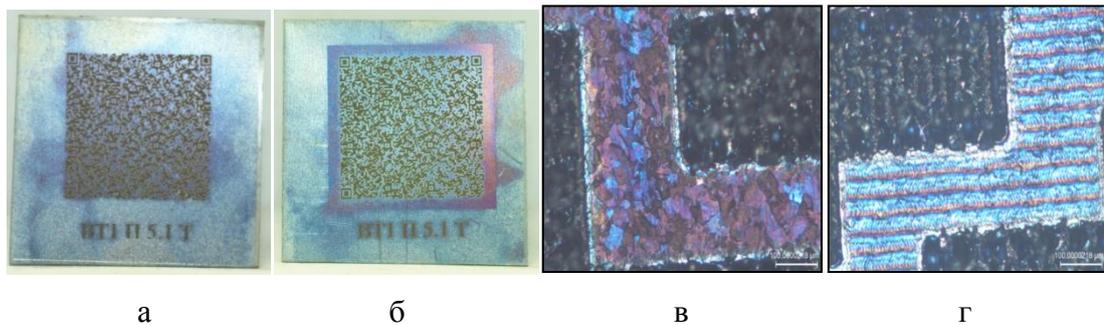


Рисунок 6.9 – Образцы из VT1-0 после нагрева на 500 °С: образец без подложки (смартфон) (а); образец с подложкой (смартфон) (б); образец без подложки, $\times 10$ (в); образец с подложкой, $\times 10$ (г)

После 600 °С было замечено, что окислы, образовавшиеся после 500 °С нагрева, поблекли (рисунок 6.10 а и в), благодаря чему маркировка, нанесенная без подложки, снова считывается. Подложка стала темнее по сравнению с исходным состоянием (рисунок 6.10 б), но считываемость при прямом освещении сохраняется стабильной. При микроструктурном исследовании было замечено, что линии подложки стали ярко голубого цвета (рисунок 6.10 г).

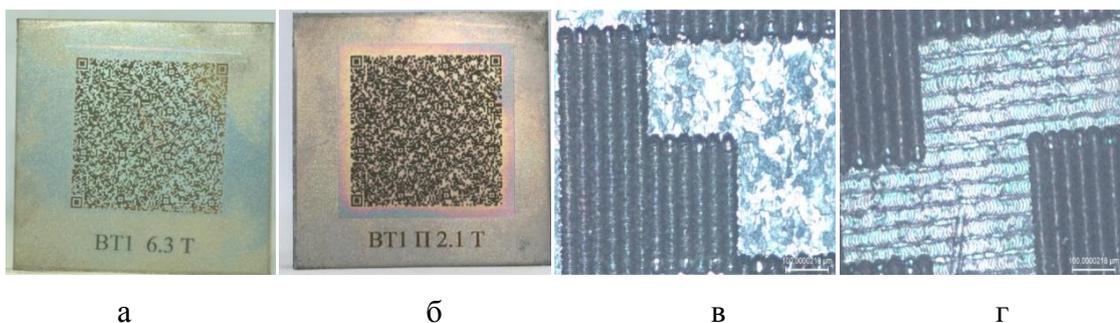


Рисунок 6.10 – Образцы из VT1-0 после нагрева на 600 °С: образец без подложки (смартфон) (а); образец с подложкой (смартфон) (б); образец без подложки, $\times 10$ (в); образец с подложкой, $\times 10$ (г)

6.2.3 Оценка устойчивости маркировки после термического воздействия на алюминиевом сплаве AM_{2M}

За счёт своей повышенной коррозионной стойкости, нагрев по первым четырем режимам не показал никаких изменений в контрастности и считываемости. После нагрева на 500 °С

началось потемнение основного металла (рисунок 6.11 а и в), но это не повлияло на считываемость кода. Изменений подложки при макроскопическом исследовании не было замечено, однако, при микроскопическом исследовании было обнаружено выцветание темных областей подложки (рисунок 6.11 г).

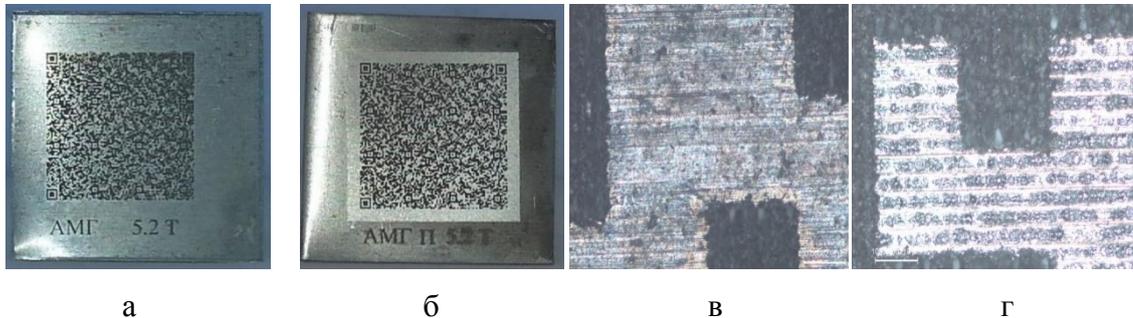


Рисунок 6.11 – Образцы из АМГ2М после нагрева на 500 °С: образец без подложки (смартфон) (а); образец с подложкой (смартфон) (б); образец без подложки, $\times 10$ (в); образец с подложкой, $\times 10$ (г)

При нагреве и выдержке при 600 °С основной металл продолжает темнеть. Также можно заметить, что на образцах без подложки вокруг маркировки начали образовываться светлые области (рисунок 6.12 а и в), из-за которых считываемость остается стабильной. Несмотря на потемнение подложки (рисунок 6.12 б и г), маркировка стабильно считывается.

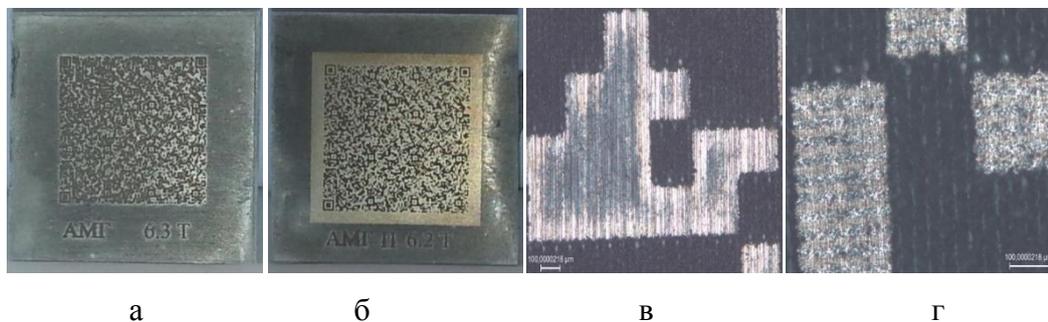


Рисунок 6.12 – Образцы из АМГ2М после нагрева на 600 °С: образец без подложки (смартфон) (а); образец с подложкой (смартфон) (б); в) образец без подложки ($\times 5$); г) образец с подложкой ($\times 10$)

6.2.4 Оценка устойчивости маркировки после термического воздействия на коррозионностойкой стали 08X18H10

В ходе эксперимента с коррозионностойкой сталью 08X18H10 было выявлено, что маркировка стабильно считывается при нагреве на 100 °С, 200 °С и 300 °С. При макро- и микроструктурном исследовании не было выявлено никаких изменений на поверхности материала.

В ходе термического воздействия при 400 °С можно заметить изменение цвета основного металла (рисунок 6.13 а и в) и потемнение подложки (рисунок 6.13 б и г). Цвет основного металла приобрёл коричнево-красный окрас, но считываемость маркировки остается стабильной.

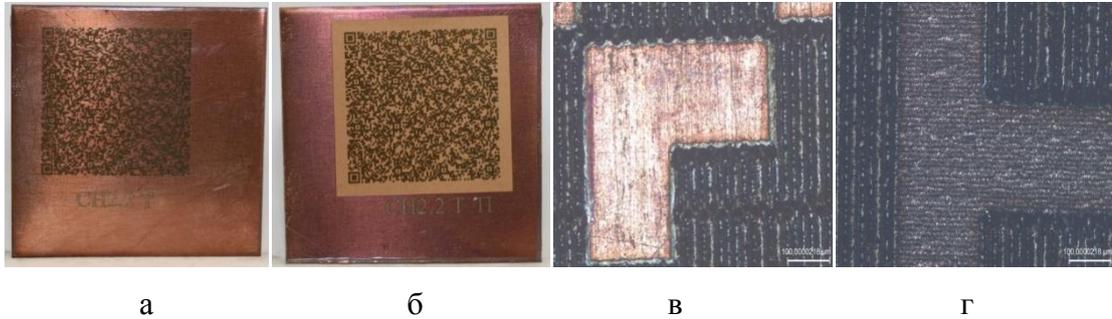


Рисунок 6.13 – Образцы из стали после нагрева на 400 °С: образец без подложки (смартфон) (а); образец с подложкой (смартфон) (б); образец без подложки, ×10 (в); образец с подложкой, ×10 (г)

После нагрева и выдержки при 500 °С на всей поверхности пластины, на которую код был нанесен без подложки, начали образовываться окислы темно-синего цвета (рисунок 6.14 а и в), в результате чего считываемость кода с данной пластины становится невозможной. На образце со светлой подложкой окислы темно-синего цвета образовывались строго по всей площади подложки (рисунок 6.14 б и г), считываемость данной маркировки также становится невозможной.

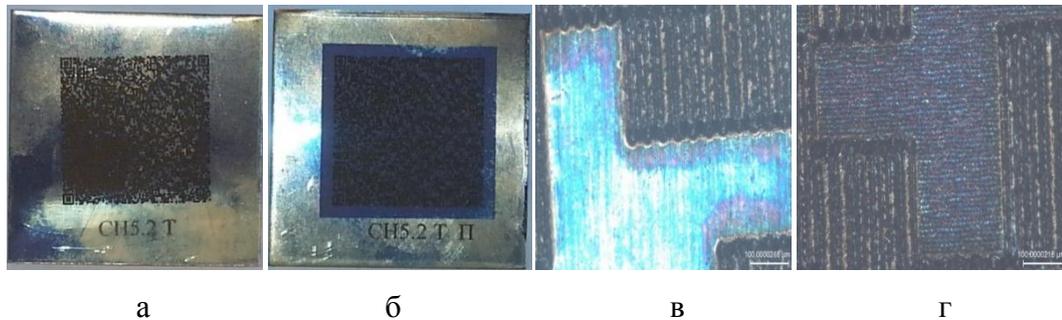


Рисунок 6.14 – Образцы из стали после нагрева на 500 °С: образец без подложки (смартфон) (а); образец с подложкой (смартфон) (б); образец без подложки, ×10 (в); образец с подложкой, ×10 (г)

После нагрева и выдержки при 600 °С было обнаружено, окислы образующиеся при 500 °С начинают выцветать при повышении температуры, в результате чего по всей поверхности материала присутствуют голубые цвета побежалости (рисунок 6.15 а и в), подложка также стала ярче после 600 °С (рисунок 6.15 б и г), считываемость QR-кода по прежнему затруднительна при прямом освещении.

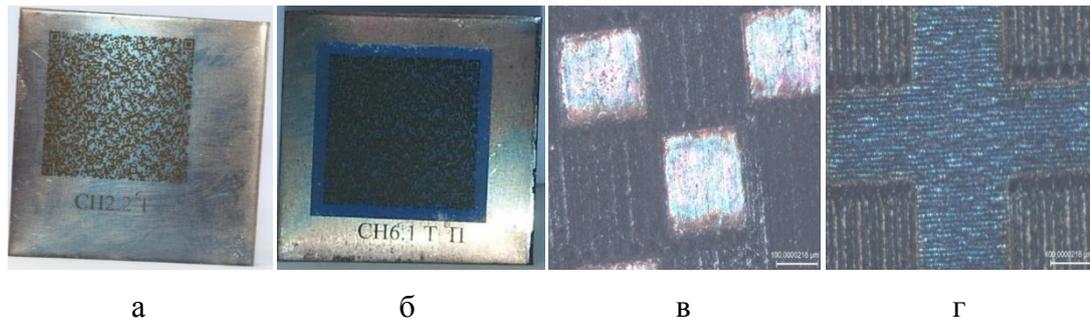


Рисунок 6.15 – Образцы из стали после нагрева на 600 °С: образец без подложки (смартфон) (а); образец с подложкой (смартфон) (б); образец без подложки, $\times 10$ (в); образец с подложкой, $\times 10$ (г)

6.3 Обработка экспериментальных данных

Для оценки контрастности создавались единые условия съемки для всех образцов, а именно постоянное освещение образцов при помощи фото бокса, расстояние между образцами и камерой не менялось на протяжении всего эксперимента, и съемка образцов проводилась на телефон Samsung со вспышкой. Контрастность оценивалась в левом верхнем углу маркировки. Значения контрастности и считываемости после термического воздействия представлены в таблице 6.4.

Таблица 6.4 – Значения контрастности и считываемости после термического воздействия

Сплав	Температура воздействия	Метод маркировки	RGB фона	RGB кода	Контрастность	Считываемость
Вг1-0	100	С подложкой	187	2	0,99	Да
		Без подложки	125	5	0,96	Да
	200	С подложкой	184	3	0,98	Да
		Без подложки	120	4	0,97	Да
	300	С подложкой	180	3	0,98	Да
		Без подложки	157	8	0,95	Да
	400	С подложкой	142	7	0,95	Да
		Без подложки	121	25	0,79	Да
	500	С подложкой	126	19	0,85	Да
		Без подложки	100	22	0,78	Нет
600	С подложкой	151	24	0,84	Да	
	Без подложки	99	14	0,86	Да	
Л-63	100	С подложкой	136	9	0,93	Да
		Без подложки	120	12	0,90	Да
	200	С подложкой	122	11	0,91	Да
		Без подложки	113	9	0,92	Да
	300	С подложкой	115	9	0,92	Да
		Без подложки	107	12	0,89	Нет
	400	С подложкой	96	7	0,93	Да
		Без подложки	77	6	0,92	Нет

Продолжение таблицы 6.4

Сплав	Температура воздействия	Метод маркировки	RGB фона	RGB кода	Контрастность	Считываемость
Л-63	500	С подложкой	116	7	0,94	Да
		Без подложки	106	8	0,92	Нет
	600	С подложкой	106	25	0,76	Да
		Без подложки	104	17	0,84	Нет
08X18N10	100	С подложкой	129	25	0,81	Да
		Без подложки	80	29	0,64	Да
	200	С подложкой	140	20	0,86	Да
		Без подложки	75	24	0,68	Да
	300	С подложкой	144	22	0,85	Да
		Без подложки	88	29	0,67	Да
	400	С подложкой	100	25	0,75	Да
		Без подложки	90	28	0,69	Да
	500	С подложкой	62	41	0,34	Нет
		Без подложки	87	35	0,6	Нет
	600	С подложкой	65	32	0,51	Нет
		Без подложки	100	42	0,58	Нет
АМг2М	100	С подложкой	183	5	0,97	Да
		Без подложки	74	6	0,92	Да
	200	С подложкой	170	8	0,95	Да
		Без подложки	90	4	0,96	Да
	300	С подложкой	146	8	0,95	Да
		Без подложки	94	6	0,94	Да
	400	С подложкой	168	7	0,96	Да
		Без подложки	100	14	0,86	Да
	500	С подложкой	166	25	0,85	Да
		Без подложки	110	19	0,83	Да
	600	С подложкой	140	43	0,69	Да
		Без подложки	137	64	0,53	Да

По результатам исследования можно сказать (рисунки 6.16-6.19), что на титановом сплаве значение контрастности постепенно снижаются вплоть до 500 °С, при дальнейшем нагреве темные окислы образующиеся по всей поверхности образца начинают выцветать, из-за чего значение контрастности возрастает. А считываемость маркировки с образца без подложки прекращается из-за образования темных зон между элементами кода.

При исследовании контрастности на латуни было выявлено, что значение контрастности остается стабильным вплоть до 600 °С из-за устойчивости черных окислов к температурному воздействию. Считываемость маркировки прекращается при 300 °С на образце без подложки из-за потемнения основного металла по границам элементов кода в результате чего при прямом освещении элементы кода кажутся размытыми и считываемость затрудняется.

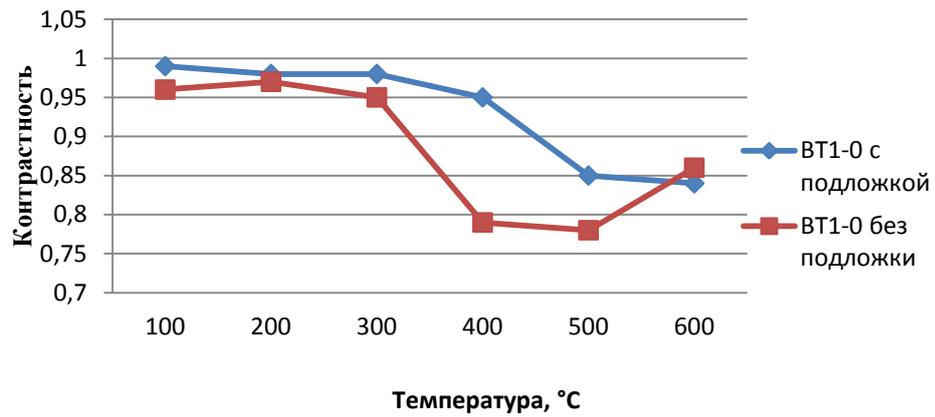


Рисунок 6.16 – Изменение контрастность BT1-0 после термического воздействия

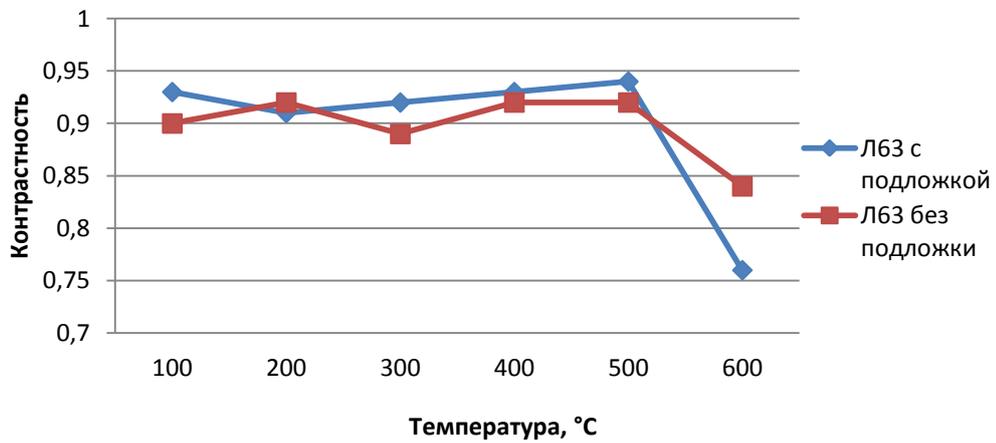


Рисунок 6.17 – Изменение контрастности Л63 после термического воздействия

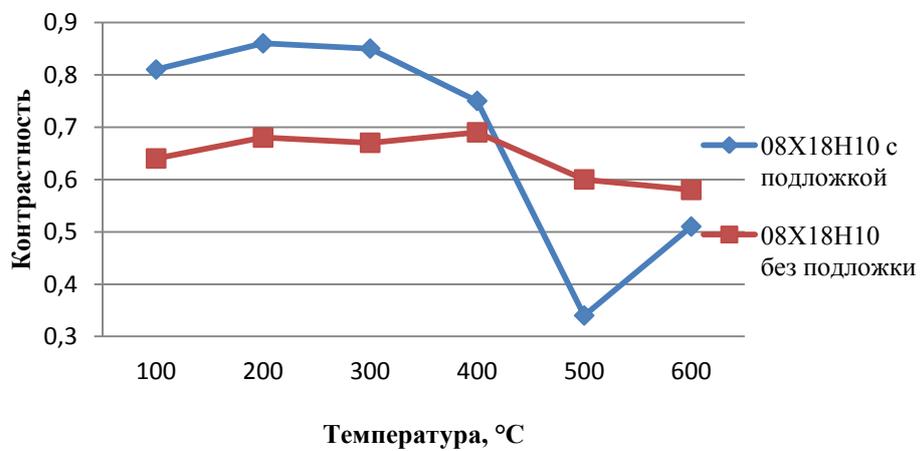


Рисунок 6.18 – Изменение контрастности 08X18H10 после термического воздействия

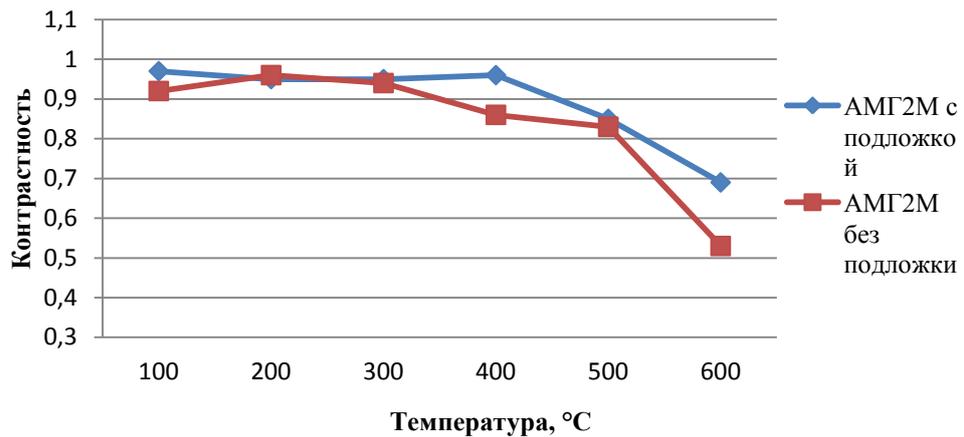


Рисунок 6.19 – Изменение контрастности АМг2М после термического воздействия

Значение контрастности для коррозионностойкой стали остается стабильным вплоть до 300 °С, при дальнейшем нагреве цвет основного металла изменяется из-за чего значение контрастности снижается. Также при 500 °С на поверхности материала образуются фиолетовые окислы, значительно снижающие контрастность изображения и затрудняющие считывание маркировки.

На поверхности АМг2М изображение остается контрастным вплоть до 400 °С, при дальнейшем нагреве цвет основного металла начинает темнеть, а элементы кода начинают выцветать, но считываемость остается стабильной на протяжении всего эксперимента.

6.4 Выводы по главе 6

1. Было оценено влияние различных температур на считываемость маркировки с поверхности конструкционных сплавов, и построены графики, показывающие изменение контрастности в зависимость от температуры нагрева.

2. Перед нанесением маркировки на поверхность образца нужно нанести светлую подложку. Светлая подложка более устойчива к изменению цвета и создает необходимый контраст с темными элементами кода. Исключением является коррозионностойкая сталь, так как исследования показали, что подложка темнеет при 500 °С сильнее, чем основной металл.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Диссертация представляет собой законченную научно – квалификационную работу, в которой предлагается новое научно-обоснованное технологическое решение актуальной научной задачи – реализация комплексного подхода к изучению лазерного воздействия на маркируемую поверхность металлических изделий по нанесению QR-кода

По результатам выполнения диссертационной работы сделаны следующие выводы и рекомендации:

1. Анализ и обобщение результатов теоретических и экспериментальных данных по теме диссертационного исследования показал, что необходимо провести исследование факторов, влияющих на шероховатость маркируемой поверхности и технологические режимы самой маркировки. Оценить функционирование в коррозионной среде, температуру эксплуатации маркируемых деталей и считываемость нанесенного изображения в виде QR-кода.

2. На контрастность маркировки деталей из стали 08X18H10 влияют скорость нанесения подложки, а также мощность лазерного излучения. Для марки сплава АМг2М значимыми параметрами маркировки являются длительность и частота следования импульса лазерного излучения; контрастность QR-кода на сплаве Вt1-0 зависит от линейности и скорости нанесения кода, а также частота импульсного воздействия; для латуни Л63 – мощность лазерного излучения при нанесении кода.

3. После маркировки поверхность стали приобретает бороздчатую структуру; борозды информационного кода имеют ширину 30 мкм, глубину оплавления 60 мкм и расстояние между бороздами, равное 10 мкм и изменяющееся в зависимости от линейности и плотности мощности лазерного излучения; высота наростов по краям борозды информационного блока варьируется от 0,5 мкм до 16 мкм вследствие протекания различных физических процессов.

4. Обнаружены следующие дефекты: образование системы концентрических колец после воздействия мощного первого импульса прохода, наличие рассеяния границ информационного блока у образцов с высокой и средней плотностью мощности и большим временем воздействия.

5. Определена логарифмическая зависимость изменения контрастности от величины шероховатости поверхности стали Ra вида $y = A \cdot \ln(Ra) + C$, что позволяет использовать профилограммы маркированных поверхностей для оценки контрастности. При этом для стали 08X18H10 коэффициенты A и C равны соответственно 22,94 и 34,925. Однако шероховатость вносит меньший вклад в повышение контрастности, чем цветовой тон поверхности информационного блока и подложки.

6. Исследования показали, что лазерная маркировка не провоцирует склонность стали к межкристаллитной коррозии.

7. Стойкость лазерной маркировки к воздействию растворов кислотных, щелочных и нейтральных сред определяется как химическим составом реактива, так и химическим составом самой стали.

8. Разработаны алгоритм и база данных, позволяющие автоматически подбирать рациональный режим маркировки в зависимости от используемого материала при использовании запатентованной программы «Метацвет» (свидетельство о регистрации программы для ЭВМ № 2018614253).

9. Результаты диссертационной работы будут использоваться при декорировании, гравировке и маркировке готовой продукции в ООО «Лазерный центр» (акт о внедрении от 10.06.2021).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Айхлер, Ю. Лазеры. Исполнение, управление, применение /Ю. Айхлер, Г.И. Айхлер. – М.: Техносфера, 2012. – 496 с.
2. Антонов, Д.Н. Окрашивание поверхности металлов под действием импульсного лазерного излучения / Д.Н. Антонов, А.А. Бурцев, О.Я. Бутковский // Журнал технической физики. – 2014. – № 10 (84). – С. 83-86.
3. Афонькин, М. Анализ технологических возможностей лазерно-гравировальных комплексов. / М. Афонькин, Е. Ларионова, С. Горный // Фотоника. – 2010. – № 5. – С. 4-10.
4. Бавыкин, О.Б. Формирование наименьшего значения шероховатости поверхности деталей машин на основе выбора оптимальных режимов размерной электрохимической обработки / О.Б. Бавыкин, О.Ф. Вячеславова // Известия МГТУ «МАМИ». - 2010. - № 2(10). - С. 103-108.
5. Беляева, Т.В. Аналитическая химия. Расчеты в химическом и инструментальном анализе: учеб. пособие. –СПб, СЗТУ, 2004. – 103 с.
6. Богатырев, В.М. Шероховатость поверхности листового проката /В.М. Богатырев, А.В. Емченко. – Донецк: ДПИ, 1987. – 40 с.
7. Богданов, А.В. Волоконные технологические лазеры и их применение / А.В. Богданов, Ю.В. Голубенко. – СПб.: Издательство «Лань», 2016. – 208 с.
8. Борейшо, А.С. Лазеры: применения и приложения. – СПб.: Издательство «Лань», 2016. – 520 с.
9. Бирюков, В. Лазерные технологии в машиностроении // Фотоника– 2013. –№2.– С. 46-53.
10. Брунс, П. Мощные диодные лазеры – новые возможности для применений / П. Брунс, Ф. Кубаки // Фотоника. – 2008. –№5.–С. 6-12.
11. Валиулин, А. Лазерная маркировка материалов / А. Валиулин, С. Горный, Ю. Гречко, М. Патров, К. Юдин, В. Юревич // Фотоника. – 2007. –№3.–С. 16-19.
12. Васильев, О.С. Технология создания поверхностных микроструктур на листовых материалах с использованием волоконного лазера / О.С. Васильев, С.Г. Горный // Металлообработка. - 2016. - № 3 (93). - С.20–25.
13. Веденов, А.А. Физические процессы при лазерной обработке материалов / А.А. Веденов, Г.Г. Глузуш. – М.: Энергоатомиздат, 1985. – 208 с.
14. Вейко, В.П. Исследование эффекта влияния угла освещения на спектры отражения поверхности нержавеющей стали при окислении импульсным лазерным излучением

/ В.П. Вейко, Г.В. Одинцова, Ю.Ю. Карлагина, Я.М. Андреева // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. – 2016. – № 3(16). – С. 422-427.

15. Вейко, В.П. Метод изменения цвета поверхности титана при локальном окислении наносекундными лазерными импульсами / В.П. Вейко, Г.В. Одинцова, Ю.Ю. Карлагина, Я.М. Андреева // Известия высших учебных заведений. Приборостроение. – 2016. – № 3 (59). – С. 243-248.

16. 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.

17. Вейко, В.П. Опорный конспект лекций по курсу «Лазерные технологии» / В.П. Вейко, А.А. Петров. – СПб: СПбГУ ИТМО, 2009 – 143 с.

18. Вейко, В.П. Формирование многоцветного изображения на поверхности металлов при ее лазерном окислении. / В.П. Вейко, С.Г. Горный, Г.В. Одинцова // Известия высших учебных заведений. Приборостроение. – 2011. – № 2(54). – С. 47-51.

19. Верещагин, М.Н. Модифицирование поверхностных слоев металлических деталей импульсной лазерной обработкой / М.Н. Верещагин, С.Н. Целуева, М.Ю. Целуев // Литье и Металлургия. - 2020. - №1. - С.99-109. - DOI:10.21122/1683-6065-2020-1-99-109.

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

21. 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 // Науковедение. – 2013. – № 5. – С. 1-12.

22. Голубев, В.С. Инженерные основы создания технологических лазеров / В.С. Голубев, Ф.В. Лебедев. – М.: Высшая школа, 1988. – 191 с.

23. ГОСТ 2789-73. Шероховатость поверхности. Параметры и характеристики. – М.: Изд-во стандартов, 2006. – 6 с.

24. ГОСТ 28954-91 Вещества поверхностно-активные и средства моющие. Определение содержания анионоактивного вещества методом прямого двухфазного титрования вручную или механическим путем. – введ. 29.03.1994. - Москва: Изд-во стандартов, 2004. - 8 с.

25. ГОСТ 30828-2002 Вещества поверхностно-активные. Методы определения активного вещества. – Минск: Межгос. Совет по стандартизации, метрологии и сертификации; Москва: Изд-во стандартов, 2004. – 8 с.

26. ГОСТ 3118-77. Реактивы. Кислота соляная. Технические условия. – М.: Изд-во стандартов, 2001. – 13 с.
27. ГОСТ 4204-77. Реактивы. Кислота серная. Технические условия. – М.: Изд-во стандартов, 2008. – 13 с.
28. ГОСТ 4461-77. Реактивы. Кислота азотная. Технические условия. – М.: Изд-во стандартов, 2006. – 6 с.
29. ГОСТ 5272-68 Коррозия металлов. Термины. – Взамен ГОСТ 5272-50; введ. 01.01.69. – Москва: Изд-во стандартов, 1999. - 15 с.
30. ГОСТ 5632-2014. Легированные нержавеющие стали и сплавы коррозионностойкие, жаростойкие и жаропрочные. Марки. – М.: Изд-во стандартов, 2015. – 49 с.
31. ГОСТ 5640-68. Металлографический метод оценки микроструктуры листов и ленты. – М.: Изд-во стандартов, 1988. – 16 с.
32. ГОСТ 6032-2003. Стали и сплавы коррозионностойкие. Методы испытаний на стойкость к межкристаллитной коррозии. – М.: Изд-во стандартов, 2008. – 24 с.
33. ГОСТ 61-75. Реактивы. Кислота уксусная. Технические условия. – М.: Изд-во стандартов, 2008. – 11 с.
34. ГОСТ 9.905-82 Методы коррозионных испытаний. Общие требования. – введ. 01.07.1983. - Москва: Изд-во стандартов, 1982. - 5 с.
35. ГОСТ 9.908-85 Единая система защиты от коррозии и старения. Металлы и сплавы. Методы определения показателей коррозии и коррозионной стойкости. – введ. 01.01.1987. – Москва: Изд-во стандартов, 1999. – 15 с.
36. Горный, С. Лазерная маркировка материалов / С. Горный, Ю. Гречко // Фотоника -2007. № 3 -С. 22.
37. Горный, С.Г. Специфика поверхностной обработки металла сериями лазерных импульсов наносекундной длительности. / С.Г. Горный, А.М. Григорьев, М.И. Патров, В.Д. Соловьев // Квантовая электроника – 2002. – № 10. – С. 929-932.
38. Горский, В.Г. Планирование промышленных экспериментов (модели динамики) / В.Г. Горский, Ю.П. Адлер, А.М. Талалай. - М.: Металлургия, 1987. - 112 с.
39. Григорянц, А.Г. Основы лазерной обработки материалов. – М.: Машиностроение, 1989. – 304 с.
40. Делоне, И.Б. Взаимодействие лазерного излучения с веществом. – М.: Наука, 1989. – 280 с.

41. Джадд, Д. Цвет в науке и технике / Д. Джадд, Г. Вышецки. – М.: Издательство «Мир», 1978. – 591 с.
42. Дьюли, У. Лазерная технология и анализ материалов. – М.: Мир, 1986. – 504 с.
43. Жук, Н.П. Курс теории коррозии и защиты металлов. – Москва.: Металлургия, 1976. – 472 с.: ил.
44. Журавлев, В.Н. Машиностроительные стали: Справочник / В.Н. Журавлев, О.И. Николаева. – М.: Машиностроение, 1992. – 480 с.
45. Защита от коррозии, старения и биоповреждений машин, оборудования и сооружений: Справочник: В 2 т. Т. 1./ под ред. А.А. Герасименко. – М.: Машиностроение, 1987. – 688 с., ил.
46. Зубченко, А.С. Марочник сталей и сплавов / А.С. Зубченко, М.М. Колосков, Е.Т. Долбенко, Ю.В. Киширский и др. – М.: Машиностроение, 2001. – 672 с.
47. Игнатов, А.Г. Лазерные технологии: задачи и решения // Ритм Машиностроение. - 2018. -№6. - С.30-33.
48. Карлов, Н.В. Лазерная термохимия. Основы и применения /Н.В. Карлов, Н.А. Кириченко. – М.: ЦентрКом, 1995. – 358 с.
49. Карташев, А.И. Шероховатость поверхности и методы ее измерения. – М.: Издательство государственного комитета стандартов и мер измерительных приборов СССР, 1984. – 163 с.
50. Климов, Ю.М. Взаимодействие лазерного излучения с веществом / Ю.М. Климов, В.С. Майоров, М.В. Хорошев. – М.: МИИГАиК, 2014. – 108 с.
51. Коваленко, В.С. Лазерное и электроэрозионное упрочнение материалов. М.: Наука, 1986. – 276 с.
52. Козаков, А.Т. Исследование методом 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.
53. **Кончус, Д.А.** Влияние лазерной маркировки на изменение структуры и свойств стали аустенитного класса / **Д.А. Кончус**, А.В. Сивенков, Е.И. Зверькова // Международная научно-практическая конференция «Инновации и перспективы развития горного машиностроения и электромеханики: IPDMI-2017». - 2017. - С. 364-368.
54. **Кончус, Д.А.** Влияние лазерной маркировки на коррозионную стойкость нержавеющей стали / **Д.А. Кончус**, А.В. Сивенков, А.В. Михайлов, Е.И. Пряхин// Научно-технические ведомости СПбПУ. Естественные и инженерные науки. - 2020. - Т. 26. - № 1. - С. 62–74.

55. **Кончус, Д.А.** Исследование свойств коррозионностойкой стали, обработанной системой лазерной маркировки «Минимаркер2- M20A4» / **Д.А. Кончус, А.В. Сивенков, А.В. Михайлов** // Современные тенденции развития естествознания и технических наук: сборник научных трудов. - 2018. – С. 218-221.

56. **Кончус, Д.А.** Коррозионная стойкость нержавеющей стали при лазерной маркировке нефтедобывающего и перерабатывающего оборудования. XVIII Всероссийская конференция-конкурс студентов и аспирантов «Актуальные проблемы недропользования», 15-17 апреля 2020 г.: тезисы докладов / [председатель редакционной коллегии: Т.А. Петрова]. - Санкт-Петербург: Санкт-Петербургский горный университет, 2020. - С. 321.

57. **Кончус, Д.А.** Лазерная маркировка QR-кодом изделий из алюминиевого сплава АМг2М / **Д.А. Кончус, А.В. Сивенков, Ю.С. Зуева** // Инновации и перспективы развития горного машиностроения и электромеханики: IPDME-2018. Сборник тезисов. Секция «Круглый стол молодых ученых». – 2018. – С. 77.

58. **Кончус, Д.А.** Оптимизация режимов лазерной маркировки изделий из алюминиевого сплава методом планирования эксперимента / **Д.А. Кончус, Ю.С. Зуева** // Научное сообщество студентов XXI столетия. Технические науки: сборник научных статей. - 2017. - С. 73-77.

59. **Кончус, Д.А.** Оптимизация режимов лазерной маркировки изделий из алюминиевого сплава методом планирования эксперимента / **Д.А. Кончус, А.В. Сивенков** // Нанозифика и нано-материалы. Сборник научных трудов. – 2020. – С. 174-180.

60. **Кончус, Д.А.** Оптимизация режимов лазерной маркировки изделий из коррозионностойкой стали методом планирования эксперимента / **Д.А. Кончус, А.В. Сивенков, В.О. Никитина** // Тенденции развития современного естествознания и технических наук: сборник научных трудов. - 2017. – С. 139-142.

61. **Кончус, Д.А.** Особенности лазерной маркировки металлических изделий / **Д.А. Кончус, А.В. Сивенков, Е.И. Пряхин** // ГБОУ ВО МО «Технологический университет». - 2020. - № 1(23) – С. 157-164.

62. **Кончус, Д.А.** Получение контрастной лазерной маркировки на изделиях из титанового сплава BT1-0 / **Д.А. Кончус, А.В. Сивенков, Е.А. Анхимова** // Инновации и перспективы развития горного машиностроения и электромеханики: IPDME-2018. Сборник тезисов. Секция «Круглый стол молодых ученых». – 2018. – С. 18.

63. **Кончус, Д.А.** Разработка методики определения контрастности лазерного изображения на металлической поверхности / **Д.А. Кончус, А.В. Сивенков, В.О. Никитина** //

Инновации и перспективы развития горного машиностроения и электромеханики: IPDME-2018. Сборник тезисов. Секция «Круглый стол молодых ученых». – 2018. – С. 125.

64. **Кончус, Д.А.** Формирование контрастных нанопленок на поверхности металла для штрихкодирования / **Д.А. Кончус**, А.В. Сивенков, И.Н. Фоменко // Нанопластика и наноматериалы. Сборник научных трудов. - 2019. – С. 122-127.

65. Кузнецов, П.М. Взаимодействие лазерного излучения с поверхностью сплава Fe-Si / П.М. Кузнецов, В.А. Федоров, А.С. Лобанов // Вестник ТГУ. – 2014. – № 2 (19). – С. 697-698.

66. 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.

67. Лазерный центр [Электронный ресурс] // Лазерное оборудование. URL: <http://www.newlaser.ru/laser/lc/minimarker2.php> (дата обращения: 14.04.2017).

68. Ландау, Л.Д. Теоретическая физика: учеб. Пособие для вузов: в 10 т. Т. 6. Гидродинамика /Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. - М.: Физматлит, 2006. – 736 с.

69. Ларионова, Е.В. Разработка технологии получения многоцветных изображений на металлических поверхностях с использованием лазеров: дисс. ... канд. техн. наук : 17.00.06 / Ларионова Екатерина Владимировна. – СПб, 2010. -169 с.

70. Ларионова, Е.В. Технология маркировки серийных изделий из металлических и полимерных материалов посредством импульсного лазерного излучения / Е.В. Ларионова, О.Ю. Ганзуленко, А.П. Петкова // Неделя наук СПбГПУ: сборник научных трудов. - 2014. - С.178–181.

71. Либенсон, М.Н. Взаимодействие лазерного излучения с веществом /М.Н. Либенсон, Е.Б. Яковлев, Г.Д. Шандыбина. – СПб: СПбГУ ИТМО, 2008 – 141 с.

72. 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.

73. Макеев, А.В. Применение лазерных методов для контроля микрорельефа поверхности деталей. // Интерэкспо Гео-Сибирь. – 2015. – С. 43-50.

74. Менушенков, А.П. Физические основы лазерной технологии. учеб. пособие / А.П. Менушенков, В.Н. Неволин, В.Н. Петровский. – М.: НИЯУ МИФИ, 2010. – 212 с.

75. Механические свойства металлов: методические указания к выполнению лабораторных работ / сост. А.В Сивенков, С.В. Афанасьев. – СПб., СЗТУ, 2006.- 27 с.

76. Одинцова, Г.В. Исследование и разработка технологии цветной лазерной маркировки металлов методом локального окисления: дисс. ... канд. техн. наук /Одинцова Галина Викторовна. – СПб., 2014. - 116 с.
77. Отработка методов оптической металлографии, растровой и просвечивающей электронной микроскопии на конструкционных и функциональных материалах различного назначения до и после лазерной обработки (при формировании бинарного матричного кода): НТ отчет / Колобов Ю.Р. – Черноголовка: ИПХФ РАН, 2020. – 240 с.
78. Очистка изделий в машиностроении / Ю.С. Козлов, О.К. Кузнецов, А.Ф. Тельнов [и др.]. – М.: Машиностроение, 1982. – 264 с.
79. Панченко, В.Я. Лазерные технологии обработки материалов: современные проблемы фундаментальных исследований и прикладных разработок. - М.: Физматлит, 2009. – 664 с.
80. Патент № 2357844 Российская Федерация, МПК В23К 26/18. Способ получения цветного изображения на металлических поверхностях: заявлено 01.08.2007: опубликовано 10.06.2009 / Афонькин М.Г., Ларионова Е.В., Звягин В.Б., Пряхин Е.И.; заявитель Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования Северо-западный государственный заочный технический университет (СЗТУ). – 4 с.
81. Петкова, А.П. Выбор состава сталей с целью получения изображений полной цветовой гаммы на поверхности изделий при импульсном лазерном излучении / А.П. Петкова, О.Ю. Ганзуленко // Записки Горного института. - 2014. - Т.209. - С.216-219.
82. Портативный профилометр SURFTEST SJ-210 [Электронный ресурс] // URL: <http://www.uran-spb.ru/images/instrument/48.pdf> (дата обращения: 24.05.2017)
83. Розерфельд, И.Л. Коррозия и защита металлов. – Москва.: Металлургия, 1969. – 448 с.
84. Рыкалин, Н.Н. Лазерная и электронно-лучевая обработка материалов. – М.: Машиностроение, 1985. – 496 с.
85. Самсонов, Г.В. Физико-химические свойства окислов / Г.В. Самсонов, А.Л. Борисова. – М.: Металлургия, 1978. – 472с.
86. Сапрыкин, Д. Возможность будущего роста: анализ перспектив российского рынка лазерных технологий. [Электронный ресурс] // <http://mirprom.ru/public/vozmozhnost-budushchego-rosta-analiz-perspektiv-rossiyskogo-rynka-lazernyh-tehnologiy-v> (дата обращения: 01.06.2017)
87. Семенова, И.В. Коррозия и защита от коррозии / И.В. Семенова, Г.М. Флорианович, А.В. Хорошилов. - М.: ФИЗМАТЛИТ, 2002. - 336 с.

88. Сивенков, А.В. Влияние лазерной маркировки на изменение структуры и свойств стали аустенитного класса / А.В. Сивенков, К.И. Коновалов, Е.И. Зверькова // *International scientific review*. – 2016. - № 11 (21). – С. 38-40.
89. Солнцев, Ю.П. *Материаловедение: учебник для вузов* / Ю.П. Солнцев, Е.И. Пряхин; под ред. Ю.П. Солнцева. - Изд. 4-е перераб. и доп. – СПб: Химиздат, 2007. – 783 с.
90. *Справочник конструктора: Справочно-методическое пособие* / под ред. Матюшева И. И. – СПб.: Политехника, 2006. – 1027 с.: ил.
91. Табенкин, А.Н. Шероховатость, волнистость, профиль. *Международный опыт* / А.Н. Табенкин, С.Б. Тарасов. - СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2007. – 136 с.
92. Тарасов, Л.В. *Четырнадцать лекций о лазерах*. – М.: Книжный дом «ЛИБРОКОМ», 2011. – 176 с.
93. Углиг, Г.Г. *Коррозия и борьба с ней. Введение в коррозионную науку и технику* / Г.Г. Углиг, Р.У. Ревин. –Л.: Химия, 1989. – 456 с.
94. Ульянин, Е.А. *Коррозионностойкие стали и сплавы: Справочник*. – 2-е изд., перераб. и доп. – М: Металлургия, 1991. – 256 с.: ил.
95. *Федеральный каталог высокотехнологичного оборудования и объектов научного потенциала России* [Электронный ресурс] //URL: http://каталог-нп.рф/oborud2/list_oborud.php?id_obr=0&id_class=0&begnum=10/ (дата обращения 08.06.2020).
96. *Формирование многоцветного изображения на поверхности металлов при ее лазерном окислении* / В.П. Вейко, С.Г. Горный, Г.В. Одинцова [и др.] // *Известия высших учебных заведений. Приборостроение*. - 2011. - Т.54. - №2. - С.47-52.
97. Хромова, Е.И. Особенности преобразования графических объектов при подготовке макетов для лазерной обработки. / Е.И. Хромова, Е.В. Ларионова // *Записки Горного Института*. - 2014. - Т.209. - С.225-228.
98. Чиркова, О.С. Влияние лазерной маркировки на свойства поверхности стали 08X18H10 / О.С. Чиркова, Д.А. Кончус, А.В. Сивенков // *Металлообработка*. - 2018. - №4(106). - С.21-27.
99. Шлугер, М.А. *Коррозия и защита металлов* / М.А. Шлугер, Ф.Ф. Ажогин, Е.А. Ефимов. - М: Металлургия, 1981, - 216 с.
100. Юдин, К.В. *Применения методов лазерной маркировки в промышленности* / К.В. Юдин, С.Г. Горный // *Лазер-Информ. Информационный бюллетень Лазерной ассоциации*. – 2003. - №8 (263). – С. 7-10.
101. Юревич, В.И. *Оптика лазерных технологических установок: движение к совершенству* // *РИТМ Машиностроение*. - 2019. - №3. - С.14-19.

102. 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.
103. Camillo, J. Lasers for marking parts: When the application calls for a high volume of parts to be permanently marked, a laser-based system is the best choice // Assembly. - 2016. - 59(8). - P. 1-4.
104. Ganzulenko, O.Y. Simulation and approbation of the marking laser process on metal materials. / O.Y. Ganzulenko, A.P. Petkova // Journal of Physics: Conference Series, issue 1.- 2021. - Vol. 1753. - P. 1-6. - DOI: 10.1088/1742-6596/1753/1/012016.
105. Investigation of production related impact on the optical properties of color laser marking /G. Odintsova, Y. Andreeva, A. Salminen [et al.], // Journal of Materials Processing Technology. - 2019. - Vol.274. - P.116263. - DOI: 10.1016/j.jmatprotec.2019.116263.
106. Jervisa, T.R. Characterization of the surface oxide formed by excimer laser surface processing of AISI 304 stainless steel / T.R. Jervisa, D.L. Williamsonb, J.P. Hirvonena // Mater. Lett. – 1990. – V. 9. – P. 379-383.
107. **Konchus, D.A.** Assessment of laser marking contrast with profilometer / **D.A. Konchus**, A.V. Sivenkov, O.S. Chirkova, E.I. Pryakhin// IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science. – 2018. – 194. – 042022.
108. **Konchus, D.A.** The formation of contrasting nanofilms on a metal surface for bar coding / **D.A. Konchus**, A.V. Sivenkov// Key Engineering Materials. – 2020. – 854. – pp 97-102.
109. **Konchus, D.A.** A surface structure formation of stainless steel using a laser / **D.A. Konchus**, A.V. Sivenkov// Materials Science Forum. – 2021. – 1022. – pp 126-132.
110. Li, Jin Rui An adaptive image binarization method for laser direct marking data matrix symbols on metal surface / Jin Rui Li, Ai Qun Wang, Jian Mei Li, Yu Song Wu // Applied Mechanics and Materials. - 2013. - V. 401-403. - P.1319-1323. - DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMM.401-403.1319.
111. Liang, J.Y. Research on the Speed Optimization of Laser Marking / J.Y. Liang, D.G. Li // Advanced Materials Research. - Vol. 571. - P. 411-415. - DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMR.571.411.
112. Shannon G. Femtosecond lasers improve processing of metal, plastic parts / G. Shannon, S. Hypsh// Assembly. - 2015. - 58(10). - P. 1-5.
113. Sivenkov, A. Influence laser marking on structure and properties steel / A. Sivenkov, K. Konovalov, E. Zverkova.// International Scientific Review. - 2016. - № 11 (21). - P. 38-40.
114. Sprovieri, J. Part marking options // Assembly. - 2014. - 57(8). - P. 1-7.

115. Wang, G. Research on the Trajectory Control Method for Laser Marking /G. Wang, H. Wang, X. Zhang, Y. Li // Key Engineering materials. - Vol. 579-580. - P. 614-617. - DOI: 10.4028/www.scientific.net/KEM.579-580.614.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Акт о внедрении результатов диссертационной работы



ЛАЗЕРНЫЙ ЦЕНТР

ЛАЗЕРНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ И ТЕХНОЛОГИИ

ООО «ЛАЗЕРНЫЙ ЦЕНТР», 195176 г. Санкт-Петербург, Пискаревский пр., 25; Бизнес-центр Пискаревский, пом. 132
Тел.: (812) 326-7892, 240-5060, (800) 555-5620, Факс: (812) 380-4361, WWW.NEWLASER.RU, SALES@NEWLASER.RU

«Утверждаю»
Генеральный директор
ООО «Лазерный центр»



С.Г. Горный

2021 года

Акт

о внедрении результатов диссертационной работы
Кончус Дарины Александровны на тему: «Установление закономерностей структурных изменений физико-химических свойств на поверхности металлических изделий при их лазерной маркировке»

Настоящим актом подтверждается, что результаты диссертационной работы «Установление закономерностей структурных изменений физико-химических свойств на поверхности металлических изделий при их лазерной маркировке» Кончус Дарины Александровны на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.16.09 – Материаловедение (машиностроение), выполненной в Санкт-Петербургском горном университете, за период 2017г. по 2021 г. приняты к внедрению.

Форма внедрения результатов диссертационной работы:

1. Рекомендации по применению рассчитанных оптимальных параметров режимов лазерной маркировки различных металлических материалов.
2. Использование программы Метасвет согласно Свидетельству о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2018614253.

Указанные выше материалы будут использоваться при маркировке и гравировке готовых изделий при декоративной лазерной обработке, использование такой технологии позволит повысить производительность лазерного комплекса

От предприятия:

Директор
ООО «Лазерный центр»

И.И. Фоменко



ПРИЛОЖЕНИЕ Б

Заключение по испытаниям материала на стойкость к МКК



АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО
«ЦЕНТРАЛЬНОЕ КОНСТРУКТОРСКОЕ БЮРО МАШИНОСТРОЕНИЯ»
(АО «ЦКБМ»)
ЛАБОРАТОРИЯ 353
27.05.2016

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

по испытаниям материала
Material Test Report

МАТЕРИАЛ/*MATERIAL*: **08X18H10(AISI 304)**;
СОСТАМЕНТ/*GRADES AND SIZES*: лист / *sheet* №1,5
с нанесенным **qr-code** лазером "МиниМаркер2-20А4"
/ *with the application qr-code of laser "MiniMarker2-20A4"*

ИСПЫТАНИЕ НА СТОЙКОСТЬ К МКК № 167
Intercrystalline Corrosion Test No. 167

Испытание проведено по ГОСТ 6032-2003 методом **АМУ**.
Testing according to ГОСТ 6032-2003 by АМУ method.
Результат: **удовлетворительный**.
Test results: satisfactory.

Исследование проводил/ *Performed by*:
инженер-физико-химик I кат.
1 category Engineer-Physicochemist

/Скворцова М.П./

Удостоверение №31/07, выдано ОАО «ЦКБМ», действительно до 19.12.2016
Certificate No.31/07 issued by JSC "CDBMB", valid till 19.12.16

Начальник лаборатории/
Head of Laboratory

/Чертов И.А./

ПРИЛОЖЕНИЕ В

Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

RU

2018614253

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ
(12) ГОСУДАРСТВЕННАЯ РЕГИСТРАЦИЯ ПРОГРАММЫ ДЛЯ ЭВМ

Номер регистрации (свидетельства):

2018614253

Дата регистрации: **03.04.2018**

Номер и дата поступления заявки:

2018611432 14.02.2018

Дата публикации: **03.04.2018**

Авторы:

**Пряхин Евгений Иванович (RU),
Ларионова Екатерина Владимировна (RU),
Кончус Дарина Александровна (RU)**

Правообладатель:

**федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Санкт-Петербургский горный университет» (RU)**

Название программы для ЭВМ:

МЕТАЦВЕТ

Реферат:

Программа может быть использована в отраслях машиностроения, полиграфии, медицине и учебном процессе для студентов специальности 29.03.04 «Технология художественной обработки материалов» в таких дисциплинах как «Физические основы цвета», «Компьютерное моделирование художественных изделий», «Основы лазерной обработки». Программа «МетаЦвет» представляет программный комплекс, предназначенный для обработки и подготовки цифровой графической и текстовой информации для воспроизведения ее на материале с использованием различных промышленных лазерных комплексов, автоматического преобразования подготовленного контента в формат вывода, формирования программы управления и назначение режимов обработки выбранным лазерным комплексом. Программное обеспечение для лазерного оборудования обеспечивает: расчет режимов формирования цветного изображения и взаимодействие ПО для различных лазерных установок; обработку и подготовку графической информации (цветного изображения) и информации для ЗО-гравировки; преобразование графической информации в формат вывода на различных лазерных комплексах; автоматическое формирование программы управления лазерным комплексом и вывода; работу пользователя с графическими файлами векторных и растровых форматов; автоматическое растривание изображений; «пакетный» режим преобразования изображений.

Язык программирования: C++, C#

Объем программы для ЭВМ: 604 Мб