

*На правах рукописи*

**Жданова Елена Юрьевна**



**РАЗРАБОТКА ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРОСТОЙКИХ  
КОМПОЗИТНЫХ ПЛЕНОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ  
ДЛЯ ЛАЗЕРНОЙ МАРКИРОВКИ МЕТАЛЛОПРОДУКЦИИ  
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ДВУХМЕРНЫХ ШТРИХ-КОДОВ**

*Специальность 2.6.17. Материаловедение*

**Автореферат  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук**

Санкт-Петербург – 2024

Диссертация выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II».

**Научный руководитель:**

доктор технических наук, профессор

*Пряхин Евгений Иванович*

**Официальные оппоненты:**

*Жукова Любовь Тимофеевна*

д.т.н., профессор, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна», кафедра технологии художественной обработки материалов и ювелирных изделий, заведующий кафедрой;

*Бобкова Татьяна Игоревна*

к.т.н., федеральное государственное унитарное предприятие «Центральный научно-исследовательский институт конструкционных материалов «Прометей» им. И.В. Горынина Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», ученый секретарь.

**Ведущая организация** – федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Новгородский государственный университет имени Ярослава Мудрого», г. Великий Новгород.

Защита диссертации состоится **2 июля 2024 г. в 12:00** на заседании диссертационного совета ГУ.9 Санкт-Петербургского горного университета императрицы Екатерины II по адресу: 199106, г. Санкт-Петербург, 21-я В.О. линия, д.2, **аудитория № 1171а.**

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Санкт-Петербургского горного университета императрицы Екатерины II и на сайте [www.spmi.ru](http://www.spmi.ru).

Автореферат разослан 2 мая 2024 г.

УЧЕНЫЙ СЕКРЕТАРЬ  
диссертационного совета



ЕФИМОВ  
Александр Евгеньевич

## **ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ**

### **Актуальность темы исследования**

В настоящее время находит широкое применение прямая лазерная маркировка – Direct Part Marking (DPM), для идентификации продукции. В современном мире машиностроительная продукция, функционирующая в экстремальных температурных режимах и агрессивных средах, всё чаще использует технологию лазерной маркировки с применением полимерных самоклеящихся плёнок. Эти плёнки служат для создания этикеток с цифробуквенными данными и штрих-кодами. Уникальность этих этикеток заключается в их способности надёжно крепиться к изделию клеем Pressure Sensitive Adhesive (PSA), являющимся частью материала. Более того, эти этикетки невозможно удалить без повреждения, что предотвращает замену на фальшивые этикетки с искажённой информацией.

Использование полимерных плёнок для лазерной маркировки вместо DPM обусловлено необходимостью сохранения качества информации в условиях коррозии и высоких температур рабочей среды. С развитием машиностроения и ужесточением требований к эксплуатации, лазерная маркировка самоклеящимися плёнками становится всё более актуальной. Это повышает спрос на полимерные материалы с улучшенными характеристиками термостойкости до 300 °С. В некоторых отраслях специализированного машиностроения есть необходимость в самоклеящихся плёнках и этикетках с термостойкостью от 300 до 600 °С, которые наносятся с помощью высокотемпературных клеев. В металлургии при производстве непрерывного литого проката нужны этикетки для лазерной маркировки с термостойкостью до 1100 °С, которые крепятся к раскалённому изделию механическим способом. Также есть потребность в использовании плёночных материалов, сохраняющих качество маркировки в различных агрессивных средах, включая кислоты, щёлочи, масло и органические растворители. Однако, применяемые в настоящее время самоклеящиеся полимерные пленочные материалы марок tesa 6930 (Германия), 3M 7848 (США) не обеспечивают в полном объеме указанные требования, а также являются импортными материалами. Из-за сложностей с поставками использование некоторых видов пленочных материалов ограничено, а их стоимость значительно выросла.

Существующая отечественная полимерная пленка имеет характеристики ниже, чем у импортных аналогов.

В настоящее время значительно расширилась номенклатура и объем машиностроительной продукции, эксплуатируемой в экстремальных условиях повышенных температур и коррозионного воздействия среды. При этом импортные пленочные материалы стали практически недоступными и имеют недостаточную температуростойкость. Поэтому возникла острая необходимость в создании высокотемпературостойких и химически стойких композитных пленочных материалов для лазерной маркировки, что обуславливает актуальность настоящей работы.

В свете этого в данной работе были намечены новые пути по созданию новых композитных пленочных материалов, которые расширят возможности применения лазерной маркировки для важных объектов в машиностроении и металлургии. Планируется разработать самоклеящиеся пленки для температур до 300 °С. Пленки, предназначенные для температур до 600 °С, будут крепиться к изделию с помощью высокотемпературного клея. А для температур до 1100 °С планируется использовать пленки, которые будут присоединяться к раскаленному объекту механическим способом.

Для реализации выше указанных требований решено разработать группу композиционных полимерных пленочных материалов на принципиально новой базе – в качестве основы, вместо органических полимерных материалов: полиарилата и полиуретана, предложено было использовать неорганические полимерные кремнеземные материалы, а в качестве чувствительных к лазеру покрытий – кремнийорганические полимерные высокотемпературные эмали.

#### **Степень разработанности темы исследования**

Исследованиями в области методов лазерной маркировки занимались Горный С.Г., Юдин К.В., Вейко В.П., Васильев О.С. Авторами разработаны технологии обработки материалов и теоретически описано понятие лазерного воздействия на вещество. В области разработки температуростойких кремнийорганических композиций Воронков М.Г., Харитонов Н.П. Буслаев Г.С. Рассел Геймс Слейтер. Учеными были проведены фундаментальные исследования органи-

ческих соединений кремния, разработаны органосиликатные материалы и технологии их применения. Исследованиями в области материалов со специальными характеристиками занимались Рудая Л.И., Владимиров Ф.Л. Авторами были разработаны оптически управляемые материалы-транспаранты и лазерочувствительные полимерные покрытия. Идеи, приведенные в их работах, имеют широкую теоретическую и практическую значимость в области технологий новых материалов и их лазерной обработки.

Применяемые в настоящее время импортные лазерные пленочные материалы имеют в основе модифицированные полиакрилат или полиуретан, а разработанная отечественная пленка НПМ012 АО «Научные Приборы» создана на основе модифицированного поли(о-гидроксиамид)а. Так как указанные полимерные материалы не могут длительно эксплуатироваться свыше 200 °С, то лазерную маркировку на машиностроительной продукции, в условиях ее эксплуатации при более высоких температурах, использовать невозможно. Требуется провести поиск других неорганических и полимерных материалов, работающих до 1100 °С и, одновременно, являющихся химически стойкими к агрессивным растворам. Кроме того, новые материалы должны быть лазерочувствительными, то есть под воздействием лазерного луча подвергаться абляции.

Основой для научного поиска решений стали работы, выполненные во Всесоюзном институте химии силикатов по созданию нового класса полимерных материалов – органосилоксанов. В проводимом научном поиске необходимо выбрать требуемые материалы, а в процессе разработки группы высокотемпературостойких коррозионно-стойких пленочных лазерочувствительных материалов, продумать структуру композита, состоящего из этих материалов.

Содержание диссертации соответствует паспорту научной специальности 2.6.17. Материаловедение по пунктам 11. «Разработка функциональных покрытий различного назначения и методов управления их свойствами и качеством»; 16. «Создание металлических, неметаллических и композиционных материалов, способных эксплуатироваться в экстремальных условиях: агрессивные среды, электрические и магнитные поля, повышенные температуры, механические нагрузки, вакуум и др.».

**Объект исследования** – процесс создания композитных пленочных материалов для лазерного маркирования изделий.

**Предмет исследования** – пленочный материал для контрастной лазерной маркировки машиностроительных изделий, эксплуатирующихся в высокотемпературной и агрессивной среде.

**Цель работы** – разработать высокотемпературостойкие лазерочувствительные композитные пленочные материалы, обеспечивающие возможность лазерного маркирования и штрихкодирования пленочными этикетками, наносимыми на машиностроительные и металлургические изделия, эксплуатируемые до 1100 °С.

**Идея работы** заключается в создании композитных пленочных материалов из неорганических кремнеземных материалов, кремнийорганических покрытий на основе эмалей, с целью осуществления лазерной маркировки машиностроительных и металлургических изделий, работающих при температуре до 1100 °С.

Основные **задачи** исследования:

1. Проведение научного анализа существующих неорганических кремнеземных материалов и кремнийорганических полимерных высокотемпературных покрытий, имеющих температуростойкость до 600 °С и жаростойкость до 1100 °С.

2. Разработка функциональной структуры и принципы создания пленочного композита и его состава для возможности выполнения лазерной маркировки машиностроительных деталей, эксплуатируемых при температурах от комнатной до 600 °С и металлургических горячих полуфабрикатов с температурой до 1100 °С.

3. Разработка группы высокотемпературостойких лазерочувствительных композитных пленочных материалов, обеспечивающих возможность применения лазерной маркировки с использованием этикеток для машиностроительных деталей и горячих металлургических полуфабрикатов, эксплуатирующихся до 1100 °С.

4. Поиск оптимальных технологических решений по обеспечению надежного соединения созданных пленочных композитов с поверхностью машиностроительных деталей вплоть до температуры 600 °С и с поверхностью горячих металлургических полуфабрикатов с температурой до 1100 °С.

5. Отработка технологии лазерной контрастной маркировки на разработанных композитных пленочных материалах с использованием штрих-кода DataMatrix.

6. Проведение всесторонних комплексных исследований температуростойкости, лазерочувствительности, химической стойкости, адгезионной прочности и состава разработанных композитных пленочных материалов.

**Научная новизна работы:**

1. Теоретически обоснованы и экспериментально доказаны новые принципы формирования высокотемпературостойких пленочных материалов для лазерной маркировки машиностроительных деталей и горячего полуфабриката за счет применения новых композитных материалов на основе неорганических кремнеземных материалов и кремнийорганических полимерных высокотемпературных покрытий.

2. Установлена взаимосвязь между компонентным составом и функциональными свойствами разработанного композитного пленочного материала на кремнийорганической основе.

3. Получена группа новых композитных пленочных материалов, надежно обеспечивающих сохранность и стойкость нанесенной лазерной маркировки на машиностроительные детали и горячий полуфабрикат при эксплуатации с температурным интервалом от комнатной температуры до 1100 °С.

**Теоретическая и практическая значимость работы:**

1. Сформулированы основные научные положения, позволившие впервые создать новые температуростойкие композитные пленочные материалы для лазерной маркировки на основе неорганических кремнеземных материалов и кремнийорганических полимерных высокотемпературных покрытий.

2. Разработана методика создания пленочного композита для возможности выполнения лазерной маркировки машиностроительных деталей, эксплуатируемых в интервале комнатных температур, температур от комнатной до 600 °С и металлургических полуфабрикатов с температурой до 1100 °С.

3. Созданы пленочные материалы марок ЛП1, ЛП2 и ЛП3, обеспечивающих сохранность и стойкость нанесенной лазерной маркировки на машиностроительных деталях, эксплуатируемых в интервале температур от комнатной до 600 °С и на горячем металлургическом полуфабрикате с температурой до 1100 °С.

4. Результаты и рекомендации диссертационного исследования опробованы и внедрены на предприятиях ООО НПЦ «Лазеры и аппаратура» и АО «НЦВ Миль и Камов» при маркировке оборудования и изделий, что подтверждено актами о внедрении результатов от 28.03.2024 г. и от 02.04.2024 г.

5. Результаты диссертационной работы подтверждены патентом на изобретение № 2808809 «Композитный пленочный материал» от 05.12.2023 г.

#### **Методология и методы исследования.**

Анализ отечественных и зарубежных источников по теме лазерной маркировки, разработки температуростойких кремнийорганических композиций со специальными характеристиками.

Разработка опытных образцов композитного пленочного материала и их экспериментальные исследования на температуростойкость, лазерочувствительность, контрастность, химическую стойкость и адгезионную прочность.

#### **На защиту выносятся следующие положения:**

1. Определены основные принципы формирования нового термостойкого композитного материала для лазерной маркировки, включающего кремнийсодержащий несущий слой и контрастные белый и черный слои кремнийорганического эмалевого покрытия, обеспечивающие лазерочувствительность в условиях применения лазерного импульсного воздействия с энергией 1 мДж и длительностью 100 нс, регулируемой средней мощностью 15 % от 30 Вт и частотой 60 кГц, с последующим формированием штрих-кода с высоким разрешением.

2. Разработан композит, состоящий из кремнийсодержащей неорганической матрицы, представляющей собой несущий слой, сверху которого нанесены два слоя кремнийорганического эмалевого покрытия – контрастный белый и лицевой черный слой, обеспечивает возможность применения лазерной маркировки металлопродукции с



использованием штрих-кодов с рабочей температурой до 1100 °С, обеспечивая машиносчитываемость маркировки после нагрева.

**Степень достоверности результатов исследования** подтверждена сходимостью результатов теоретических и экспериментальных изысканий, базированием на стандартизированных методах определения свойств, применением лицензионного программного обеспечения для получения данных.

**Апробация результатов.** Результаты работы докладывались на 7 научно-практических мероприятиях, из которых 4 состоялись за прошедшие три года: Международный семинар «Нанофизика и наноматериалы 2020» (г. Санкт-Петербург, 2020 г.); VIII Международная научно-практическая конференция «Инновации и перспективы развития горного машиностроения и электромеханики IPDME-2021» (г. Санкт-Петербург, 2021 г.); Научная конференция студентов и молодых ученых «Полезные ископаемые России и их освоение» (г. Санкт-Петербург, 2021 г.); Международный симпозиум «Нанофизика и наноматериалы 2021» (г. Санкт-Петербург, 2021 г.); Международный симпозиум «Fundamentals of Laser Micro- and Nanotechnologies 2022» FLAMN-22 (г. Санкт-Петербург, 2022 г.); Международный симпозиум «Нанофизика и наноматериалы 2022» (г. Санкт-Петербург, 2022 г.); Научно-практическая конференция XII Конгресса ТП «Фотоника» (г. Москва, 2024 г.).

**Личный вклад автора** состоит в анализе литературных источников, патентном поиске; разработке, изготовлении и апробации композитного пленочного материала; проведении экспериментов по формированию композитного материала, исследовании его свойств. Автором сформулированы цель, идея, задачи исследования, защищаемые положения и выводы по работе; разработаны практические рекомендации по осуществлению технологии изготовления пленочного композитного материала, лазерной обработке материала, эксплуатации при маркировании изделий и горячего полуфабриката.

**Публикации.** Результаты диссертационного исследования в достаточной степени освещены в 8 печатных работах, в том числе в 2 статьях – в изданиях из перечня рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на

соискание ученой степени доктора наук (далее – Перечень ВАК), в 2 статьях – в изданиях, входящих в международные базы данных и систему цитирования Scopus. Получен 1 патент.

**Структура работы.** Диссертация состоит из оглавления, введения, 5 глав с выводами по каждой из них, заключения, списка литературы, включающего 105 наименований, и 2 приложений. Диссертация изложена на 130 страницах машинописного текста, содержит 26 рисунков и 23 таблицы.

### **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**Во введении** обоснована актуальность темы работы, сформулированы цель, задачи работы и научная новизна, раскрыты теоретическая и практическая значимости исследования и изложены основные положения, выносимые на защиту.

**В первой главе** представлен анализ технологических особенностей лазерной маркировки металлопродукции, обозначены нюансы применения полимерных пленочных материалов для лазерной маркировки машиностроительных деталей и оборудования, рассмотрены полимерные и неорганические материалы с характеристиками стойкости к высоким температурам и химическим средам. Были сформулированы цель и задачи научного исследования.

**Во второй главе** представлены методы исследования, применяемые в работе материалы и оборудование. Теоретически обоснован выбор составных компонентов и композитной структуры пленочного материала. Формулируются технологии изготовления композитного пленочного материала и его лазерной обработки. Описывается методика исследований опытных образцов.

**В третьей главе** приведены результаты лазерной обработки композитного пленочного материала, обоснование технологии формирования контрастной маркировки на композитном пленочном материале. Проведено сравнение качества лазерных маркировок, получаемых на опытных образцах и на существующих аналогах.

**В четвертой главе** представлены результаты температурной обработки, обоснование технологии формирования композитного материала. Выявлено преимущество разработанного композитного пленочного материала перед существующими аналогами. Представлены результаты испытания на тепловой удар до 600 °С.

**В пятой главе** представлены результаты исследований композитного пленочного материала опытных пленок: изучение состава методом термогравиметрии и рентгенофлуоресцентного анализа, определение химической стойкости и адгезионной прочности.

**В заключении** обобщены результаты проведенных теоретических и экспериментальных исследований.

Основные результаты диссертации отражены в следующих защищаемых положениях:

**1. Определены основные принципы формирования нового термостойкого композитного материала для лазерной маркировки, включающего кремнийсодержащий несущий слой и контрастные белый и черный слои кремнийорганического эмалевого покрытия, обеспечивающие лазерочувствительность в условиях применения лазерного импульсного воздействия с энергией 1 мДж и длительностью 100 нс, регулируемой средней мощностью 15 % от 30 Вт и частотой 60 кГц, с последующим формированием штрих-кода с высоким разрешением.**

Существующие аналоги полимерных лазерных пленочных материалов для маркировки представляют собой плёнки, состоящие из слоев: лицевого лазерочувствительного, основного контрастного, клеевого и защитного антиадгезионного. Такая структура обеспечивает гибкость, прочность и возможность лазерного маркирования.

Разработанный композитный пленочный материал (далее по тексту – ЛП) состоит из кремнийсодержащего температуростойкого слоя несущей подложки белого цвета, покрытого тонким черным лазерочувствительным лицевым слоем. Лицевой слой представляет собой пленку кремнийорганической эмали. На рисунке 1 представлена схема ЛП с маркировкой, нанесенной на поверхность изделия за счет клеевого соединения. Также ЛП может соединяться к поверхности металлопродукции механическим способом.

Возможность маркирования композитного пленочного материала проводилась на лазере ТурбоМаркер-30А4. Для сравнительной оценки маркировались четыре материала: tesa 6930, 3М 7848, НПМ012 и разработанная композитная пленка. В качестве маркируемого лазером изображения, использовался 2D-код DataMatrix.

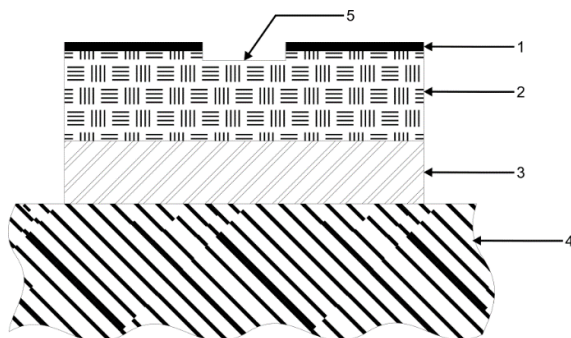


Рисунок 1 – Схема композитного пленочного материала с маркировкой, приклеенного на поверхность изделия: 1 – лицевой лазерочувствительный слой, 2 – контрастный слой несущей подложки, 3 – клеевой слой, 4 – изделие, 5 – зона маркировки

Все изучаемые лазерные пленочные материалы имеют отличные друг от друга спектры поглощения и поэтому они взаимодействуют с излучением 1,064 мкм по-разному. Это подтвердил тест по методу формирования матрицы режимов (рисунок 2).

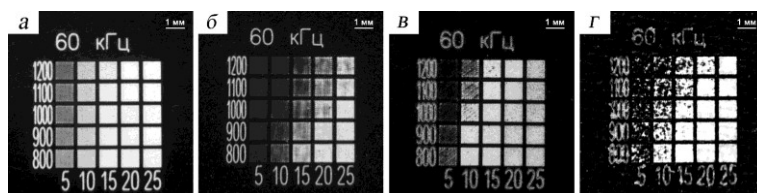


Рисунок 2 – Матрицы режимов, нанесенные лазером на разные пленки: а – 3М 7848; б – tesa 6930, в – НПМ012; г – ЛП

Исходя из полученных маркировок, выявлены и зафиксированы (таблица 1) параметры с чистым белым оттенком.

Для оценки способности пленок формировать качественную маркировку, были нанесены 2D-коды на выявленных режимах из таблицы 1. Из всех записанных 2D-кодов верификатором LVS-9585 были выявлены наиболее качественные для каждой пленки (рисунок 3). 2D-коды получили расчетную классификацию по параметрам оценки ИСО/МЭК 15415/15416. Параметры, имеющие различия, для наилучших 2D-кодов в группе материала представлены в таблице 2.

Таблица 1 – Параметры мощности и скорости качественной маркировки на лазере при длительности импульса 100 нс, частоте 60 кГц, заливке плотностью 20 лин/мм перпендикулярно в 2 прохода.

3М 7848		tesa 6930		НПМ012		ЛП	
Р, %	V, мм/с	Р, %	V, мм/с	Р, %	V, мм/с	Р, %	V, мм/с
20	1000	20	800	10	800	15	800
20	1100	20	900	10	900	20	800
20	1200	25	800	15	800	20	900
25	800	25	900	15	900	20	1000
25	900	25	1000	15	1000	25	900
25	1000	-	-	15	1100	25	1000
25	1100	-	-	20	1200	25	1100
25	1200	-	-	-	-	25	1200

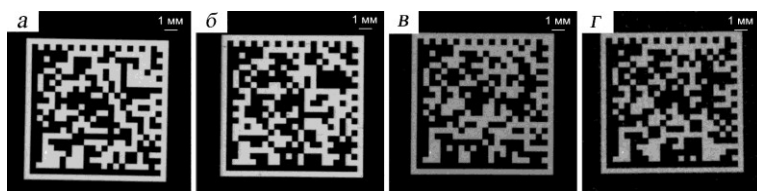


Рисунок 3 – DataMatrix, нанесенные лазером на пленки: а – 3М 7848; б – tesa 6930, в – НПМ012; г – ЛП. Фотографии выполнены и обработаны верификатором LVS-9585. Размер штрих-кода 12x12 мм

Таблица 2 – Результат оценки маркировок по ИСО/МЭК 15415/15416.

	3М 7848	tesa 6930	НПМ012	ЛП
Контраст, % (класс)	82,0 (4,0)	76,0 (4,0)	56,0 (3,0)	71,0 (4,0)
Осевая неровность, % (класс)	0,6 (4,0)	0,6 (4,0)	0,6 (4,0)	0,9 (4,0)
Неоднородность сетки, % (класс)	3,0 (4,0)	4,0 (4,0)	2,0 (4,0)	5,0 (4,0)
Оценка кода (A-F)	A	A	B	A

Кремнийорганическая плёнка ЛП после маркировки имеет неравномерный микрорельеф, как и плёнка НПМ012. Но, благодаря высокой светоотражающей способности кремнийорганики с белым пигментом в плёнке ЛП, эффект рассеивания света её шероховатой поверхности компенсируется. В результате плёнка ЛП обеспечивает нанесение двумерных кодов с наивысшим классом «А». Это говорит о высокой лазерочувствительности разработанного композитного

пленочного материала. Он обеспечивает формирование качественных контрастных изображений в процессе лазерного маркирования машиностроительных и металлургических изделий и заготовок.

Результаты лазерной маркировки и оценка контрастности полученных изображений говорят о том, что использование ранее не применяемой структуры композита, состоящей из кремнийсодержащей неорганической матрицы, представляющей собой несущий слой, сверху которого нанесены два слоя кремнийорганического эмалевого покрытия, обеспечивает высокую лазерочувствительность разрабатываемых композитных пленочных материалов для лазерной маркировки металлопродукции с использованием штрих-кодов.

**2. Разработан композит, состоящий из кремнийсодержащей неорганической матрицы, представляющей собой несущий слой, сверху которого нанесены два слоя кремнийорганического эмалевого покрытия – контрастный белый и лицевой черный слой, обеспечивает возможность применения лазерной маркировки металлопродукции с использованием штрих-кодов с рабочей температурой до 1100 °С, обеспечивая машиночитываемость маркировки после нагрева.**

На основе ЛП разрабатываются три марки композитных пленочных материалов для лазерной маркировки изделий, эксплуатирующихся при температурах от комнатной до 300 °С, до 600 °С и до 1100 °С соответственно.

В работе рассматриваются PSA-клеи для создания самоклеящегося композитного пленочного материала с температуростойкостью до 300 °С (далее по тексту – пленка марки ЛП1). Это связано с тем, что максимальная температура эксплуатации PSA-клеев – 300 °С.

Для маркировки металлопродукции, эксплуатирующейся в температурном интервале от 300 °С до 600 °С, используется жаростойкий клей для создания композитного пленочного материала с температуростойкостью до 600 °С (далее по тексту – пленка марки ЛП2). Это связано с тем, что жаростойкие клеи имеют максимально возможную и длительную для них температуру эксплуатации 600 °С.

Для маркировки металлопродукции, эксплуатирующийся при температурном интервале от 600 °С и до 1100 °С рассматривается

кремнеземная стеклоткань в составе несущего слоя и отсутствие клея. Изготовленные этикетки из такого материала с температуростойкостью до 1100 °С (далее по тексту – пленка марки ЛПЗ) с нанесенной лазерной маркировкой смогут крепиться на поверхность горячего металла механическим способом.

Исследование определяло термоустойчивость лазерных плёнок. Изначально изучалось поведение при нагревании до 300 °С с выдержкой в течение одного часа следующих плёнок: tesa 6930, 3М 7848, НПМ012 и ЛП1. ЛП1 испытывалась с использованием акрилового и каучукового PSA. Результаты анализа плёнок после нагревания в печи и охлаждения на воздухе представлены на рисунке 4.

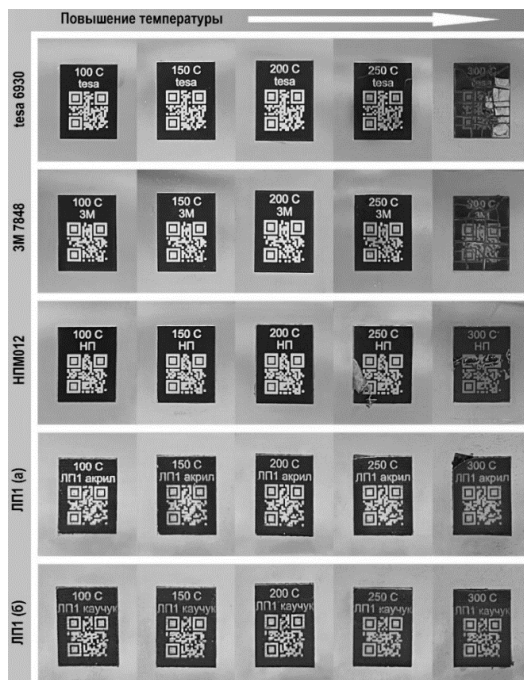


Рисунок 4 – Фотографии состояния пленок tesa 6930, 3М 7848, НПМ012 и ЛП1 (а) – с акриловым PSA, (б) – с каучуковым PSA, наклеенных на поверхности пластин из стали 10X18Н9, после нагрева до 100, 150, 200, 250 и 300 °С. Размер QR-кода 10x10 мм

Как и ожидалось, плёнки tesa 6930 и 3M 7848 деформировались под воздействием температуры 300 °С, и нанесённый код стал менее контрастным. Плёнка НПМ012 начала образовывать локальные дефекты и скручиваться из-за внутренних напряжений. Образцы ЛП1 сохранили свою форму и высокую контрастность, что подтверждает их высокую термоустойчивость до 300 °С. ЛП1 с акриловым клеем начала отслаиваться из-за того, что клей не выдерживал температуру выше 250 °С. Каучуковый клей сохранил свои свойства и будет использоваться в дальнейших исследованиях в составе ЛП1.

Испытания на пониженной температуре -55 °С в сосуде Дьюара показали, что образцы с этикетками ЛП1, как с каучуковым, так и с акриловым клеем PSA, не разрушились и не отклеились. Маркировка 2D-кодов сохранилась и считывалась.

Затем исследовали температуростойкость опытного материала ЛП2. Использовали жаростойкий клей для крепления образцов пленки к пластинам из стали. Образцы были нагреты в печи до температур 300, 400, 500 и 600 °С и выдержаны в течение 1 часа.

Как видно из данных, показанных на рисунке 5, пленка ЛП2 обладает хорошей температуростойкостью и обеспечивает надежное считывание данных при всех указанных температурах.

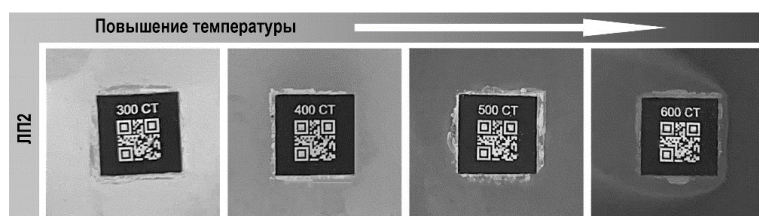


Рисунок 5 – Фотографии ЛП2 после нагрева до 300, 400, 500 и 600 °С соответственно слева направо. Размер QR-кода 10x10 мм

Далее исследовали температуростойкость ЛП3. Образцы с маркировкой, прикреплённые к стальной пластине, поместили в печь при температурах 700-1100 °С с шагом 100. Выдержка составляла 1 час. Изображение до и после воздействия температуры 1100 °С представлено на рисунке 6. Видно, что этикетка цела, изображение потемнело, но сохраняет достаточную контрастность для считывания. Таким образом, ЛП3 сохраняет свойства при температуре до 1100 °С.



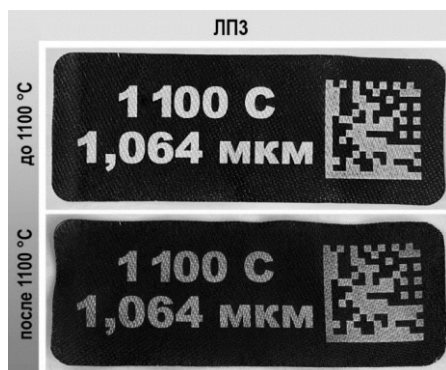


Рисунок 6 – Фотографии ЛПЗ до нагрева в 1100 °С и после охлаждения, размер штрих-кода DataMatrix 50x50 мм

Результаты изучения температуростойкости ЛП показали, что этикетки из него полностью сохранили свою форму и высокую контрастность штрих-кодов, подтверждая высокую температуростойкость. Использование композитного соединения стекловолокна и кремнийорганического покрытия обеспечивает высокую температуростойкость до 1100 °С разрабатываемых композитных пленочных материалов.

### **ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

Диссертация представляет новые научные решения по разработке лазерочувствительных высокотемпературостойких композитных пленочных материалов, обеспечивающие возможность лазерной маркировки и штрихкодирования с использованием этикеток для нанесения их на изделия, эксплуатирующихся при температурах до 1100 °С, что имеет существенное значение для развития различных отраслей промышленности страны.

По результатам выполнения диссертационной работы сделаны следующие выводы и рекомендации:

1. Анализ и обобщение результатов существующих теоретических и экспериментальных исследований неорганических кремнеземных материалов и кремнийорганических полимерных высокотемпературных покрытий для выбора компонентного состава новых

композитных материалов обеспечивающих температуростойкость до 600 °С и жаростойкость до 1100 °С.

2. Основываясь на полученных данных, была разработана функциональная структура и принципы создания пленочного композита и его состава для возможности выполнения лазерной маркировки машиностроительных деталей, эксплуатируемых при температурах от комнатной до 600 °С и металлургических горячих полуфабрикатов с температурой до 1100 °С.

3. Разработана группа высокотемпературных лазерночувствительных композитных плёнок, позволяющих применять лазерную маркировку с использованием этикеток для машиностроительных деталей и горячих металлургических полуфабрикатов, работающих при температурах до 1100 °С. Созданы три типа высокотемпературных лазерночувствительных композитных плёнок: для маркировки продукции с различной температуростойкостью ЛП1 (самоклеящаяся плёнка с термостойкостью до 300 °С), ЛП2 (плёнка с термостойкостью до 600 °С) и ЛП3 (плёнка с термостойкостью до 1100 °С).

4. Найдены оптимальные технологические решения по обеспечению надежного соединения разработанных материалов с поверхностью машиностроительных деталей вплоть до температуры 600 °С и с поверхностью горячих металлургических полуфабрикатов с температурой до 1100 °С.

5. Отработана технология лазерной контрастной маркировки на разработанных композитных пленочных материалах с использованием штрих-кодов, определены режимы лазерной обработки, обеспечивающие контрастность и считываемость маркировок в соответствии с существующими стандартами.

6. Комплексными исследованиями состава и функциональных свойств новых композиционных материалов установлено, что они обеспечивают необходимые температуростойкость, лазерочувствительность, химическую стойкость и адгезионную прочность.

Дальнейшее развитие темы диссертации предполагает проведение натуральных испытаний композитного пленочного материала, подразумевающих проведение исследований в условиях воздействия солнечного излучения, износа и старения.

Результаты диссертационного исследования рекомендуются к применению при маркировке оборудования и изделий, способных

эксплуатироваться в экстремальных условиях: повышенные температуры, агрессивные среды, в производственной деятельности промышленных предприятий.

## СПИСОК ОСНОВНЫХ РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

### *Публикации в изданиях из Перечня ВАК:*

1. Пряхин, Е. И. Сравнительный анализ качества маркировки полимерной и кремнийорганической пленки при обработке волоконным наносекундным лазером / Е. И. Пряхин, **Е. Ю. Трошина** // Научные технологии в машиностроении. – 2023. – № 7(145). – С. 39-48.
2. Shakhnazarov, K. Yu. Rationale for signs of transformation in iron near 200 °C / K. Yu. Shakhnazarov, E. I. Pryakhin, **E. Yu. Troshina** // Letters on Materials. – 2022. – Vol. 12, No. 4(48). – P. 298-302

### *Публикации в изданиях, входящих в международные базы данных и системы цитирования (Scopus):*

3. Пряхин, Е. И. Изучение технологических и эксплуатационных особенностей высокотемпературостойких композитных пленок для лазерной маркировки деталей из черных сплавов / Е. И. Пряхин, **Е. Ю. Трошина** // Черные металлы. – 2023. – № 4. – С. 74-80.
4. Пряхин, Е. И. Дegradaция после термического и химического воздействия матричных кодов, сформированных с помощью лазеров на изделиях из латуни и алюминиевого сплава / Е. И. Пряхин, **Е. Ю. Трошина** // Цветные металлы. – 2022. – № 7. – С. 87-91.

### *Публикации в прочих изданиях:*

5. **Трошина, Е. Ю.** Лазерное нанесение двумерных штрих-кодов с ячеистой структурой менее 100 мкм на полимерные пленки / Е. Ю. Трошина, Е. И. Пряхин // Нанofизика и Наноматери-

алы: Сборник научных трудов Международного семинара, Санкт-Петербург, 25–26 ноября 2020 года. – Санкт-Петербург: Санкт-Петербургский горный университет, 2020. – С. 383-388.

6. **Трошина, Е. Ю.** Применение лазерных пленок для маркировки машиностроительных деталей / Е. Ю. Трошина, Е. И. Пряхин // Нанозифика и Наноматериалы: Сборник научных трудов Международного симпозиума, Санкт-Петербург, 24–25 ноября 2021 года. – Санкт-Петербургский горный университет: Санкт-Петербургский горный университет, 2021. – С. 295-300.

7. **Трошина, Е. Ю.** Создание инновационной системы надежной лазерной маркировки насосно-компрессорных труб для нефте- и газодобывающей отрасли / Е. Ю. Трошина, Д. М. Шарапова // Нанозифика и Наноматериалы: Сборник научных трудов Международного симпозиума, Санкт-Петербург, 24–25 ноября 2021 года. – Санкт-Петербургский горный университет: Санкт-Петербургский горный университет, 2021. – С. 301-305.

8. **Трошина, Е. Ю.** Температуростойкость лазерных пленок в машиностроительной маркировке / Е. Ю. Трошина, В. А. Алхимова // Инновации и перспективы развития горного машиностроения и электромеханики: IPDME-2021: VIII Международная научно-практическая конференция. Сборник тезисов. Секция «Круглый стол молодых ученых», Санкт-Петербург, 22–23 апреля 2021 года. – Санкт-Петербург: Санкт-Петербургский горный университет, 2021. – С. 128-131.

*Патенты:*

9. Патент № 2808809 С1 Российская Федерация, МПК В32В 17/02, В42D 25/435. Композитный пленочный материал: № 2023116696: заявл. 26.06.2023: опубл. 05.12.2023 / Е. И. Пряхин, **Е. Ю. Трошина**; заявитель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Санкт-Петербургский горный университет".