

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

*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

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

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

Санкт-Петербург – 2024

## ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>ВВЕДЕНИЕ.....</b>	<b>6</b>
<b>ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР ПО СОСТОЯНИЮ ВОПРОСА И ЗАДАЧИ ИССЛЕДОВАНИЯ.....</b>	<b>14</b>
1.1 Технологические особенности и проблемы лазерной маркировки металлопродукции.....	14
1.1.1 Сущность и избирательность лазерной маркировки.....	14
1.1.2 Преимущества и недостатки прямой лазерной маркировки машиностроительной продукции .....	23
1.2 Применение полимерных пленочных материалов для лазерной маркировки машиностроительных деталей и оборудования .....	24
1.2.1 Основные требования к температурной стойкости лазерных пленок, применяемых для маркировки машиностроительных деталей.....	28
1.2.2 Характеристика составов применяемых самоклеящихся пленок для лазерной маркировки деталей.....	34
1.3 Перспективные полимерные и неорганические материалы с высокими характеристиками температуростойкости .....	37
1.3.1 Применяемые коррозионностойкие и температуростойкие лакокрасочные материалы.....	40
1.3.2 Применяемые коррозионностойкие и температуростойкие стекловолоконные материалы.....	43
1.3.3 Применяемые температуростойкие клеи.....	46
1.4 Выводы по главе 1 .....	49
<b>ГЛАВА 2 МАТЕРИАЛЫ, ОБОРУДОВАНИЕ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ .....</b>	<b>51</b>
2.1 Исследуемые материалы. Выбор составных компонентов и обоснование создаваемой композитной структуры лазерочувствительных температуростойких пленочных материалов.....	51
2.1.1 Самоклеящиеся лазерочувствительные пленки с температуростойкостью до 300 °С.....	53

2.1.2	Температуростойкие лазерочувствительные пленки, соединяемые с маркируемыми объектами с помощью жаростойких клеев.....	55
2.1.3	Жаростойкие пленочные этикетки (шильды), соединяемые с горячей металлургической продукцией шпильками механическим путем.....	57
2.2	Оборудование и технология нанесения температуростойких лакокрасочных покрытий на основу композитных пленочных материалов.....	58
2.2.1	Получение с использованием краскораспылителя основного и лазерочувствительного слоев пленки.....	59
2.2.2	Процесс сушки и термообработки получаемых лакокрасочных покрытий.....	64
2.3	Оборудование и методы исследований пленочного композитного материала.....	65
2.3.1	Исследование лазерного воздействия на разработанный композитный пленочный материал.....	65
2.3.1.1	Оборудование и режимы лазерной маркировки пленочных материалов.....	65
2.3.1.2	Проверка пленочных материалов на лазерочувствительность, контрастность и поиск режимов маркировки.....	66
2.3.1.3	Оборудование для анализа качества маркировки лазерной пленки ..	69
2.3.2	Исследование температурного влияния на разработанный композитный пленочный материал.....	70
2.3.2.1	Оборудование и материалы для испытания лазерной пленки на температурную стойкость.....	70
2.3.2.2	Оборудование и материалы для испытания лазерной пленки на тепловой удар.....	72
2.4	Проведение дополнительных исследований характеристик композитного пленочного материала опытных пленок.....	74
2.4.1	Изучение спектра поглощения лазерочувствительного слоя.....	74
2.4.2	Изучение состава по методу термогравиметрического и рентгенофлуоресцентного анализа.....	75

2.4.3	Методика и оборудование исследования разработанного композитного материала на химическую стойкость .....	76
2.4.4	Методика и оборудование сравнительного исследования разработанного композитного материала на адгезионную прочность .....	77
2.5	Выводы по главе 2 .....	79
<b>ГЛАВА 3 ИССЛЕДОВАНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ЛАЗЕРНОЙ ОБРАБОТКИ, ОБОСНОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ФОРМИРОВАНИЯ КОНТРАСТНОЙ МАРКИРОВКИ НА КОМПОЗИТНОМ ПЛЕНОЧНОМ МАТЕРИАЛЕ.....</b>		<b>80</b>
3.1	Определение режимов лазерной обработки пленочных материалов .....	80
3.2	Верификация лазерной маркировки штрих-кода на пленочных материалах.....	81
3.3	Сравнение лазерочувствительности разработанного композитного пленочного материала и существующего аналога.....	85
3.4	Выводы по главе 3 .....	88
<b>ГЛАВА 4 ИССЛЕДОВАНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ОБРАБОТКИ, ОБОСНОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ФОРМИРОВАНИЯ КОМПОЗИТНОГО МАТЕРИАЛА .....</b>		<b>90</b>
4.1	Испытания лазерной пленки на температурную стойкость .....	90
4.1.1	Испытание ЛП1 на температурную стойкость.....	90
4.1.2	Испытание ЛП2 на температурную стойкость.....	91
4.1.3	Испытание ЛП3 на температурную стойкость.....	97
4.1.4	Испытание ЛП2 на тепловой удар.....	98
4.2	Выводы по главе 4.....	100
<b>ГЛАВА 5 АНАЛИЗ И РЕЗУЛЬТАТЫ ДОПОЛНИТЕЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ ХАРАКТЕРИСТИК КОМПОЗИТНОГО ПЛЕНОЧНОГО МАТЕРИАЛА ОПЫТНЫХ ПЛЕНОК .....</b>		<b>101</b>
5.1	Результаты исследования спектра поглощения лазерочувствительного слоя .....	101
5.2	Результаты исследования состава по методу термогравиметрического и рентгенофлуоресцентного анализа .....	102

5.3	Результаты исследования разработанного композитного материала на химическую стойкость.....	107
5.4	Результаты исследования разработанного композитного материала на адгезионную прочность .....	108
5.5	Выводы по главе 5.....	109
<b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....</b>		<b>111</b>
<b>СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ .....</b>		<b>113</b>
<b>ПРИЛОЖЕНИЕ А Акт внедрения результатов диссертационной работы ...</b>		<b>128</b>
<b>ПРИЛОЖЕНИЕ Б Патент на изобретение.....</b>		<b>130</b>

## ВВЕДЕНИЕ

### 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 органических 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 коррозионностойких 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., (Приложение А).

5. Результаты диссертационной работы подтверждены патентом на изобретение № 2808809 «Композитный пленочный материал» от 05.12.2023 г., (Приложение Б).

### **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.

**Положения, выносимые на защиту:**

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 качества, 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 «Нанозифика 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 «Нанозифика 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 «Нанозифика 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 по работе.** Результаты диссертационного исследования в достаточной степени освещены в 8 печатных работах (пункты списка литературы № 63, 64, 65, 77, 78, 79, 80, 100), 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 (Приложение Б).

**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.

# ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР ПО СОСТОЯНИЮ ВОПРОСА И ЗАДАЧИ ИССЛЕДОВАНИЯ

## 1.1 Технологические особенности и проблемы лазерной маркировки металлопродукции

### 1.1.1 Сущность и избирательность лазерной маркировки

Лазерная маркировка – это процесс формирования информации на поверхности материала с помощью лазерного луча. Метод лазерной маркировки широко используется в различных отраслях промышленности, включая машиностроение, приборостроение, медицину и многое другое [65].

Основными технологическими особенностями лазерной маркировки являются: отсутствие расходных материалов, высокая точность обработки, быстрота и универсальность наносимых маркеров, их долговечность [65]. Лазерный луч может проникать в труднодоступные места и маркировать детали сложной формы, что делает этот метод особенно эффективным для маркировки изделий со сложной геометрией.

Лазерная маркировка применяется для широкого типа неметаллических и металлических материалов. В их числе дерево, картон, цветная бумага, ряд пластиков типа поликарбоната, ABS и т.д., все цветные и черные металлы, их сплавы. В редких случаях, из-за технологических особенностей, для осуществления лазерной маркировки на материал необходимо наносить вспомогательные покрытия с использованием специальных спреев и паст [11].

Существуют разные типы маркировочных лазерных систем. Особенностью лазерной маркировки является необходимость использования различных источников лазерного излучения для разных типов и групп материалов. Например, для маркировки керамики, черных и цветных металлов необходимо использовать лазеры, работающие в ближнем инфракрасном диапазоне – рекомендуемая длина волны 1,064 мкм. Для маркировки пластиков и полупрозрачных материалов – лазеры с ультрафиолетовым излучением, например, с длиной волны 355 нм [65]. А для маркировки целлюлозных материалов и многослойных пластиков – лазеры,

работающие в дальнем инфракрасном диапазоне – рекомендуемая длина волны 10,64 мкм.

Различные типы лазеров имеют огромный спектр характеристик. Маркировочные лазерные системы делятся преимущественно по следующим категориям: по типу перемещения луча; по активной среде и соответствующей длине волны испускаемого излучения; по характеру выпускаемого пучка и времени испускания излучения.

По активной среде маркирующие лазеры значительно отличаются друг от друга в соответствии с различной длиной волны испускаемого излучения. Для работы с неметаллическими и металлическими материалами в основном используют газовые и твердотельные лазеры (в зависимости от спектра поглощения материала). Газовые лазеры преимущественно имеют следующие активные среды: аргон, фтористый водород, кислород и йод, углекислый газ, монооксид углерода и другие. Твердотельные лазеры: рубин, Nd:YAG, Yb:YAG, волокно с легированным эрбием и другие.

В случае классификации лазеров по длине волнчаще говорят о инфракрасном, видимом, ультрафиолетовом и рентгеновском диапазонах (рис. 1.1) [26]. Соответствующие длины волн находятся в пределах от 1 мм до 1 нм, то есть до границы жесткого рентгеновского излучения.

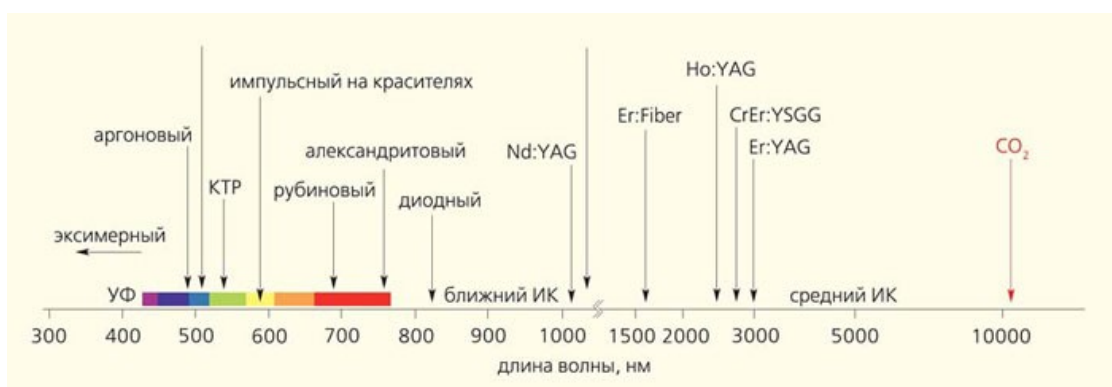


Рисунок 1.1 – Длины волн популярных лазеров различных типов [37]

По характеру накачки лазеры делятся на непрерывные, квазинепрерывные и импульсные. От этого зависит мощность излучения на выходе из лазера [83]. У непрерывных лазеров мощности составляют от нескольких мВт – в лазерах, используемых в качестве источников оптических сигналов, до нескольких МВт – в

лазерах, необходимых для некоторых военных применений. Излучение такого лазера выходит непрерывно в течение заданного времени. А у импульсных лазеров пиковая мощность на выходе может быть значительно выше, чем у непрерывных и достигать гигантских величин, как 1000 ТВт [26].

Импульсные лазеры различаются по длительности испускаемого импульса. Длительность может изменяться в широких диапазонах – от нескольких миллисекунд до порядка аттосекунд. Лазерные станки в зависимости от длительности импульса присваивают себе такие определения как наносекундные, пикосекундные и так далее (табл. 1.1).

В зависимости от технологической задачи, которую необходимо выполнить выбираются конкретные лазерные станки, с определенными характеристиками и типами лазеров, указанные выше.

Таблица 1.1 – Варианты реализации лазерных станков с активными средами и возможные их длительности импульсов [11]

Длительность воздействия, сек	Варианты реализации
Миллисекунды, $10^{-3}$	Nd:YAG - лазер, импульсный CO <sub>2</sub> -лазер, сканирующий CO <sub>2</sub> - лазер, сканирующий Nd:YAG - лазер, сканирующий Ar-ion – лазер.
Микросекунды, $10^{-6}$	Nd:YAG - лазер, импульсный CO <sub>2</sub> -лазер
Наносекунды, $10^{-9}$	Азотный, волоконный, эксимерный лазеры, лазер на парах меди.
Пикосекунды, $10^{-12}$	Nd:YAG - лазер, эксимерные лазеры, волоконные лазеры.
Фемтосекунды, $10^{-15}$	Ti:сапфир - лазер, эксимерные лазеры, волоконные лазеры.
Аттосекунды, $10^{-18}$	Ti:сапфир - лазер.

Лазерная маркировка материалов обладает следующим рядом преимуществ:

1. Управление маркировкой происходит исключительно на компьютере, что позволяет регулировать уровень точности и качества, уменьшая вероятность брака;
2. Возможность нанесения индивидуальной микромаркировки на малогабаритные изделия;
3. Высокая скорость нанесения маркировки, повышающая эффективность поточного производства;



4. Отсутствие расходных материалов и низкие затраты энергии на производство;

5. Высокая стойкость к истиранию маркировки на поверхности материалов;

6. Исключение возможности осуществления подделки.

Как и у любого реального процесса есть ряд недостатков, связанный в основном с неверным выбором типа оборудования или режима обработки:

1. Деформация материала. Чаще всего это относится к тонким металлам;

2. Незапланированный прожиг материала насквозь. Примером является маркировка бутылки ПЭТ газовым лазером;

3. Брак в связи с невозможность исправления неверной маркировки на ответственной детали [14].

Высокий уровень качества маркировки лазером на металлические и неметаллические поверхности в основном зависит от следующих факторов:

1. Свойства и структура материала, который необходимо промаркировать. Для каждого материала необходимо выбрать станок с соответствующей длиной волны излучения. Также рельеф и шероховатость поверхности материала влияют на выбор оптики и мощности лазера.

2. Характеристики лазерного оборудования, которые влияют на выбор технологического режима. Параметры будущей маркировки напрямую влияют на результат нанесения.

3. Подготовка изображения. Наносимый файл абсолютно логично должен быть подготовлен в соответствии с требованиями технического задания. Ошибки при создании векторной графики или низкое разрешение растровой приводят к потере качества маркировке и браку.

4. Компетентность оператора-технолога лазерного оборудования. Современные лазерные системы совершенствуются, становясь более автоматизированными, имея библиотеку режимов под большое число материалов. Но по-прежнему основная задача выполнения маркировки остается за оператором,

который должен уметь грамотно анализировать и контролировать технологию нанесения.

Физический процесс лазерной обработки основан на способности лазерного излучения генерировать высокую плотность теплового потока на небольшом участке поверхности материала. Этот процесс связан с термическим воздействием и, в частности, с поглощением электромагнитного излучения. Лазерное излучение, направленное на поверхность обрабатываемого материала, взаимодействует с ним, часть излучения отражается, а часть поглощается [65]. Поглощение происходит в поверхностном слое материала толщиной менее 0,1 мкм. В этом слое свободные электроны проводимости переходят в возбужденное состояние, передавая энергию другим электронам в виде тепла. Так как теплота при лазерном нагреве передается вглубь металла через электронную проводимость, физические процессы при лазерном воздействии имеют ту же природу, что и обычное термическое воздействие на материал. Коэффициент поглощения энергии (излучения), определяющий ее интенсивность, зависит от природы материала и длины волны излучения.

Под термином “поглощение излучения” понимается также потеря энергии световой (электромагнитной) волны, которая проходит через вещество. Излучение тогда поглощается, когда ее волна тратит (передает) свою энергию на такой процесс, как преобразование во внутреннюю энергию, то есть на нагрев материала. Коэффициент поглощения материала излучением зависит от его состава, наличия дефектов и длины волны пропускаемого излучения. Кроме того, коэффициент поглощения материала численно равен обратной величине толщины материала, в котором интенсивность световой волны уменьшается в 2.72 раза.

Коэффициент поглощения зависит от длины волны и дает определение спектру поглощения материала. Спектры поглощения для разных материалов имеют разные показатели. Для металлических веществ, таких как металлы, коэффициент поглощения очень высок, поэтому металлы непрозрачны для света. Свободные электроны в металлах поглощают энергию световой волны и

генерируют ее во внутреннюю энергию, что делает их более восприимчивыми к нагреву и обработке волоконными лазерами длиной волны 1.064 мкм [4, 65]

Отлично представлен спектр поглощения воды на рисунке 1.2. По графику видно, что при длине волны в 1 мкм коэффициент поглощения крайне мал по сравнению с длиной волны в 10 мкм. Именно поэтому человек может безопасно работать с волоконным лазером, проводя открытой рукой под его излучением, и при этом ни в коем случае не может так работать с CO<sub>2</sub> лазерами, так как их длина волны 10 мкм отлично поглощается организмом.

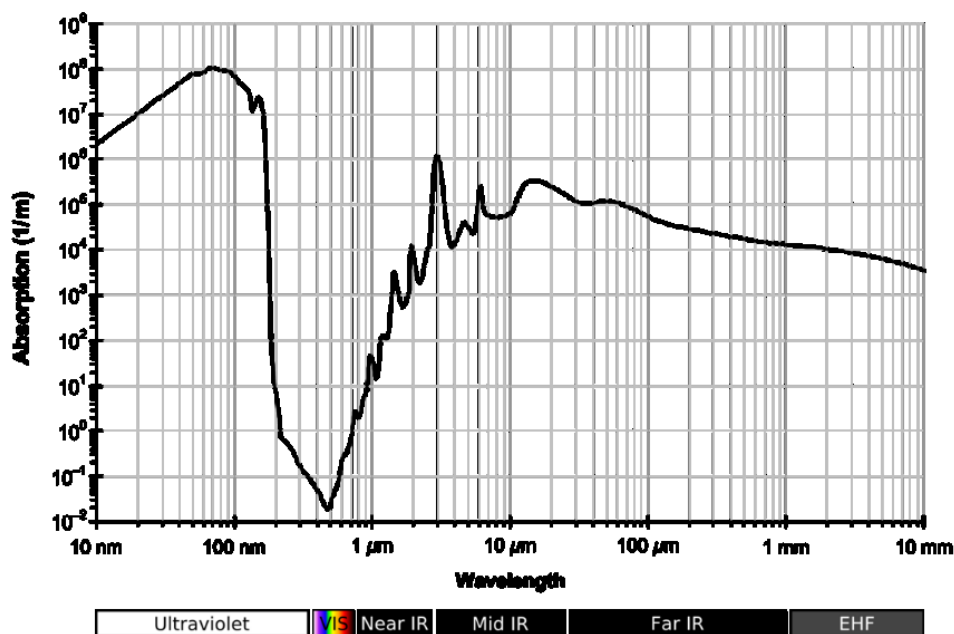


Рисунок 1.2 – График спектра поглощения излучения водой [90]

При необходимости выполнить маркировку на определённом материале вначале необходимо грамотно выбрать лазерный станок. Для этого необходимо выяснить, при какой длине волны излучения у материала выявляются максимальные значения коэффициента поглощения. Соответственно длина волны, излучаемая лазерным станком, должна соответствовать длине волны, при которой обрабатываемый материал будет с высокими коэффициентами поглощения.

Кроме того, следует отметить, что длина волны также определяет размер зоны лазерного воздействия  $d$  (диаметр светового пятна в точке, где лазерный луч фокусируется на обрабатываемой поверхности). Это значение можно рассчитать по следующей формуле 1:

$$d=1,22 \lambda(f / D )M^2 \quad (1)$$

где  $f$  – фокусное расстояние объектива;  $D$  – диаметр исходного (не фокусированного) лазерного пучка;  $\lambda$  – показатель длины волны  $M^2$  – коэффициент, представляющий собой разность между излучением технологического лазера и идеальным гаусовым пучком с наименьшей возможной дифракционной расходимостью [82].

Следовательно, благодаря малой длине волны и угловой расходимости пучка излучения, фокусное расстояние уменьшается, что приводит к небольшим размерам зоны воздействия. Фактически, она может достигать размеров ударной площадки для видимого спектра излучения и долей измерения для ультрафиолетового излучения [82].

Для импульсного лазерного источника пороговую плотность энергии  $q_n$  можно рассчитать по формуле 2:

$$q_n = \frac{k\Gamma_u}{2A} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha\tau}}, \quad (2)$$

где  $\alpha$  - коэффициент температуропроводности,  $\tau$  - длительность лазерного,  $k$  - коэффициент теплопроводности,  $\Gamma_u$  – температура испарения,  $\pi$  – постоянная константа (3,14159),  $A$  – коэффициент поглощения ( $A = 1 - R$ , где  $R$  – коэффициент отражения) [82].

Далее мы можем вычислить требуемую интенсивность излучения  $P_{пор}$ . Для этого используется следующая формула 3:

$$P_{пор} = q_n S \quad (3)$$

где  $q_n$  – пороговая плотность энергии,  $S$  – площадь лазерного пятна в фокусе линзы ( $S = 4 \pi r_0^2$ ),  $r_0$  – радиус поперечного сечения лазерного пучка в фокальной плоскости [82].

Для выбора наиболее подходящего оборудования среди лазеров с определенной длиной волны избираются лазеры с конкретными параметрами длительности импульса. Для несложной маркировки материалов, как металлических, так и неметаллических, преимущественно подходят

наносекундные лазеры. Лазеры с более длительным импульсом больше подходят для сварки, а с менее длительным импульсом – для микро- (и даже нано) обработки тонких поверхностей [41].

Быстрая длительность импульса света снижает тепловое и механическое влияние на материал за пределами области облучения. Это обусловлено физическими явлениями, возникающими при поглощении материалом лазерного излучения. Если длительность импульса света мала и плотность энергии значительна, то объём вещества может быть расплавлен и превращён в пар до того, как тепло из области облучения успеет распространиться на соседний материал.

Продолжительность повторения лазерных импульсов воздействует на локальную температуру обрабатываемого материала, которая изменяется после завершения каждого импульса. В этот момент средний уровень температуры поверхности может уменьшиться, но если частота повторения превышает минимально допустимый порог, то эти изменения не проявляются, и результат лазерной обработки зависит исключительно от энергии (мощности) отдельного импульса. Более того, частота следования импульсов влияет на эффективность работы лазера — чем выше значение частоты, поддерживающей максимальную мощность импульса без утраты энергии, тем быстрее происходит обработка материалов [82].

Все мощностные параметры неразлучно связаны со скоростью перемещения луча вдоль линии обработки. При фиксированных режимах и повышении скорости сканирования локально падает температурное воздействие на материал вдоль маршрута обработки. И наоборот, при небольшой скорости сканирования и прежних режимах, существует риск пережога из-за длительного воздействия излучения. Точные величины всех режимов, в том числе и скорости, для каждого материала подбираются экспериментально с учетом теоретических знаний и понимания зависимости физических процессов.

Современная лазерная маркировка позволяет формировать растровые и векторные изображения, цифробуквенную информацию, штрих-коды, рельефы по типу шрифта Брайля и многое другое [76].

Благодаря технологии нанесения лазерной маркировки появляется возможность увеличить объем информации, идентифицирующей продукт, а именно стандарт, дату изготовления, срок годности, эмблемы предприятий, пробы, именники, матричные коды. Лазерная маркировка отличается высокой точностью, измеряемой в микронах, что даёт возможность не только наносить шкалы на измерительные инструменты, но и обеспечивать защиту изделий с помощью индивидуальных микроскопических рисунков. Эти маркировки настолько устойчивы, что их невозможно удалить никакими методами — ни химическими, ни механическими. Это значимое преимущество лазерных технологий нанесения маркировки по сравнению с красящими.

Лазерная маркировка активно применяется в отраслях производства, которые служат для выпуска технологического оборудования и различных видов продукции. Самой передовой, эффективной и универсальной технологией в маркировке является обработка металлических и неметаллических поверхностей при помощи лазерного оборудования. В выборе метода маркировки, очевидно, что лазерная технология выделяется как оптимальный вариант: она обеспечивает долговечность без необходимости затрат на расходные материалы. Её уникальность проявляется в отсутствии аналогов, превосходя множество других методов маркировки по скорости, качеству и точности в создании изображений [79].

Качественная лазерная маркировка играет значимую роль и для потребителей. Она является не только считываемым источником информации о дате выпуска, правилах эксплуатации и данных производителя. Но и залогом уверенности в оригинальности и исправности товара. Так, например, с 2015 года в России действуют системы маркировки и прослеживания товаров, включающие в себя операции по нанесению и считыванию кода DataMatrix, а система «Честный знак», введенная в России с 2019 года, обязывает маркировать продукцию кодами DataMatrix (GS1) [93, 58, 65]. Предприятия, выпускающие продукцию, подвергаемую системе прослеживания товара, в свои производственные линии ставят лазерные системы маркировки. Высокое качество нанесенных изображений

и штрих-кодов на продукцию остается приоритетным показателем надежного товара на рынке [40, 65].

### **1.1.2 Преимущества и недостатки прямой лазерной маркировки машиностроительной продукции**

Лазерная прямая маркировка на материале представляет собой известную технологию «Direct Part Marking» (DPM) [92]. DPM используется для нанесения штрих-кодов, надписей, символов и других обозначений непосредственно на поверхность изделий из металла и неметалла. Эта технология основана на использовании лазера, который фокусируется на поверхности материала и нагревает его до температуры, достаточной для изменения его цвета или текстуры.

Лазерный DPM на металле может использоваться для маркировки деталей, заготовок, оборудования, инструментов и других металлических изделий. Лазерная маркировка на металле имеет ряд преимуществ перед другими методами маркировки, такими как механическая гравировка или травление [65]. Например, метод лазерной DPM не требует использования специальных инструментов, химических реагентов и расходных материалов [96].

Однако, как и любая другая технология, лазерный DPM на металле также имеет свои ограничения, которые, в первую очередь, связаны с малой лазерочувствительностью маркируемых материалов из-за их высокой теплопроводности или низкой температуры плавления [99].

Кроме того, некоторые материалы могут быть чувствительны к воздействию лазерного излучения, что может привести к их повреждению или изменению свойств. Например, сложной задачей является лазерное формирование штрих-кода на циркониевых корпусах тепловыделяющих элементов, так как на материале при лазерном излучении в результате неверно подобранной технологии могут образовываться центры коррозии, способные стать причиной аварии атомного реактора [43].

Проблемной является лазерная маркировка горячего проката, слябов или иных заготовок из сталей, претерпевающих температуры образования окалины выше 600 °С [73]. Лазерная маркировка в случаях, сопровождающихся

образованием окалины, не дает контрастного изображения [66]. Пример лазерной маркировки поверх окалины на стальной заготовке приведен на рисунке 1.3.



Рисунок 1.3 – Стальная заготовки с окалиной, на которые нанесены маркировки лазерной системой мощностью 50 Вт: а – время маркировки 20 сек; б – время маркировки 40 сек [66]

В целом, лазерная маркировка является эффективным методом маркировки деталей по скорости и качеству обработки, но требует определенных знаний и навыков для достижения наилучших результатов [65].

## **1.2 Применение полимерных пленочных материалов для лазерной маркировки машиностроительных деталей и оборудования**

Одним из наиболее важных ограничителей применения прямой лазерной маркировки машиностроительной продукции является условия ее работы [64]. Если машиностроительная продукция эксплуатируется в условиях действия агрессивных сред, то в этом случае применение прямой лазерной маркировки не целесообразно, так как она может под воздействием агрессивной среды потерять свою контрастность и даже целостность, что делает бессмысленным применение DPM для этой продукции [64].

В этом случае для применения лазерной маркировки в последнее время стали использовать полимерные самоклеящиеся пленки, стойкие практически во всех агрессивных средах (кислоты, щелочи, органические жидкости и др.) [64].

В последние годы для маркировки деталей и изделий в современной промышленности возрастает спрос на самоклеящиеся полимерные



лазерочувствительные пленки, называемые в обиходе «лазерные пленки» [64]. Такие пленки применяют как основу для производства защитных этикеток; гарантийные штампы и пломбы на оборудование, бытовую технику, офисные машины; защитную маркировку ценных продуктов с микро-шрифтами; заводские этикетки для крупногабаритных изделий с наносимой информацией; наклейки на продукты с информацией на штрих-коде; наклейки с инвентарными номерами; этикетки для идентификации изделий на различных стадиях обработки; брендинг и защиту от подделок. Пленки для лазерной гравировки являются многослойным изделием. Маркировка осуществляется за счет лазерного испарения лазерочувствительного лицевого слоя и локального оголения ответного контрастного слоя. На обратную сторону материала нанесен адгезионный слой.

При лазерной маркировке полимерных этикеток для машиностроительных деталей могут применяться различные самоклеящиеся пленки. Основными производителями лазерной пленки являются компании «Tesa SE» (Германия) и «3M» (США) [24, 65, 69]. В России предлагается аналог компанией АО «Научные приборы» [55, 65]. Лазерные пленки этих производителей представляют собой многослойные самоклеящиеся полимерные материалы. Основа лазерной пленки представляет гибкие и твердые, устойчивые к истиранию и химическому воздействию два различно окрашенных слоя. Все марки лазерных пленок производятся в виде многослойных композитных лент. Обычно, верхний тонкий слой имеет черный цвет, слой под ним – белый. Это принципиальная система для получения контрастных изображений посредством удаления лазером черного слоя и проявления белого. Черный материал хорошо поглощает электромагнитное излучение благодаря взаимодействию энергии с молекулярными структурами материала. Эта энергия вызывает колебания молекул и перемещения на энергетических уровнях, что приводит к возникновению тепла. При действии лазерного излучения на поверхность материала происходит быстрый нагрев и испарение верхнего слоя пленки. В результате происходит абляция поверхности черного слоя и избирательное проявление белого слоя пленки. В совокупности эта технология позволяет получать контрастные изображения [65].

Материал таких лазерных полимерных пленок обладает высокой климатической и термической стойкостью: от  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$  до  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ , кратковременно до  $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ ); а также химической устойчивостью к воздействию основных химических агрессивных сред [1, 102].

Самоклеящиеся лазерные пленки в основном состоят из полимерных слоев. Поглощение лазерного излучения в полимерах варьируется в зависимости от длины волны.  $\text{CO}_2$ -лазеры с длиной волны  $10,6\text{ }\mu\text{m}$  обладают высокой способностью к поглощению большинством натуральных и синтетических материалов за счёт индуцирования вибраций молекулярных связей.

Пигменты и полимерные наполнители поглощают излучение в широком диапазоне длин волн от ультрафиолетового до инфракрасного, как у Nd:YAG и диодных лазеров. Энергия фотонов с короткой длиной волны сопоставима или даже превышает энергию ковалентной связи многих органических материалов, что приводит к их разрушению.

Процесс удаления материала и его характеристики во время лазерной обработки полимеров зависят от способа их полимеризации. В большинстве термопластов, таких как полиэтилен, полипропилен, полистирол, нейлон и другие, преобладает удаление расплавленного материала с последующим выдувом. Все это приводит к улучшению качества обработанной поверхности по сравнению с механическим способом резки [10].

Для создания маркировки на лазерных пленках требуется испарить верхний контрастный слой с лазероактивным красителем. Для наилучших результатов рекомендуется применять твердотельные наносекундные лазеры. В технологии маркировки пленок лазером важно подобрать режимы, которые позволят удалить только верхний слой плёнки и не повредить нижний. В зависимости от толщины верхнего слоя определяется количество проходов лазерного луча. Сопровождающая этот процесс абляция регулируется мощностью, скоростью и частотой лазерного луча.

Маркировка таких пленок должна обеспечивать качественное изображение с высоким разрешением. Чем меньше будет отпечаток лазерного луча на

поверхности материала, тем больше вероятность получить изображение с высоким разрешением. Также минимальный отпечаток луча дает возможность получать качественные уменьшенные в размере изображения. Отпечаток луча можно регулировать такими параметрами как длительность импульса, частота, мощность и диаметр луча в фокусе [77].

При маркировке самоклеящихся полимерных пленок оператору-технологу необходимо предварительно экспериментально подобрать режимы гравировки в зависимости от характеристик лазера, толщины и свойств пленки, а также разрешения и технической задачи изображения.

Создание этикеток, пломб и подобного из самоклеящихся полимерных пленок с использованием лазерной маркировки – узкое технологическое направление, на которое перешли не все производственные компании. Например, на фермах при выпуске куриных яиц маркировку срока годности наносят краской методом штемпелевания, напыления или другими [21]. А крупнорогатый скот носит маркированные лазером ушные бирки из полиуретана с лазерочувствительным пигментом [8]. Подобные технологии себя давно зарекомендовали и в лазерных пленках не нуждаются. Но существует ряд промышленных сфер, где применение маркировочных пленок необходимо [65].

Самой крупной сферой потребления лазерной пленки является автомобильное производство. На готовый автомобиль наносят лазерные пленки с кодированием для защиты от несанкционированного вмешательства [65]. Маркировкой пленками подвергаются крышки топливного бака, дверные стойки, панель приборов, крыло и другие закрытые для глаз детали автомобиля [102]. Например, ЗАО «КАММИНЗ КАМА» использует лазерную пленку для маркировки крышек двигателей (рисунок 1.4) [42].

Невозможность отклейки пленки без ее разрушения делает ее лучшим контроллером вскрытия и подделки. Шильды из таких пленок активно используют производители автомобилей, и дорогой техники для защиты своей оригинальной продукции от копирования. Это гарантийная этикетка и пломба, дающая потребителю уверенность в качестве и надежности поступившего продукта.



Рисунок 1.4 – Лазерная пленка с маркировкой на крышке двигателя [42]

Химическая стойкость таких пленок дает возможность использовать их в качестве этикеток на изделиях, подвергающихся регулярным атмосферным воздействиям. Способность формировать износостойкие изображения высокого качества при помощи лазерной маркировки делает этикетку из этой пленки стабильным и высокоэффективным способом автоматизированного учета и контроля товара при его логистике. Все преимущества и характеристики в отдельности лазерной микрообработки и самоклеящихся полимерных пленок дают вместе огромные вариации эффективного применения двух этих технологий в современном производстве. Но проведенные испытания существующих лазерных пленок подтвердили, что они не выдерживают высоких температур более 250 °С с сохранением маркировки [80].

### **1.2.1 Основные требования к температурной стойкости лазерных пленок, применяемых для маркировки машиностроительных деталей**

Отслеживание материала и продукции на всех этапах производства является важной и сложной задачей [64]. Предприятия, производящие широкий ассортимент продукции и имеющие сложную внутреннюю логистику со складами

и линиями обработки, уделяют особое внимание вопросу маркировки. По мере роста требований к информации о всём процессе производства конкретного изделия, начиная от его подготовки до финальной обработки, возникают проблемы с маркировкой.

Ряд изделий из металла предназначен для эксплуатации при температурах не выше 300 °С. К их числу относится большая часть изделий производственной сферы: медицинские, измерительные, строительные инструменты, сантехнические узлы, соединительные элементы. В данном температурном диапазоне лазерная маркировка применима к большинству материалов и деталей. Однако в автомобильной промышленности, машино-, авиа-, вертолетостроении и в военно-промышленном комплексе существует ряд сложных механизмов и агрегатов, эксплуатация которых осуществляется при температурах выше 300 °С. В таких случаях решение о применении лазерной маркировки принимается индивидуально исходя из условий эксплуатации деталей и свойств их материала. Соответственно, должен при этом решаться вопрос об использовании при такой маркировке этикеток на основе самоклеящихся полимерных лазерных пленок, но при условии наличия у таких пленок более высокого уровня температуростойкости – выше 300 °С [65, 78].

Так, турбокомпрессор, применяемый для увеличения давления и скорости потока газа в двигателе внутреннего сгорания, работает на основе принципа сжатия газа, который происходит в результате повышения температуры газа до определенного уровня. Температура его работы является важным параметром, который влияет на его производительность и эффективность. Для обеспечения оптимальной работы турбокомпрессора необходимо поддерживать определенную температуру газа на входе в устройство. Обычно этот параметр находится в диапазоне от 300 до 400 °С. Если температура газа выше, то могут возникнуть проблемы с охлаждением турбокомпрессора, что приведет к повышению температуры его деталей и снижению их срока службы. Если же температура газа ниже, то это может привести к недостаточной степени сжатия, что уменьшит мощность двигателя и увеличит расход топлива. Однако температура работы

турбокомпрессора может достигать 600-700 °С [70]. Такая высокая температура может негативно сказаться на работе турбокомпрессора, например, привести к износу ее деталей, сокращению срока службы, общему повышению температуры внутри капота. При достижении температуры 600-700 °С деградируют информационные изображения на маркирующих металлических или полимерных табличках турбокомпрессора, выполненных методом лазерной маркировки. Поэтому некоторые турбины имеют рельефные имитации информационных табличек в литевой форме, где сменная информация о серии и номере партии выбиваются клеймом, что является неоптимальным и устаревшим методом маркировки [63]. Если использовать в этом случае лазерные плёнки с рабочей температурой 600–700 °С, можно будет применять более современную лазерную маркировку со штрих-кодами.

В металлургическом производстве одним из требований является отслеживание процесса производства материала от момента выплавки и разливки до операций по обработке готового проката. В данном случае первоначальная маркировка материала начинается на этапах разливки или отливки, когда расплавленный металл затвердевает. На этом этапе, когда поверхность слитка имеет высокую температуру около 1100 °С, маркировка клеймами с номерами плавки и изделия во многих случаях осуществляется выбиванием букв и цифр или выдавливанием текста. Однако использование других методов маркировки, например, наплавка при помощи робота-манипулятора, накладывает высокую техническую сложность и увеличивает стоимость решения. Маркировка клеймом в виде набора цифр зачастую трудно распознается оборудованием машинного зрения и требует специальных алгоритмов распознавания [75].

После разливки готовые охлажденные изделия отправляются на промежуточные склады, где происходит их сортировка. Благодаря охлаждению металла появляется потенциальная возможность нанести дополнительную машиночитаемую маркировку, содержащую больше технологической информации, без ухудшения производительности. Такая маркировка могла бы осуществляться лазерными системами посредством DPM с нанесением

двухматричных кодов. Но решение задачи идентификации номера заготовки за счёт нанесения дополнительного клейма лазерными маркерами не приводит к успеху из-за наличия окалины на заготовках [66].

Образование окалины и оксидных пленок служит неблагоприятным фактором и для информации, нанесенной лазерным DPM методом предварительно на изделия, которым предстоит воздействие высоких температур в дальнейшей эксплуатации. При DPM методе взаимодействие лазера с металлом образует на его поверхности контрастные по цвету и оттенку окислы, формируя изображение. В случае окисления металлов при высоких температурах полностью изменяется цвет поверхности, что влечет за собой снижение контрастности и ухудшение считываемости изображений, сформированных лазером [64].

В настоящее время в промышленности для изделий, эксплуатирующихся при температурах до 200 °С, [100] при маркировке используют лазерные полимерные самоклеящиеся пленки на основе акрилата и полиуретана с лицевым лазерочувствительным темным слоем, и основным слоем контрастным лицевому. Ниже клеевой слой постоянной липкости и силиконизированная подложка (далее по тексту «лайнер»). Чаще всего используются пленки с черным лицевым слоем и белым основным, несмотря на то, что производители поставляют материал и в других цветовых решениях. Такие ленты маркируются лазерами широкого спектра: с волоконной или газовой накачкой. Также лазерные пленки, хоть и являются гибкими, имеют свойство «твердости до хрупкости», что делает их ломкими и разрушающимися при попытке отклеить их от изделия [1, 102, 55].

Основными производителями таких самоклеящихся лазерных пленок являются зарубежные компании [1, 102].

Компания Tesa SE (Германия) производит клейкие изделия и в частности клейкие ленты. Для лазерной маркировки компания предлагает свой продукт tesa 6930. Это полимерный пленочный самоклеящийся материал на полиуретановой и акрилатной основе со слоем клея постоянной липкости PSA. По данным производителя этикетки из этих лент выдерживают температурные максимумы: длительно 120 °С и кратковременно 250 °С [102]. Лазерные пленки компании Tesa

SE официально одобрены и применяются такими фирмами [65], как DAIMLER BENZ, BMW, OPEL, VOLKSWAGEN, а также Федеральным автомобильным ведомством и Федеральным ведомством по военной технике и снабжению вооруженных сил ФРГ. Они признаны соответствующими федеральным стандартам DIN 30646 («Самоклеящиеся таблички») и DIN 52346 («Устойчивость к истиранию»). Ни основа, ни клейкая масса не способствует коррозии согласно федеральным, европейским и американским стандартам [103].

Корпорация 3М (США) работающая в области химической промышленности и производящая товары повседневного спроса, также предлагает собственные клейкие изделия и клейкие ленты. Для лазерной маркировки компания предлагает свой продукт 3М 7848. Это полимерный пленочный самоклеящийся материал на акрилатной основе со слоем клея постоянной липкости PSA. По данным производителя этикетки из этих лент выдерживают температурные максимумы: длительно 200 °С и кратковременно 300 °С [1].

Из отечественных производителей отмечается ЗАО «Научные приборы». Компания ЗАО «Научные приборы», выпускаемая приборы и оборудование для науки, производства, криминалистики и торговли, предлагает клейкие ленты для лазерной гравировки НПМ012. Это полимерный пленочным материал, основа которого представляет собой поли(о-гидроксиамид), со слоем клея постоянной липкости PSA. По данным производителя этикетки из этих лент выдерживают температурные максимумы: длительно 200 °С и кратковременно 300 °С [81, 55].

В металлургическом производстве не используют лазерные полимерные самоклеящиеся пленки в связи с их низкой температуростойкостью. Для условий высоких температур производятся специальные бирки и этикетки, отличающиеся наличием металлического каркаса по типу ленты или листа и силикатного белого покрытия. Такие бирки маркируются газовыми лазерами. Белое силикатное покрытие при маркировке газовым лазером выделяет черный пигмент, формируя контрастную маркировку.

Компания Polyonics, Inc (США) разрабатывает, производит и продает пленки со специальным покрытием и продукты из инженерных материалов, способные



выдерживать высокие температуры. Это специализированные решения в виде этикеток и бирок для маркировки продукции и заготовок, претерпевающих высокие температуры. По данным производителя этикетки выпускаются для разных температурных максимумов: 300, 350, 400, 450 и 600 °С; а шильды для температур 300, 500 и 600 °С. Материал представляет собой полиимидные и алюминиевые композиции. Такие этикетки включают уникальные, не желтеющие полимерные или силикатные печатные поверхности, а также высокотемпературные акриловые или сверхвысокотемпературные силиконовые клеи, чувствительные к давлению (Pressure Sensitive Adhesives, PSA) [104].

The Pannier Corporation (США) помогает производителям решать проблемы с маркировкой и идентификацией продукции. Они предлагают линейку этикеток для маркировки, предназначенных для использования в суровых промышленных условиях. По данным производителя этикетки выпускаются для температурных максимумов: 550 и 1000 °С. Материал представляет собой стальные и алюминиевые композиции с силикатными поверхностями, на которых формируется изображение маркировки [98].

ООО «Интелмет Технолджис» (Россия) производит машинные лазерные системы маркировки слябов и специально разработанные высокотемпературные металлические этикетки. По данным производителя этикетки выпускаются для температурных максимумов: 600, 900 и 1200 °С. Материал представляет собой стальные композиции с силикатными поверхностями [95].

Таким образом, резюмируя все выше изложенное, можно условно выделить следующие интервалы максимальных температур эксплуатаций, для которых являются необходимыми маркировочные лазерные пленки и этикетки: до 300 °С, до 600 °С, и до 1200 °С, включая комнатную температуру [65].

В соответствии с этим, можно рассматривать эти интервалы температур в качестве граничных показателей для создаваемых новых видов отечественных полимерных лазерных пленок.

Химическая стойкость по информации от производителей для всех материалов обозначается как высокая или очень хорошая, что является

необъективной характеристикой. Например, заявляется, что пленка НПМ012 устойчива к воздействию паров HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>, бензина, спирта, аммиака, воды, но временные интервалы стойкости не указываются [55]. Производители остальных исследуемых материалов не приводят конкретные химические среды.

### 1.2.2 Характеристика составов применяемых самоклеящихся пленок для лазерной маркировки деталей

Полимерная самоклеящаяся пленка для лазерной маркировки является многослойным изделием и представляет собой твердый до хрупкости, но устойчивый к истиранию модифицированный полимер. Основным полимерный слой имеет белый пигмент. Он покрыт тонким лицевым слоем лазерочувствительного полимера с черным пигментом, контрастным основному. На обратную сторону материала нанесен адгезионный слой клея постоянной липкости. От внешней среды его защищает антиадгезионный лайнер, который представляет собой силиконизированную бумагу [55]. Схематично структура материала представлена на рисунке 1.5.

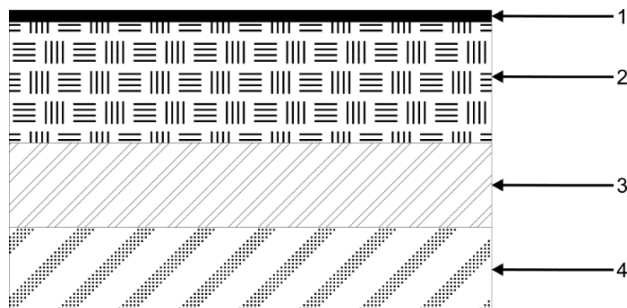


Рисунок 1.5 – Схема пленочной ленты: 1 – лицевой информационный лазерочувствительный слой, 2 – основной слой, 3 – клеевой слой постоянной липкости, 4 – защитный антиадгезионный лайнер

При обработке пленочного материала допускается маркировка различными видами (диодными, газоразрядными или волоконными) лазеров с разной длиной волны. Получаемое контрастное изображение обеспечивается за счет различия оптических свойств верхнего лазерочувствительного информационного слоя и основного слоя на несущей подложке. Верхний лазерочувствительный слой материала позволяет наносить различные изображения с поддерживаемым

физическим разрешением до 2000 DPI, в том числе: машиночитаемые штрих-коды всех основных видов (линейные и двухмерные штрих-коды, почтовые коды и т.д.); графические объекты (растровые и векторные) в том числе текстовые поля, логотипы, изображения, декоративные элементы, таблицы.

Основные свойства применяемых самоклеящихся пленок для лазерной маркировки деталей: высокий контраст и разрешение маркировки; устойчивость к температуре до 250 °С, стиранию, агрессивным химическим средам; стойкость к солнечному свету, УФ излучению.

Помимо вышеперечисленного, материал имеет защиту от несанкционированного удаления, достигаемую за счет разрушения материала этикетки при ее снятии с изделия после приклеивания. Клеевой слой на оборотной стороне материала обеспечивает высокий уровень адгезии наклеиваемой этикетки к широкому спектру материалов.

Основные характеристики применяемых лазерных пленок в таблице 1.2.

Таблица 1.2 – Основные характеристики применяемых лазерных пленок

	Основной материал	Толщина материала без клея, мм				Температура эксплуатации, °С		Поверхность
		Черный верхний слой	Белый нижний слой	Клеевой слой	Лайнер	Мин	Макс	
<b>ЗМ 7848</b>	модифицированный полиакрилат	0,01	0,05	0,03	0,08	-50	250	матовая
<b>tesa 6930</b>	модифицированный полиуретан	0,03	0,08	0,03	0,08	-50	250	матовая
<b>НПМ 012</b>	модифицированный поли(о-гидроксиамид)	0,01	0,05	0,05	0,08	-50	250	матовая

Для гравировки могут использоваться все типы твердотельных и волоконных лазеров, возможна гравировка CO<sub>2</sub> – лазером. Окончательная адгезия клеевого слоя к наклеиваемой поверхности наступает через 72 часа после наклеивания.

Полимерные пленки в основном на акриловой и полиуретановой основе с добавлением модификаторов. Адгезионная система акриловая, модифицированная специальными смолами, применима даже к низко энергитическим поверхностям. Состав модификаторов производителями не разглашается. Но благодаря рентгенофлуоресцентному анализу, выполненному научно-образовательным «Центром коллективного пользования» Горного университета, выявлены общие для всех материалов элементы наполнения: Al до 5 %, K до 3 %, Na и Mg до 2 %, P, Ca, Sr, Cl и Zr до 1 %. Черный слой – с добавлением технического углерода (до 5 %), за исключением НПМ012 с черным красителем – спирторастворимый нигрозин (5 %). Белый слой – с добавлением диоксида титана рутильной формы (до 10 %). В исследовании использовались пленки только с матовой поверхностью [65].

Акрилаты обладают высокой химической стойкостью. Они устойчивы к воздействию большинства кислот, щелочей, органических растворителей и других химических веществ [65]. Однако, некоторые акрилаты могут быть неустойчивы к высоким температурам и ультрафиолетовому излучению. Для того чтобы определить точную химическую стойкость конкретного акрилата, необходимо обратиться к спецификациям производителя. В основном, акрилат имеет температуру плавления 160 °С. Он не вступает в реакцию с водным раствором по сравнению с другими полимерами и пластиками, обладает высокой стойкостью к царапанью.

Полиуретан показывает хорошую устойчивость к кислотным средам, включая слабые и умеренные неорганические и органические кислоты. Также показывает хорошую устойчивость к щелочным средам. Это делает его подходящим для хранения и транспортировки щелочных растворов, таких как аммиак и каустическая сода. Полиуретановые материалы устойчивы к большинству органических растворителей, включая бензин, керосин, ацетон, толуол и ксилол. Устойчив к воздействию минеральных масел и смазок, хорошо сохраняет свои свойства при воздействии воды и водяного пара. Полиуретан в основном используется в диапазоне температур от -40 °С до 120 °С. При более

высоких температурах свойства полиуретана ухудшаются, и он теряет свою прочность и эластичность. Температура плавления полиуретанов находится в пределах 75–310 °С [64].

Известные пленки на полимерной основе обладают большим количеством достоинств, но их главный минус заключается в том, что их нельзя применять при температурах выше 200-250 °С. Это в значительной степени ограничивает применение лазерной маркировки для изделий, [64] работающих при температурах выше 250 °С. Для таких изделий необходимо разработать лазерные пленки на другой основе, более высокотемпературной, например, на основе кремнийорганических полимеров [29].

### 1.3 Перспективные полимерные и неорганические материалы с высокими характеристиками температуростойкости

В ходе воздействия высоких температур акрилаты и полиуретаны теряют способность противостоять химическому разрушению и сталкиваются с понижением своих механических свойств, поэтому их нельзя применять при температурах выше 200-250 °С. Однако, существуют уникальные кремнийорганические полимерные материалы, в число которых входят полиорганосилоксаны, термостойкость которых доходит до 600-700 °С и даже выше при введении специальных добавок. Полиорганосилоксаны отличаются термической стойкостью и с трудом деструктируют [12].

Представителем полиорганосилоксанов являются молекулы полиметилсилоксана (рис. 1.6).

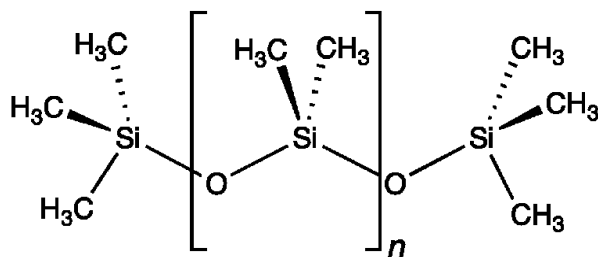


Рисунок 1.6 – Структура молекулы полиметилсилоксана [59]

Органосилановая группа является основной структурной единицей таких полимеров. В нее входят: атомы кремния, кислород, органические радикалы [29].

Структура полимеров органосилановой группы обеспечивает уникальное сочетание свойств, у получаемых из них покрытий. Они характеризуются высокими показателями стойкости к воздействию агрессивных сред и устойчивостью к высоким температурам. При использовании специальных пигментов и наполнителей можно увеличить твердость и прочность таких покрытий.

Термостойкость – одна из наиболее важных характеристик кремнийорганических покрытий. Под этим термином понимается температура, при которой данное покрытие сохраняет свои защитные и физико-механические свойства, позволяющие использовать его в течение определенного времени [36]. Термостойкость определяется не только составом основы покрытия, а также и способом нанесения покрытия.

Молекулы полиорганосилоксанов отличаются высокой прочностью и распадаются с большим трудом. Данными свойствами они обладают из-за наличия высокого значения энергии, необходимой для разрыва связи между атомами кислорода и кремния. Эта энергия практически в 2 раза больше, чем показатель энергии связи у атомов обычных полимеров. Все это приводит к тому, что кремнийорганические покрытия обладают большей термостойкостью чем обычные полимерные покрытия. Кремнийорганические покрытия способны сохранять свои свойства при температурах до 600 °С.

Кремнийорганические эмалевые покрытия в своем составе имеют модифицированные полиорганосилоксановые смолы. Модификация происходит во время синтеза полимеров, при объединении полиорганосилоксанов с органическими смолами, в процессе создания плёнок и при их термической обработке.

Модификация кремнийорганических покрытий позволяет им получить уникальные свойства:

1. Наличие ароматических радикалов снижает эластичность, но в тоже время повышает стойкость к высоким температурам.

2. Наличие акриловой смолы дает возможность пленки высыхать при нормальной температуре.

3. Эпоксидная смола повышает стойкость к агрессивным средам.

4. Карбамидная смола увеличивает значения твердости пленки.

Пигменты – это порошкообразные вещества, которые придают материалам нужные им свойства. Каждый пигмент отличается своей формой и размером частиц, уровнем смачиваемости и влиянием на скорость высыхания покрытий. Все эти характеристики пигментов оказывают значительное воздействие на свойства кремнийорганических покрытий.

Теплоустойчивость кремнийорганических эмалевых покрытий значительно определяется типом используемого пигмента. Покрытия с минеральными пигментами сохраняют свои качества при температуре 250 °С в течение длительного времени, а в сочетании с алюминиевым порошком – до 500 °С. Если же добавить керамические фритты и термоустойчивые пигменты, то покрытие выдержит температуру до 700-800 °С, а при использовании огнеупорных порошков – до 1600 °С [71].

Для температур в диапазоне до 600 °С может использоваться алюминиевая пудра, пыль цинка. Алюминиевая пудра наиболее популярна для использования. При термической обработке происходит взаимодействие полиорганосилоксанов и металлического алюминия в ходе которого образуются новые соединения полиорганоалюмосилоксаны. Также алюминиевая пудра способна увеличить рабочий период пленок, и они сохраняют свой внешний вид при многократных процессах нагрева. Пигмент алюминиевой пудры препятствует процессу коррозии.

Цветные эмалевые покрытия с термостойкостью до 600 °С окрашиваются оксидами металлов, способными выдерживать высокие температуры и придавать покрытию соответствующий цвет. Эти покрытия также обладают кратковременной устойчивостью к температурам до 700-800 °С. Современные промышленные термостойкие эмали состоят из смеси пигментов, керамических фритт и полиорганосилоксановых смол.

Однако не все характеристики можно контролировать только с помощью пигментов. В некоторых случаях требуется добавление специальных наполнителей, таких как тальк, слюда или асбест. Эти компоненты помогают предотвратить растрескивание покрытия при значительных температурных колебаниях и повышают его термостойкость.

Применяются эмали на основе полиорганосилоксанов для покраски оборудования, работающего при высоких температурах эксплуатации. Например, они используются в двигателях, турбинах, бытовых нагревательных приборах. Также такие эмали находят применения при защите металлических вооружений работающих при воздействии агрессивных сред и в условиях повышенной влажности. Эмали на основе полиорганосилоксанов безопасны для здоровья человека и могут применяться при обработке лазером.

### **1.3.1 Применяемые коррозионностойкие и температуростойкие лакокрасочные материалы**

Лакокрасочные материалы используются для нанесения на поверхность изделий с целью их защиты, изменения их свойств и цвета. Они состоят из нескольких компонентов, включая связующее вещество, пигмент, наполнитель и различные добавки. Связующее вещество обеспечивает адгезию краски к поверхности, а пигмент определяет ее цвет. Наполнитель увеличивает объем краски и снижает ее стоимость. Добавки могут улучшать различные свойства краски, такие как ее устойчивость к ультрафиолетовому излучению, влаге или химическим воздействиям. Силикаты, содержащие кремний и кислород, могут повысить термостойкость краски, так как они образуют защитный слой на поверхности материала. Графит обладает высокой термостойкостью и используется в красках для покрытия поверхностей, подвергающихся высоким температурам. Керамические пигменты, которые изготавливаются из глины и других минералов, обладают высокой термостойкостью и могут использоваться в красках для окраски печей и других объектов, работающих при высоких температурах.



Один из видов лакокрасочных покрытий, который обладает высокой стойкостью к высоким температурам и термоударам – органосиликатные покрытия. Они изготавливаются из органосиликатных композиций, которые представляют собой смесь гидросиликатов, оксидов металлов и полиорганосилоксанов. Полиметилфенилсилоксан является основным компонентом этих покрытий, который обеспечивает их прочность и долговечность. После отверждения образуется единая пространственно-сшитая структура, представляющая собой систему тонких полимерных плёнок, закреплённых между частицами остальных компонентов. Первостепенное различие между покрытиями на основе органосиликатов и другими наполненными органополимерными композициями заключается в том, что в органополимерных композициях влияние взаимодействия полимерного наполнителя на свойства материала ограничивается температурой разложения полимерной матрицы, в то время как органосиликатное покрытие сохраняет свою целостность при температуре на 300-400 °С выше температуры разложения, то есть превращается в неорганический материал без разрушения. Благодаря этому они демонстрируют превосходную теплостойкость по сравнению со многими известными теплостойкими органическими покрытиями и пластиками при длительной эксплуатации [9, 38].

Органосиликатные кремнийорганические смолы – это класс полимеров, обладающих рядом уникальных свойств, таких как высокая температура плавления, химическая стойкость и диэлектрические свойства. Они по химическому составу цепи полимеров делятся на 3 основных вида:

1. Полиорганосилоксаны, основная цепь которых представлена чередующимися атомами кремния и кислорода (Si-O-Si);
2. Полиорганосилазаны, у которых основная цепь состоит из чередующихся атомов кремния и азота (Si-N-Si);
3. Полиэлементоорганосилоксаны, основная цепь которых состоит уже из трех чередующихся атомов – кремния, кислорода и алюминия или титана.

Наиболее широко на сегодняшний день в лакокрасочных покрытиях распространены полиорганосилоксаны. Так как их можно использовать самостоятельно и получать не модифицированные смолы, и в тоже время соединять их с другими пленкообразующими и получать модифицированные смолы [2].

На базе суспензии пигментов, силикатных наполнителей и специальных целевых добавок в растворе кремнийорганических лаков и органических растворителей существует лакокрасочная композиция ОС-52-20 (ТУ 84-725-78). Ее термостойкость при эксплуатации заявлена производителями в диапазоне от -60 до 400 °С. Она формирует покрытия с повышенными антикоррозионными, термостойкими и электроизоляционными свойствами. Благодаря наличию кремнийорганической композиции на поверхности изделий они устойчивы к воде и атмосферным осадкам, стойки к деформациям и способны сохранять свои основные свойства при довольно длительном периоде эксплуатации.

Известны эмали из суспензии пигментов и смеси специально подобранных наполнителей и функциональных добавок в растворе полиорганосилоксанов (табл. 1.3). К ним относятся антикоррозионная термостойкая эмаль Церта (ТУ 2312-001-49248846-2000), созданная для коррозионной защиты оборудования и конструкций из металла, железобетона, кирпича, работающих в условиях повышенной влажности, агрессивных сред и температур в диапазоне от -50 °С до 1200 °С. Ее можно использовать и как самостоятельное одиночное покрытие и как часть состава в комплексных многослойных системах покрытий.

Таблица 1.3 – Компоненты термостойких эмалей [53]

Компоненты	Массовая доля, %
Поли[окси (дифенилсилилен)] (Смола полифенилсилоксановая)	до 50
Тальк	до 5
(СН <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> С <sub>6</sub> Н <sub>4</sub> (смесь изомеров)	до 20
ТiО <sub>2</sub>	до 24
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (пигмент черный)	1-20
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (пигмент красный)	
HFeO <sub>2</sub> (пигмент желтый)	
Алюминиевая пудра	
Пигмент зеленый фталоцианиновый	

К термостойким относится однокомпонентная эмаль на основе кремнийорганических смол Элкон (ТУ 2312-237-05763441-98). В ее состав также входят полиорганосилоксановая смола, пигменты, наполнители, ароматические углеводороды. Термостойкая эмаль предназначена для защитно-декоративной окраски металлических и неметаллических поверхностей, подвергающихся в процессе эксплуатации воздействию температур от  $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$  до  $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Один из основных плюсов термостойких эмалей на основе кремнийорганики, что лакокрасочные покрытия из них не выделяют токсичные испарения и их можно использовать в закрытых помещениях. Благодаря своим редким и важным свойствам покрытия способны защищать от воздействия высоких температур и влаги поверхности из металла, бетона, железобетона, и др.

### **1.3.2 Применяемые коррозионностойкие и температуростойкие стекловолоконные материалы**

Среди коррозионностойких и температуростойких неметаллических материалов с высокими характеристиками прочности и эластичности нашли широкое применение стеклоткани, стеклоткани и стеклоленты, основу которых составляют стекловолокна из диоксида кремния. Стекловолокно является жаропрочным материалом, и, в зависимости от содержания  $\text{SiO}_2$ , оно может выдерживать температуры от  $500\text{--}700\text{ }^{\circ}\text{C}$  до  $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$  без потери своих свойств [46].

Стеклоткань – ткань, изготовленная из стеклянных микроволокон [16]. Стекло для производства стекловолокна обычно состоит из кварцевого песка, соды, известняка и других добавок, которые придают стеклу необходимые свойства. Волокна формируются путем вытягивания расплавленного стекла через тонкие отверстия диаметром 3-100 мкм (фильеры) и последующего охлаждения. Затем волокна могут быть спрядены в нити, из которых в свою очередь создаются стеклоткани. Они обладают уникальными свойствами, такими как прочность, легкость, долговечность и химическая и термическая стойкость, что делает их незаменимыми в аэрокосмической, автомобильной, строительной и других отраслях. Керамическая бумага – бумага, изготовленная из кремнеземных и алюминиевых волокон, то есть силикаталюминиевая бумага, состоящая

приблизительно из 51 %  $Al_2O_3$  и 47 %  $SiO_2$ . Керамические бумаги можно модифицировать, применяя органические волокна или органические связующие [19].

Керамическая стеклоткань, также известная как стекловолоконная ткань или огнеупорная ткань, представляет собой специализированный материал, изготовленный из неорганического волокна. Она состоит из смеси песка, глины, соды и других природных минералов, которые подвергаются процессу плавления и формования с помощью высоких температур. В результате получается ткань с уникальными свойствами, способными выдерживать экстремальные температуры и условия.

Керамическая стеклоткань обычно используется в качестве изоляционного материала в различных отраслях промышленности. Например, она широко применяется в строительстве для изоляции печей, дымоходов, труб и других объектов, подверженных воздействию высоких температур. Благодаря своим огнеупорным свойствам, она может защитить окружающие материалы от возгорания и предотвратить распространение огня. Кроме того, керамическая стеклоткань также используется в авиационной и космической промышленности для изоляции двигателей и других высокотемпературных компонентов. Это позволяет снизить тепловые потери и повысить эффективность работы оборудования.

Стеклоткани присущи качества, которые не свойственны ее исходному материалу – стеклу. Основное необычное для нее свойство – это гибкость. В отличие от обычного стекла стеклоткань способна гнуться и в тоже время не разрушаться, не разбиваться при ударах и значительно активнее противостоит механическим нагрузкам.

В зависимости от содержания в стеклоткани  $SiO_2$  и наличия других добавок в промышленности находят применение различные виды стеклотканей (табл.1.4).

Из стеклоткани изготавливаются клейкие стекловолоконные ленты (стеклолента, стеклотканевый скотч). Они представляют собой длинные полоски из стекловолоконного материала, которые покрыты слоем адгезива на одной

стороне. Стекловолоконные ленты обладают высокой прочностью, стойкостью к коррозии, воздействию химических веществ и температурным изменениям. Благодаря своим свойствам, они обеспечивают прочность, жесткость и стабильность композитным материалам, в которых используются. Они используются в различных отраслях промышленности, включая производство композитных материалов, для усиления и укрепления изделий, защиты от высоких температур и температурных перепадов.

Таблица 1.4 – Вид стеклотканей и предельная рабочая температура основных видов [16]

<b>Вид материала</b>	<b>Структура</b>	<b>Маркировка материала</b>	<b>Предельная рабочая температура, °С</b>
Кремнеземные стеклоткани	Кремнезёмное стекло	КТ, ТС	1100
Конструкционные стеклоткани	Силикатное стекловолокно пропитанное формальдегидными и полиэфирными смолами	Т	600
Базальтовые стеклоткани	Базальтсодержащий материал	БТ, Н, ТБН, ТБК	680
Изоляционные стеклоткани	Бесщелочное стекло, покрытое парафиновыми замасливателями	И, ПС	400
Электроизоляционные стеклоткани	Алюмоборосиликатное стекло	Э, ЭЗ	550

Стеклоленту часто применяют в электротехнической промышленности, где она служит основой для создания высококачественных электроизоляционных обмоток для проводов, электрических машин и другого оборудования. Благодаря превосходным механическим и изоляционным характеристикам, стекловолокнистые материалы обеспечивают надёжность работы в условиях повышенной влажности и экстремальных температур. В основном стеклотканый скотч производится на основе электроизоляционных и конструкционных стеклолент, которые покрываются с одной стороны клеем постоянной липкости.

### 1.3.3 Применяемые температуростойкие клеи

В самоклеящихся лентах, этикетках и наклейках используется чувствительный к давлению клей PSA, он же является клеем постоянной липкости. PSA представляет собой тип неактивного клея, который образует сцепление при приложении давления для приклеивания к поверхности. Для активации клея не требуется растворителя, воды или тепла.

PSA обычно предназначены для образования склеивания и надлежащего удержания при комнатной температуре. PSA обычно уменьшают или теряют свою липкость при низких температурах и снижают свою способность удерживать сдвиг при высоких температурах. PSA образуют сцепление путем приложения легкого давления для соединения клея с поверхностью предмета. Когда клей и поверхность склеивания находятся рядом, в сцеплении участвуют молекулярные взаимодействия, такие как силы Ван-дер-Ваальса, которые вносят значительный вклад в конечную прочность соединения. PSA проявляют вязкоупругие свойства, оба из которых используются для надлежащего склеивания. PSA изначально чувствительны к давлению и удаляются при надлежащей нагрузке, но по прошествии часов или дней PSA изменяют свои свойства, становясь менее или вовсе невязким, или увеличивая прочность сцепления, так что соединение становится постоянным.

Типичная лента PSA состоит из чувствительного к давлению клея (липкой части ленты), нанесенного на материал основы. Чтобы предотвратить прилипание клея к подложке при наматывании в рулон, на клей наносится разделительная прокладка в виде антиадгезионного лайнера.

После нанесения этикетки с PSA особое влияние оказывает температура эксплуатации. Излишнее тепло свыше 25 °C может размягчить клей, снижая его способность удерживаться при сдвиге.

Материалы, используемые для изготовления клея, обычно представляют собой модифицированный: акрилатный полимер, каучук (натуральный, либо синтетический), силиконовый эластомер [101].

Для PSA на основе каучуков характерны высокие эластические характеристики после отверждения, вследствие чего они находят широкое применение для склеивания эластичных материалов. Интервал рабочих температур зависит от природы каучука в составе клея и варьируется от -50 до 150 °C [32].

PSA из акрилатов отлично выдерживает УФ-излучение, обладает химической устойчивостью, стабильностью свойств во времени и высокой прозрачностью, он лучше других клеев сохраняет свойства при температурах выше нормальной. Но интервал рабочих температур располагается в значениях от -50 до 200 °C [30].

Силиконовый эластомер среди других PSA обладает хорошей устойчивостью к температурам, будучи способным нормально работать при температуре от -100 до 300 °C. Но он обладает низкой прочностью на растяжение и плохими износостойкими свойствами [6].

Применение самоклеящихся пленок с PSA становится невозможным при температурах более 300 °C. Стойкость к температурам более 300 °C имеют конструкционные термостойкие клеи. Для образования прочного соединения такие клеи затвердевают с помощью процессов испарения растворителя, реакции с ультрафиолетовым излучением, химической реакции или охлаждения в случае горячего расплава.

Термостойкие клеи нашли широкое применение во многих изделиях промышленности: автомобильной, авиационной и космической техники. Существует ряд карборансодержащих клеев с уникальными свойствами работоспособности соединений при температурах до 500 °C, примерами которых являются фенольно-кремнийорганические клеи, поликарборансилоксановые, фенольнокаучуковые, полиэфиркарборановые и поликарборансилоксановые клеи. К сожалению, из-за проблем в химической отрасли прекращено производство некоторых химических веществ, служивших исходными компонентами для термостойких клеев [44].

Для склеивания огнеупорных материалов различных составов с целью возможности их использования в условиях высоких температур до 1600 °С производится алюмосиликатная клеевая система КОЗ-3, выпускаемая по ТУ 1520-001-13838176-2003. Но для приобретения прочности и надежного склеивания поверхностей необходим нагрев состава до 100-130 °С со скоростью не более 50 °С/час и выдержкой при этой температуре 3-4 часа [65].

Для превосходного склеивания с металлами, огнеупорными изделиями, минеральной ватой, стекловолокном или керамическими волокнами за рубежом производится огнеупорный клей GEB COLLAFEU. Его состав разработан на основе щелочных силикатов без асбеста, и обладает температурной стойкостью до 1100 °С. Но этот клей медленно высыхает и затвердевает только под воздействием температуры свыше 300 °С [35].

Клеи на основе силиката натрия (жидкого стекла) также устойчивы к экстремально высоким температурам. Некоторые из них выдерживают температуру до 1100 °С. Благодаря своей неорганической природе они огнестойки и устойчивы к воздействию грибков и плесени. Использование натрийалюмосиликатных клеев с рабочей температурой 1200 °С (КОЗ-1) и 1400 °С (КОЗ-2) в сочетании с жидким стеклом известно. Чтобы создать огнеупорную конструкцию для теплоизоляции металлических труб, специальный клей с нужными свойствами изготавливается на основе КОЗ и жидкого стекла с добавлением электрокорунда, огнеупорной глины и каолина. Этот клей служит прочной основой для удержания внутреннего огнеупорного покрытия из керамоволокна на поверхности трубы [54].

На основе силиката натрия известен высокотемпературный железо-армированный клей ABRO ES-332, производимый в США. Он предназначен для сборки герметичных соединений в выхлопных системах, устранения небольших дырок и трещин в глушителях, выхлопных трубах, каталитических конвертерах, резонаторах и т. д. Обеспечивает надежную герметизацию соединений, сохраняет свои свойства при температуре до 1093 °С. В



составе содержит также силикат алюминия и воду. Полимеризуется в течение 12 часов [34].

#### 1.4 Выводы по главе 1

Одним из ключевых элементов системы лазерной маркировки являются самоклеящиеся плёнки. Они представляют собой тонкие полимерные материалы с клеевым слоем, которые наносятся на поверхность изделия и подвергаются обработке лазерным лучом. В результате на плёнке формируется уникальный код или изображение, которое невозможно подделать или изменить.

Самоклеящиеся плёнки для лазерной маркировки обладают рядом преимуществ: высокая точность и качество нанесения информации, устойчивость к химическим воздействиям, возможность нанесения информации на различные типы поверхностей. Но самоклеящиеся плёнки, используемые для лазерной маркировки, имеют существенный недостаток – их максимальная рабочая температура менее 300 °С. Однако многие изделия из металлопродукции функционируют при значительно более высоких температурах – от 300 до 1100 °С. В связи с этим возникает потребность в разработке высокотемпературных лазерных плёнок.

Для разработки высокотемпературных лазерных плёнок проведен научный анализ существующих неорганических кремнеземных материалов и кремнийорганических полимерных высокотемпературных покрытий, имеющих температуростойкость до 1100 °С. Выявлено, что клеи по температурной стойкости разделяются на клеи постоянной липкости PSA, выдерживающие температуры до 300 °С, и отверждаемые клеи, являющиеся жаростойкими. В связи с этим определены методы создания пленочного композита и его состава для возможности выполнения лазерной маркировки машиностроительных деталей, эксплуатируемых в интервале температур от комнатной до 600 °С и металлургических горячих полуфабрикатов с температурой до 1100 °С. Также необходима отработка технологии лазерной контрастной маркировки на разработанных композитных пленочных материалах с использованием штрих-кода DataMatrix.

Разработка новых марок температуростойких лазерочувствительных композитных пленочных материалов обеспечит возможность доступного использования самоклеящихся плёнок для лазерной маркировки в различных отраслях промышленности, включая производство металлопродукции. Температуростойкость лазерных плёнок играет важную роль в машиностроительной маркировке. Повышение этого показателя позволит повысить эффективность промышленных предприятий и обеспечить защиту продукции от контрафакта.

## **ГЛАВА 2 МАТЕРИАЛЫ, ОБОРУДОВАНИЕ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ**

### **2.1 Исследуемые материалы. Выбор составных компонентов и обоснование создаваемой композитной структуры лазерочувствительных температуростойких пленочных материалов**

Существующие аналоги полимерных лазерных пленок для маркировки имеют структуру, представляющую собой слоистую пленочную композицию, включающую следующие слои: лицевой полимерный лазерочувствительный слой, основной полимерный контрастный слой, клеевой слой постоянной липкости, адгезионный лайнер. Такая конструкция и указанный набор слоев пленочного композита обеспечивает его наилучшие функциональные возможности – гибкость, прочность и способность к восприятию лазерной маркировки.

При создании температуростойких лазерных пленочных материалов в данной работе была сохранена указанная выше структура композита для лазерной маркировки, однако для реализации требования по температуростойкости необходимо было разработать группу композиционных полимерных пленочных материалов на принципиально новой основе – с учетом проведенного анализа литературных источников, было решено использовать в качестве основы неорганические кремнеземные материалы, а в качестве лазерочувствительных покрытий кремнийорганические полимерные высокотемпературные эмали, имеющие жаростойкость до 1100 °С и обладающие высокой коррозионной стойкостью практически во всех агрессивных средах [64]. Поэтому, в данной работе в качестве основного слоя в виде несущей подложки (далее по тексту - несущая подложка) лазерной пленки решено было использовать стеклоткань, на которую последовательно наносились разноцветные слои (белого и черного цвета), с использованием кремнийорганической эмали. Стеклоткань, состоящая из тончайшей структуры стеклонитей, отлично адсорбирует кремнийорганической эмалью, создавая прочную гибкую пленку. Такая композиция при достаточно малой толщине сохраняет свойства температуростойкости не теряя гибкости и

прочности. Пигменты, находящиеся в эмали, придают всей пленке требуемый цвет и не выгорают при температурном воздействии.

Таким образом, новый композитный пленочный материал является многослойным изделием и представляет собой стеклотканый температуростойкий слой несущей подложки, покрытый тонкими лазерочувствительными слоями (далее по тексту – лицевой слой). Лицевой слой представляет собой тонкую пленку кремнийорганической эмали с высокой лазерочувствительностью и включенными цветовыми пигментами, контрастными по отношению к пигментам несущей подложки. В частности, в диссертации рассматривается белая несущая подложка и черный лицевой слой.

Для склеивания пленки с поверхностью изделий под несущей подложкой располагается клеевой слой, обеспечивающий адгезионное соединение в процессе эксплуатации. На рисунке 2.1 представлена принципиальная схема лазерной пленки с нанесенной маркировкой, приклеенная к поверхности изделия.

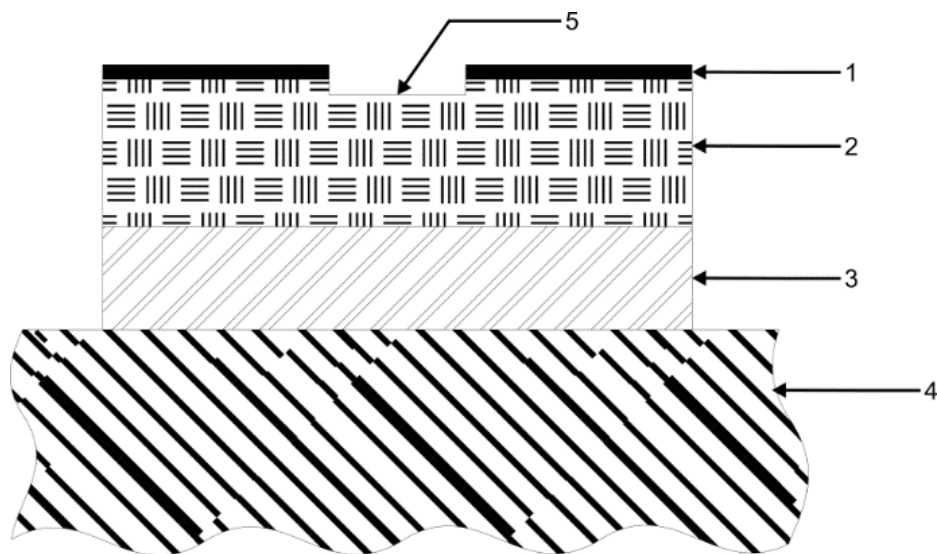


Рисунок 2.1 – Схема маркированной лазером пленки на поверхности изделия в сечении: 1 – лицевой информационный лазерочувствительный слой, 2 – контрастный слой несущей подложки, 3 – клеевой слой, 4 – изделие, 5 – зона маркировки

Соединение лазерной пленки с поверхностью изделий могут обеспечивать клеи постоянной липкости PSA с максимальной температуростойкостью до 300 °С и конструкционные клеи с температуростойкостью свыше 300 °С. Так как PSA

сохраняют свойство липкости на протяжении длительного времени, а конструкционные клеи полимеризуются в короткий срок, невозможно изготовить самоклеящуюся пленку с температуростойкостью свыше 300 °С [65]. Таким образом, в данной работе исследования по созданию композитного пленочного материала для лазерной маркировки машиностроительной продукции решено было проводить отдельно для изделий, эксплуатируемых при температурах до 300 °С, для которых разрабатывался самоклеящийся пленочный композит и для изделий, которые должны эксплуатироваться при температурах до 600 °С, для которых решено было применять существующие жаростойкие высокопрочные клеи.

### 2.1.1 Самоклеящиеся лазерочувствительные пленки с температуростойкостью до 300 °С

В качестве материалов, используемых для получения лицевого информационного лазерочувствительного слоя и матрицу контрастного слоя несущей подложки, применяли температуростойкие кремнийорганические эмали марок ОС-52-20, Церта, Элкон белого и черного цветов. Выбор конкретных марок обусловлен их соответствием не только требующимся характеристикам цвета, температурной и химической стойкости, но и высокой распространенностью и доступностью на отечественном рынке. Их характеристики приведены в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Основные характеристики температуростойких кремнийорганических эмалей, рассматриваемых в исследовании [50, 91, 89]

Марка	Цвет	Основной компонент	Температуростойкость, min, max, °С	Технические условия	Рекомендуемая толщина слоя, мкм
ОС-52-20	черный	Органосиликатная композиция	-60, 400	84-725-78	100-200
	белый		-60, 400		100-200
Церта	черный	Полиорганосилоксановая композиция	-60, 1200	2312-001-49248846-2000	10-20
	белый		-60, 700		20-30
Элкон	черный	Полиорганосилоксановая композиция	-60, 1200	2312-237-05763441-98	15-30
	белый		-60, 700		25-40

В качестве материалов, составляющих волокно в композитном контрастном слое несущей подложки, применялись и изучались стеклоткани ЭЗ-62, ЭЗ/1-100, Э4-40, Т13-100. Выбор конкретных марок обусловлен их соответствием не только требующимся характеристикам толщины, плотности, температурной и химической стойкости, но и высокой распространенностью и доступностью на отечественном рынке. Их характеристики приведены в таблице 2.2.

Таблица 2.2 – Основные характеристики марок стеклотканей, исследуемых в работе [17, 16, 18]

Марка	Вид	Толщина, мм	Температурная стойкость, min, max, °C	Плотность нитей, нить/см	Плотность такни, г/м <sup>2</sup>
Э4-40	электроизоляционная	0,040±0,004	-200, 550	16±1	38±4
ЭЗ-62	электроизоляционная	0,062±0,004	-200, 550	21±1	67±7
ЭЗ/1-100	электроизоляционная	0,100±0,010	-200, 550	16±1	110±10
Т-13	конструкционная	0,270±0,030	-200, 550	16±1	285±12

Для создания самоклеящейся лазерочувствительной пленки с температуростойкостью до 300 °C (далее по тексту – ЛП1) в данной работе рассматриваются PSA-клеи на основе каучука, акрила и силикона.

Каучуковый PSA обладает хорошими показателями адгезии, начальной липкости и сцепления с различными поверхностями, однако он недостаточно устойчив к воздействию химических веществ и факторов окружающей среды. Максимальная температура эксплуатации 150 °C.

Акриловый PSA выделяется отличной стойкостью к воздействиям внешней среды, химическим растворителям и ультрафиолету, при этом он может уступать другим составам в клейкости и начальной липкости. Улучшение адгезии и липкости такого клея возможно с помощью добавления усилителей клейкости, но это приводит к снижению устойчивости к внешним воздействиям. Максимальная температура эксплуатации 200 °C.

Силиконовый PSA обеспечивает еще большую защиту от внешних факторов, химических воздействий и УФ-лучей. Он особенно подходит для использования при высоких температурах, однако его адгезия к некоторым поверхностям может

быть меньше, чем у других составов. Максимальная температура эксплуатации 300 °С

### **2.1.2 Температуростойкие лазерочувствительные пленки, соединяемые с маркируемыми объектами с помощью жаростойких клеев**

Лицевой информационный лазерочувствительный слой и контрастный слой несущей подложки для данной композитной пленки может быть тот же, [65] что и в композитной самоклеящейся пленке, так как материал основных слоев имеет более высокую температуростойкость (таблицы 2.1, 2.2). Но композитная пленка в данном случае не может иметь клей PSA, эксплуатационная температура которого не больше 300 °С. В связи с этим разрабатывалась температуростойкая лазерочувствительная пленка, соединяемая с маркируемыми объектами с помощью жаростойких клеев.

Новый композитный пленочный материал является многослойным изделием и представляет собой стеклотканый температуростойкий слой несущей подложки, покрытый тонким лазерочувствительным лицевым слоем. Лицевой слой представляет собой тонкую пленку кремнийорганической эмали с высокой лазерочувствительностью и включенными цветовыми пигментами, контрастными по отношению к пигментам несущей подложки. В частности, в диссертации рассматривается белая несущая подложка и черный лицевой слой.

Для склеивания пленки с поверхностью изделий необходимо в момент использования под несущую подложку наносить слой жаростойкого клея, обеспечивающего адгезионное соединение в процессе эксплуатации свыше 300 °С. На рисунке 2.2 представлена принципиальная схема лазерной пленки без клеевого слоя. Обратная сторона материала не содержит заранее нанесенного клеевого слоя, так как жаростойкие клеи имеют высокую скорость отвердевания при контакте с воздухом. Для приклеивания этикетки из данного материала на маркируемое изделие необходимо применять жаростойкие клеи.

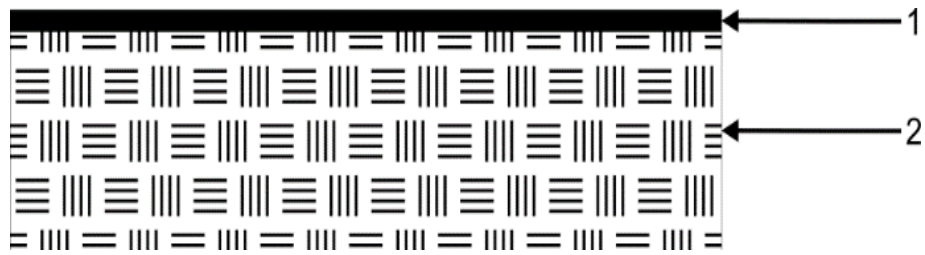


Рисунок 2.2 – Схема пленочной ленты: 1 –лицевой информационный лазерочувствительный слой, 2 – контрастный слой несущей подложки

Слой несущей подложки: стеклоткань, пропитанная эмалью кремнийорганической белого цвета;

Лицевой информационный лазерочувствительный слой – эмаль кремнийорганическая черного цвета.

Стеклоткань образует армирующий элемент композиционного материала, обеспечивает гибкость пленки, сохраняет высокую температуростойкость.

Кремнийорганическая эмаль белого цвета образует связующий компонент, обеспечивает прочность и целостность пленки, придает контрастность формируемым изображениям.

Кремнийорганическая эмаль черного цвета образует лазерочувствительный слой, обеспечивает износостойкое покрытие, придает контрастность формируемым изображениям. Клейкий слой: жаростойкий конструкционный клей.

В исследовании рассматривались существующие клеевые композиции ABRO ES-332, GEB COLLAFEU, КОЗ-3 и силиката натрия в виде жидкого стекла (табл. 2.3).

Таблица 2.3 – Температурная стойкость основных марок клеев, исследуемых в работе

Марка	Сведения о составе	Температурная стойкость, max °С
ABRO ES-332	железо-армированный на основе силиката натрия	1093
GEB Collafeu	модифицированные щелочные силикаты	1100
КОЗ-3	алюмосиликатная система	1600
Жидкое стекло	силикат натрия	700

Такая температуростойкая лазерочувствительная пленка, соединяемая с маркируемыми объектами с помощью жаростойких клеев (далее по тексту – ЛП2) в



сочетании материалов с максимальной термической стойкостью теоретически способна работать до температур минимум 550 °С и максимум 700 °С. Это связано с тем, что в каркасном слое 550 °С – максимальная рабочая температура стеклоткани, а 700 °С – максимальная рабочая температура эмали белого цвета.

### **2.1.3 Жаростойкие пленочные этикетки (шильды), соединяемые с горячей металлургической продукцией шпильками механическим путем**

Заменяв электроизоляционную стеклоткань на кремнеземную, содержащую 95-98 % SiO<sub>2</sub> и, соответственно, имеющую более высокую теплостойкость, можно создать жаростойкие пленочные материалы для лазерной маркировки металлургической продукции с эксплуатационной температурой до 1200 °С. Принципиальная схема такой лазерной пленки без клеевого слоя схожа с лазерной пленкой на рисунке 2.2. В качестве материалов, составляющих волокно в композитном контрастном слое несущей подложки, применялись и изучались кремнеземные стеклоткань КТ-600 и КТ-11-30 К. Выбор конкретных марок обусловлен их соответствием не только требующимся характеристикам толщины, плотности, температурной и химической стойкости, но и высокой распространенностью и доступностью на отечественном рынке. Их характеристики приведены в таблице 2.4.

Таблица 2.4 – Кремнеземная стеклоткань, ТУ 5952-151-05786904-99

Марка	Вид	Толщина, мм	Температурная стойкость, min, max, °С	Линейная усадка при 1000 °С, %	Плотность ткани, г/м <sup>2</sup>
КТ-600	кремнеземная	0,580±0,060	-200, 1100	7-12	600±60
КТ-11-30К	кремнеземная	0,200±0,010	-200, 1100	7-12	300±30

Кремнеземные стеклоткань достаточно плотные и имеют собственный белый цвет, поэтому открывается возможность отказа от дополнительного нанесения или пропитки стеклоткани белой эмалью. Нанесение тонкого слоя черной кремнийорганической эмали с температуростойкостью 1200 °С позволит создать пленочный материал, способный к контрастной лазерной маркировке. Изготовленные этикетки из такого пленочного материала с

температуростойкостью 1200 °С (далее по тексту – ЛПЗ) с нанесенной на них лазерной маркировкой смогут крепиться на поверхность горячего металла изделий механическим способом – пристреливанием шпильками [64].

## **2.2 Оборудование и технология нанесения температуростойких лакокрасочных покрытий на основу композитных пленочных материалов**

*Лазерная пленка ЛПП1.* Приготовление пленочного материала осуществляется следующим способом. Вначале в натянутом состоянии стеклоткани на нее наносится PSA и антиадгезионный лайнер. Полученное полотно режется на ленты заданной ширины. Полученная стеклолента с внешней стороны полностью пропитывается кремнийорганической эмалью белого цвета с использованием краскопульты, а излишки убираются скребком, который одновременно уплотняет слой эмали. Затем готовый композит сушится 24 часа при комнатной температуре около 25 °С. Далее наносится тонкий равномерный слой кремнийорганической эмали черного цвета в соответствии с рекомендуемой толщиной. Окрашивание осуществляется краскопульты. Для достижения необходимой вязкости при окрашивании краскопульты, эмали разбавляются растворителем на основе толуола. После нанесения покрытия сушка проходит 24 часа при комнатной температуре около 25 °С.

*Лазерная пленка ЛПП2.* Приготовление пленочного материала осуществляется следующим способом. Вначале изготавливают каркасный слой, для этого стеклоткань в натянутом состоянии полностью пропитывается кремнийорганической эмалью белого цвета, а излишки убираются скребком. Затем полученная композиция сушится 24 часа при комнатной температуре около 25 °С. Далее наносится тонкий равномерный слой кремнийорганической эмали черного цвета в соответствии с рекомендуемой толщиной. Окрашивание осуществляется краскопульты. Для достижения необходимой вязкости при окрашивании краскопульты, эмали разбавляются растворителем на основе толуола. После нанесения покрытия сушка проходит 24 часа при комнатной температуре около 25 °С.

Клеевая композиция для пленки ЛП2 изготавливалась на основе жаростойкого клея КОЗ-3 путем добавления натриевого жидкого стекла и растворителя на основе толуола. Готовая клеевая композиция перед эксплуатацией лазерной пленки ЛП2 наносится на каркасный слой с его белой стороны. Соотношение каркасного и клейкого слоев должно быть 1:1.

*Лазерная пленка ЛП3.* Приготовление этого пленочного материала осуществляется следующим способом. Вначале изготавливается каркасный слой. Для этого кремнеземная стеклоткань, с целью уменьшения последующей усадки при эксплуатации этикетки на горячей заготовке с температурой 1000 °С, проходит обжиг при температуре 1000 °С [64]. Далее газовым лазером вырезаются этикетки заданного размера. На этикетки наносится тонкий равномерный слой кремнийорганической эмали черного цвета толщиной 10-15 мкм. Окрашивание осуществляется краскопультom. Для достижения необходимой вязкости при окрашивании краскопультom, эмали разбавляются растворителем на основе толуола. После нанесения покрытия сушка проходит 24 часа при комнатной температуре около 25 °С.

### **2.2.1 Получение с использованием краскораспылителя основного и лазерочувствительного слоев пленки**

Нанесение кремнийорганических покрытий возможно с использованием различных методов окрасочной техники. Однако наиболее часто применяется метод пневматического распыления. Его недостаток заключается в значительном расходе материала и образовании большого количества паров растворителей, но именно этот метод позволяет создавать тонкие плёнки покрытий с регулируемой толщиной. Пневматическое распыление – один из самых распространённых способов окрашивания, с его помощью наносится более 60 % всех лакокрасочных материалов. В процессе распыления краска дробится струёй сжатого воздуха, затем образовавшийся аэрозоль при контакте с поверхностью изделия слипается, и на изделии остаётся тонкий слой наносимого материала [23].

В данном исследовании эмаль наносилась с помощью электрического краскопультa HAMMER PRZ500B, состоящего из окрасочного пистолета, бачка

для состава на 800 мл и компрессора. На пистолете размещено сопло диаметром 1,8 мм, также он оснащен регулятором интенсивности распыления. Краскопульт поддерживает допустимую вязкость 60 DIN. По требованиям к эмалям их следует разбавлять до 40 DIN. Поэтому исследуемые достаточно густые эмали разбавляли толуоловым растворителем до значения 40 DIN при помощи вискозиметра.

При нанесении эмали соблюдался ряд условий. Для черной и белой эмали применялись сменные бачки, чтобы пигменты эмалей не могли смешаться. Покрываемая поверхность стеклоткани была сухая, обезжиренная. Для предотвращения наплывов и плевков распыление начиналось с небольшой интенсивности и с отступом от самого объекта напыления. Процесс распыления проходил на расстоянии около 30 см от поверхности. Обработывалась поверхность равномерными движениями в перекрестных направлениях. Поверхность однородного качества образовывалась, если покрытые «дорожки» располагались внахлест соответственно на 4-5 см [39]. В случае с каркасным белым слоем, после распыления эмали на поверхность и до ее высыхания, стеклоткань обрабатывалась скребком, чтобы обеспечить сквозную пропитку стеклоткани эмалью.

Обе лазерные пленки ЛП1 и ЛП2 имеют одинаковые по составу несущий и лицевой слои. Для определения лучшей композиции указанных слоев были изготовлены образцы лазерной пленки из несущего слоя и лицевого слоя с нанесенной эмалью (таблица 2.5). Номинальная толщина эмали для изготовления образцов избиралась исходя из предельных толщин, подходящих по теоретическим соображениям и рекомендуемых производителями. При нанесении эмали краскопультom вручную, толщина слоя была непостоянна, поэтому итоговая толщина образцов лазерной пленки была замерена по ГОСТ 17035-8 [15]. Измерение толщины лазерной пленки проводилось цифровым микрометром «Зубр» по ГОСТ 650790 с диапазоном измерения 0-25 мм, шагом измерения 0,001 мм, погрешностью 1 мкм, измерительным усилием 5Н [22, 27].

Таблица 2.5 – Образцы, подготовленные для исследования лазерных пленок ЛП1 и ЛП2

Номер типа образца	Марка стеклоткани	Номинальная толщина стеклоткани, мм	Эмаль белого цвета	Номинальная толщина эмали белого цвета, мм	Эмаль черного цвета	Номинальная толщина эмали черного цвета, мм	Номинальная толщина образца лазерной пленки, мм	Фактическая средняя толщина лазерной пленки по трем заготовкам, мм
1	Э4-40	0,04	ОС-52-20	0,05	ОС-52-20	0,05	0,100	0,085±0,006
2	Э4-40	0,04	ОС-52-20	0,05	ОС-52-20	0,10	0,150	0,138±0,006
3	Э4-40	0,04	ОС-52-20	0,10	ОС-52-20	0,05	0,150	0,157±0,006
4	Э4-40	0,04	ОС-52-20	0,10	ОС-52-20	0,10	0,200	0,186±0,006
5	Э4-40	0,04	Церта	0,03	Церта	0,01	0,050	0,046±0,004
6	Э4-40	0,04	Церта	0,03	Церта	0,02	0,060	0,047±0,004
7	Э4-40	0,04	Церта	0,05	Церта	0,01	0,060	0,071±0,004
8	Э4-40	0,04	Церта	0,05	Церта	0,02	0,070	0,056±0,004
9	Э4-40	0,04	Элкон	0,03	Элкон	0,02	0,055	0,054±0,004
10	Э4-40	0,04	Элкон	0,03	Элкон	0,03	0,070	0,058±0,004
11	Э4-40	0,04	Элкон	0,05	Элкон	0,02	0,065	0,079±0,004
12	Э4-40	0,04	Элкон	0,05	Элкон	0,03	0,080	0,086±0,004
13	Э3-62	0,06	ОС-52-20	0,05	ОС-52-20	0,05	0,112	0,129±0,006
14	Э3-62	0,06	ОС-52-20	0,05	ОС-52-20	0,10	0,162	0,181±0,006
15	Э3-62	0,06	ОС-52-20	0,10	ОС-52-20	0,05	0,150	0,143±0,006
16	Э3-62	0,06	ОС-52-20	0,10	ОС-52-20	0,10	0,200	0,186±0,006
17	Э3-62	0,06	Церта	0,03	Церта	0,01	0,072	0,061±0,004
18	Э3-62	0,06	Церта	0,03	Церта	0,02	0,082	0,083±0,004
19	Э3-62	0,06	Церта	0,05	Церта	0,01	0,072	0,086±0,004
20	Э3-62	0,06	Церта	0,05	Церта	0,02	0,082	0,097±0,004
21	Э3-62	0,06	Элкон	0,03	Элкон	0,02	0,077	0,090±0,004
22	Э3-62	0,06	Элкон	0,03	Элкон	0,03	0,092	0,100±0,004
23	Э3-62	0,06	Элкон	0,05	Элкон	0,02	0,077	0,087±0,004
24	Э3-62	0,06	Элкон	0,05	Элкон	0,03	0,092	0,077±0,004
25	Э3/1-100	0,10	ОС-52-20	0,05	ОС-52-20	0,05	0,150	0,140±0,012
26	Э3/1-100	0,10	ОС-52-20	0,05	ОС-52-20	0,10	0,200	0,200±0,012
27	Э3/1-100	0,10	ОС-52-20	0,10	ОС-52-20	0,05	0,150	0,131±0,012
28	Э3/1-100	0,10	ОС-52-20	0,10	ОС-52-20	0,10	0,200	0,183±0,012
29	Э3/1-100	0,10	Церта	0,03	Церта	0,01	0,110	0,115±0,010
30	Э3/1-100	0,10	Церта	0,03	Церта	0,02	0,120	0,121±0,010
31	Э3/1-100	0,10	Церта	0,05	Церта	0,01	0,110	0,123±0,010
32	Э3/1-100	0,10	Церта	0,05	Церта	0,02	0,120	0,128±0,010
33	Э3/1-100	0,10	Элкон	0,03	Элкон	0,02	0,115	0,118±0,010
34	Э3/1-100	0,10	Элкон	0,03	Элкон	0,03	0,130	0,113±0,010
35	Э3/1-100	0,10	Элкон	0,05	Элкон	0,02	0,115	0,098±0,010
36	Э3/1-100	0,10	Элкон	0,05	Элкон	0,03	0,130	0,120±0,010
37	Т-13	0,27	ОС-52-20	0,05	ОС-52-20	0,05	0,320	0,306±0,032

## Продолжение таблицы 2.5

Номер типа образца	Марка стеклоткани	Номинальная толщина стеклоткани, мм	Эмаль белого цвета	Номинальная толщина эмали белого цвета, мм	Эмаль черного цвета	Номинальная толщина эмали черного цвета, мм	Номинальная толщина образца лазерной пленки, мм	Фактическая средняя толщина лазерной пленки по трем заготовкам, мм
38	T-13	0,27	ОС-52-20	0,05	ОС-52-20	0,10	0,370	0,377±0,032
39	T-13	0,27	ОС-52-20	0,10	ОС-52-20	0,05	0,320	0,310±0,032
40	T-13	0,27	ОС-52-20	0,10	ОС-52-20	0,10	0,370	0,384±0,032
41	T-13	0,27	Церта	0,03	Церта	0,01	0,280	0,276±0,030
42	T-13	0,27	Церта	0,03	Церта	0,02	0,290	0,284±0,030
43	T-13	0,27	Церта	0,05	Церта	0,01	0,280	0,295±0,030
44	T-13	0,27	Церта	0,05	Церта	0,02	0,290	0,288±0,030
45	T-13	0,27	Элкон	0,03	Элкон	0,02	0,285	0,290±0,030
46	T-13	0,27	Элкон	0,03	Элкон	0,03	0,300	0,287±0,030
47	T-13	0,27	Элкон	0,05	Элкон	0,02	0,285	0,300±0,030
48	T-13	0,27	Элкон	0,05	Элкон	0,03	0,300	0,288±0,030

Для определения наилучшего варианта композиции слоев лазерной пленки ЛПЗ были изготовлены образцы с различными вариантами нанесенной эмали на несущий и лицевой слой пленки (таблица 2.6). Также были изготовлены образцы без белой эмали в несущем слое, так как плотности и насыщенности белого цвета стеклотканей КТ-600 и КТ-11-30К достаточно для проявления контрастного изображения при лазерной гравировке черного лицевого слоя

Таблица 2.6 – Образцы, подготовленные для исследования лазерной пленки ЛПЗ

Номер типа образца	Марка стеклоткани	Номинальная толщина стеклоткани, мм	Эмаль белого цвета	Номинальная толщина эмали белого цвета, мм	Эмаль черного цвета	Номинальная толщина эмали черного цвета, мм	Номинальная толщина образца лазерной пленки, мм	Фактическая средняя толщина лазерной пленки по трем заготовкам, мм
49	КТ-600	0,580	ОС-52-20	0,050	ОС-52-20	0,050	0,630	0,637±0,062
50	КТ-600	0,580	ОС-52-20	0,050	ОС-52-20	0,100	0,680	0,668±0,062
51	КТ-600	0,580	ОС-52-20	0,100	ОС-52-20	0,050	0,630	0,645±0,062
52	КТ-600	0,580	ОС-52-20	0,100	ОС-52-20	0,100	0,680	0,665±0,062

Продолжение таблицы 2.6

Номер типа образца	Марка стеклоткани	Номинальная толщина стеклоткани, мм	Эмаль белого цвета	Номинальная толщина эмали белого цвета, мм	Эмаль черного цвета	Номинальная толщина эмали черного цвета, мм	Номинальная толщина образца лазерной пленки, мм	Фактическая средняя толщина лазерной пленки по трем заготовкам, мм
53	КТ-600	0,580	Церта	0,025	Церта	0,010	0,590	0,579±0,060
54	КТ-600	0,580	Церта	0,025	Церта	0,020	0,600	0,602±0,060
55	КТ-600	0,580	Церта	0,050	Церта	0,010	0,590	0,581±0,060
56	КТ-600	0,580	Церта	0,050	Церта	0,020	0,600	0,598±0,060
57	КТ-600	0,580	Элкон	0,025	Элкон	0,015	0,595	0,584±0,060
58	КТ-600	0,580	Элкон	0,025	Элкон	0,030	0,610	0,600±0,060
59	КТ-600	0,580	Элкон	0,050	Элкон	0,015	0,595	0,602±0,060
60	КТ-600	0,580	Элкон	0,050	Элкон	0,030	0,610	0,620±0,060
61	КТ-600	0,580	-	-	ОС-52-20	0,050	0,630	0,638±0,062
62	КТ-600	0,580	-	-	ОС-52-20	0,100	0,680	0,696±0,062
63	КТ-600	0,580	-	-	Церта	0,010	0,590	0,588±0,060
64	КТ-600	0,580	-	-	Церта	0,020	0,600	0,598±0,060
65	КТ-600	0,580	-	-	Элкон	0,015	0,595	0,604±0,060
66	КТ-600	0,580	-	-	Элкон	0,030	0,610	0,620±0,060
67	КТ-11-30К	0,200	ОС-52-20	0,050	ОС-52-20	0,050	0,250	0,238±0,012
68	КТ-11-30К	0,200	ОС-52-20	0,050	ОС-52-20	0,100	0,300	0,297±0,012
69	КТ-11-30К	0,200	ОС-52-20	0,100	ОС-52-20	0,050	0,250	0,238±0,012
70	КТ-11-30К	0,200	ОС-52-20	0,100	ОС-52-20	0,100	0,300	0,297±0,012
71	КТ-11-30К	0,200	Церта	0,025	Церта	0,010	0,210	0,204±0,010
72	КТ-11-30К	0,200	Церта	0,025	Церта	0,020	0,220	0,223±0,010
73	КТ-11-30К	0,200	Церта	0,050	Церта	0,010	0,210	0,203±0,010
74	КТ-11-30К	0,200	Церта	0,050	Церта	0,020	0,220	0,233±0,010
75	КТ-11-30К	0,200	Элкон	0,025	Элкон	0,015	0,215	0,229±0,010
76	КТ-11-30К	0,200	Элкон	0,025	Элкон	0,030	0,230	0,239±0,010
77	КТ-11-30К	0,200	Элкон	0,050	Элкон	0,015	0,215	0,209±0,010
78	КТ-11-30К	0,200	Элкон	0,050	Элкон	0,030	0,230	0,231±0,010
79	КТ-11-30К	0,200	-	-	ОС-52-20	0,050	0,250	0,255±0,012
80	КТ-11-30К	0,200	-	-	ОС-52-20	0,100	0,300	0,311±0,012
81	КТ-11-30К	0,200	-	-	Церта	0,010	0,210	0,221±0,010
82	КТ-11-30К	0,200	-	-	Церта	0,020	0,220	0,230±0,010
83	КТ-11-30К	0,200	-	-	Элкон	0,015	0,215	0,206±0,010
84	КТ-11-30К	0,200	-	-	Элкон	0,030	0,230	0,229±0,010

## 2.2.2 Процесс сушки и термообработки получаемых лакокрасочных покрытий

Заключительным этапом процесса окрашивания является высушивание, которое в значительной степени определяет свойства получаемых покрытий.

Обычно, сушка полиорганосилоксановых покрытий выполняется при температурах в диапазоне от 150 до 200 °С. Данный процесс может осуществляться в конвективных сушильных печах, где окрашенные детали нагреваются воздухом или продуктами горения топлива. Интенсивная обдувка изделия ускоряет процесс высыхания, но может уменьшить эластичность покрытия.

Значительное ускорение процесса горячего высушивания может быть достигнуто с использованием инфракрасных обогревателей. Инфракрасные лучи вызывают нагрев металлической основы, которая становится источником нагрева и прогревает покрытие изнутри, значительно ускоряя испарение растворителя. Поскольку коэффициент поглощения эмалями инфракрасных лучей практически не зависит от их цветового оттенка, скорость высушивания кремнийорганических покрытий темных и светлых оттенков является практически одинаковой [49].

В инструкциях [91, 89] к применяемым эмалям рекомендуется промежуточная сушка между слоями в течение 30-120 минут при комнатной температуре. Сушка до полного высыхания: в течение 24 часов при комнатной температуре. При отрицательной температуре окружающего воздуха время сушки увеличивается в 3 раза. Сушка при температуре 150 °С в течение 30 минут.

Для соблюдения идентичных условий сушка белой эмали несущего слоя пленок ЛП1, ЛП2 и ЛП3 проходила при комнатной температуре в течение 24 часов. После нанесения на несущий слой лицевого слоя из черной эмали сушка также проходила при комнатной температуре в течение 24 часов.

Во внимание было принято, что стеклоткани для пленки ЛП3 при нагреве дают усадку на 7-12 %. Поэтому перед окраской и сушкой стеклоткани проходили отжиг на 1000 °С с выдержкой в течение 10 минут.



## **2.3 Оборудование и методы исследований пленочного композитного материала**

### **2.3.1 Исследование лазерного воздействия на разработанный композитный пленочный материал**

#### **2.3.1.1 Оборудование и режимы лазерной маркировки пленочных материалов**

Лазерная обработка производилась на системе ТурбоМаркер-30А4 (производство ООО «Лазерный Центр»). Это станок для лазерной маркировки на базе иттербиевого наносекундного импульсного волоконного излучателя YLPN-1-4x200-30-M (производство ООО НТО «ИРЭ-Полнос») [86]. Характеристики излучателя: длина волны 1,064 мкм, средняя мощность 30 Вт, энергия импульса 1 мДж, продолжительность импульса варьируется от 4 до 200 нс, частота повторений импульсов от 1,6 до 1000 кГц. Система перемещения луча: два сканирующих зеркала. Фокусирующий объектив F-Theta с полем обработки 130x130 мм [105]. Управляющее лазером программное обеспечение MaxiGraf [65].

Дополнительная лазерная обработка производилась на системе ТурбоМаркер-20А4, на базе излучателя YLPM-1-4x200-20-20. Характеристики излучателя: длина волны 1,064 мкм, средняя мощность 20 Вт, энергия импульса 1 мДж, продолжительность импульса варьируется от 4 до 200 нс, частота повторений импульсов от 1,6 до 1000 кГц. Система перемещения луча: два сканирующих зеркала. Фокусирующий объектив F-Theta с полем обработки 130x130 мм. Управляющее лазером программное обеспечение MaxiGraf [65].

Выбор оборудования с данными характеристиками обусловлен его универсальностью и высоким распространением на российских производствах и в образовательных учреждениях [33]. Основными материалами, подвергающиеся обработке этим лазером, являются все металлы и сплавы, керамики, лазерочувствительные полимеры [65].

### **2.3.1.2 Проверка пленочных материалов на лазерочувствительность, контрастность и поиск режимов маркировки**

Принципиальная возможность маркирования композитного пленочного материала проводилась на оборудовании ТурбоМаркер-30А4 [65]. Для сравнительной оценки маркировались четыре пленочных материала: tesa 6930, 3М 7848, НПМ012 и разработанная композитная пленка. В качестве изображения, маркируемого с использованием лазера на поверхности изделия, выбран двухмерный матричный код DataMatrix (GS1) [84, 72]. Выбор обусловлен тем, что система «Честный знак», введенная в России с 2019 года, обязывает маркировать продукцию кодами DataMatrix (GS1), которые в среднем имеют размер 12x12 мм и плотность 22x22 модуля [58]. При данных размерах кода один его модуль равен приблизительно 0,545 мм. Маркировка двухматричных кодов с размерами модуля менее одного миллиметра нуждается в качественной контрастной записи кода DataMatrix на изделии, чтобы обеспечить хорошее считывание кода. Поэтому в данном исследовании рассматривался код DataMatrix (GS1) с размером модуля 0,545 мм. В код были зашифрованы название станка «TurboMarker-30А4» и обозначение материала, на который нанесен код: «TESA» - tesa 6930, «3М» - 3М 7848, «NP» - НПМ012, «LP» - ЛП1 и ЛП2. В данном исследовании метод даст идентичные результаты как для ЛП1, так и для ЛП2, так как их отличает только клеевой слой, не играющий роли в лазерной маркировке [65].

Перед записью кода осуществлялся поиск режима маркировки. Для этого определяли параметры мощности, скорости перемещения луча, частоты следования импульсов, длительности импульса, плотность линий заливки, их угол и количество проходов. Методика нанесения качественного кода подразумевает заливку перпендикулярными линиями, то есть два прохода, где первый под углом 0 град., а второй – 90 град. Таким образом можно добиться на поверхности изделия ровного рельефа без эффекта «грядок». Плотность линий определялась экспериментально: лазером формировалась одна линия на средних оптимальных параметрах (мощность 50 %, длительность импульса 100 нс, частота 60 кГц, скорость 1200 мм/сек). На материале пленки 3М 7848 образовалась самая широкая

дорожка 55 мкм, на материале tesa 6930 – самая узкая 45 мкм. Исходя из среднего размера 50 мкм, была определена плотность линий заливки 20 лин/мм. Расчет проводили исходя из того, что линии заливки должны друг друга касаться или накладываться не более чем на половину радиуса отпечатка [65].

Затем формировалась матрица поиска режимов, одна на все четыре изучаемые лазерные пленки. Принцип работы матрицы заключается в том, что она демонстрирует изменение двух параметров по координатам абсцисс и ординат. В данном исследовании по оси абсцисс изменялась мощность (%) с шагом 5, по оси ординат – скорость (мм/сек) с шагом 100 (рис. 2.3).

Все остальные показатели сохранялись постоянными: плотность линий 20 лин/мм, два прохода под углом 0 и 90 градусов последовательно, длительность импульса 100 нс и частота следования импульсов 60 кГц (табл.2.7). Длительность импульса избрана по умолчанию 100 нс. Выбор обусловлен тем, что смена длительности импульса в меньшую сторону, повлекла бы менее активную абляцию и увеличение времени обработки, а в большую сторону – активную абляцию вещества и менее контролируемое качество обработки. При длительности импульса 100 нс частота следования импульсов 60 кГц дает максимальную энергию в импульсе. Энергия в импульсе при большей частоте снижается, и при абляции материала образуется больше жидкой фазы. При меньшей частоте энергия в импульсе также снижается, что замедляет процесс обработки, хоть и снижается количество жидкой фазы. Поэтому в тесте матрицы режимов сохраняются постоянными длительность импульса 100 нс и частота 60 кГц [65].

Матрица режимов была нанесена на все пленки, что позволило в дальнейшем сравнить лазерочувствительность материалов и определить режимы, соответствующие качественной обработки пленок. Для оценки способности маркировать в материале качественный штрих-код, на пленки лазером были нанесены штрих-коды на выявленных оптимальных режимах.

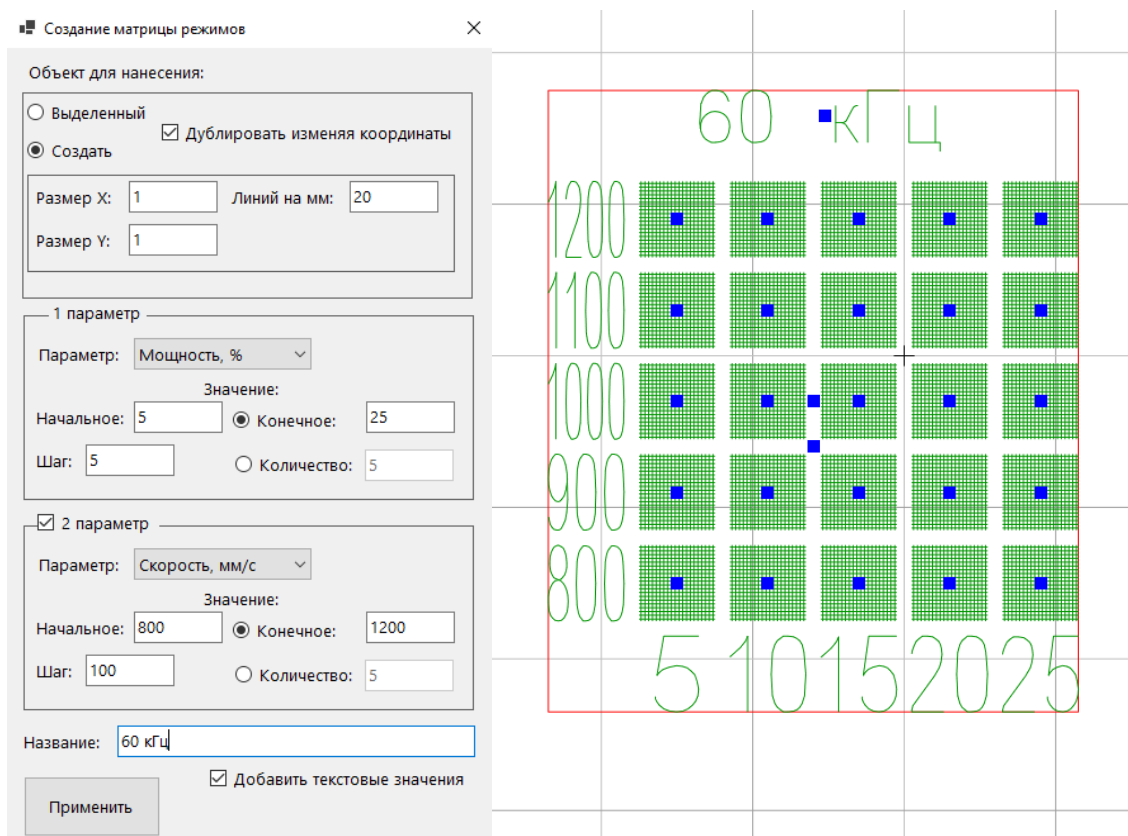


Рисунок 2.3 – Создание матрицы режимов в программе, управляющей лазерным станком ТурбоМаркер-30А4, MaxiGraf. Снимок экрана

Таблица 2.7 – Параметры нанесения режимов матрицы на ТурбоМаркере-30А4.

Р, %	V, мм/с	f, кГц	τ, нс	заливка, лин/мм	угол, град.	N, пр	Элемент матрицы, мм	Матрица, ед
5-25	800-1200	60	100	20	0, 90	2	1	5x5

Лазерочувствительность пленки, которое в данном случае имеет принципиально важное значение для создания четкого контрастного изображения на пленочном материале, оценивалось в сравнении с пленкой tesa 6930 [64]. На обе пленки были нанесены тестовые матрицы, каждый элемент которой (квадрат площадью  $0.55 \text{ мм}^2$ ) формируется в зависимости от воздействия лазерного излучения определённой мощности (в процентах от предельной) по одной координате и от скорости движения лазерного луча по поверхности материала по другой координате. Матрицы маркировки были получены для частот 10, 40, 70, 100, 200, 300 кГц. Скорость движения луча изменялась в пределах от 100 до 1500 мм/с (с шагом 100) для частот 10, 40 и 70 кГц; и от 100 до 5600 мм/с (с шагом 500) для частот 100, 200, 300 кГц. Мощность изменялась от 5 до 95 % (с шагом 10) от

максимальной. Плотность заливки оставалась постоянной, равной 20 лин/мм. Указанная плотность является геометрически оптимальной для выбранного размера элемента матрицы. Она была рассчитана для кода DataMatrix размером 12x12 мм с количеством модулей 22x22 (по стандарту системы маркировки «Честный знак») [58]. Соответственно эксперимент рассчитан на практическое применение: каждый элемент матриц маркировки представляет собой один модуль реального кода DataMatrix [65].

### **2.3.1.3 Оборудование для анализа качества маркировки лазерной пленки**

Оценка штрих-кодов, сформированных в материалах пленок по принципу DPM, проводилась сканером LVS-9585. Это портативный ручной верификатор, разработанный для автономной проверки кодов на соответствие стандартам ИСО/МЭК 15415/15416. Верификатор представляет собой систему на основе 5.0-мегапиксельной камеры, которая распознает линейные (1D) и двумерные (2D) коды шириной до 3 дюймов (76 мм) и высотой до 2 дюймов (51 мм). Верификатор равномерно подсвечивает штрих-код автономной подсветкой с постоянной освещенностью, фотографирует штрих-код строго в фокусе камеры и программно рассчитывает параметры контраста и модуляции кода. Модуляция в данном случае – однородность и геометрическая ровность светлых и темных модулей по всему коду [65, 97].

Управляющая программа верификатора автоматически выдает увеличенную фотографию кода и выходные расчётные данные с указанием полученных параметров в единицах измерения и соответствующих параметрам классов. Класс присваивается целым баллом каждому параметру от 0.0, до 4.0, где 4.0 – наивысший балл. Оценка кода присваивается по наименьшему полученному параметру класса латиницей от F до A, где – A наивысшая оценка. То есть, если основные показатели класса 4.0, но хотя бы один параметр соответствует 3.0, то присваивается общая оценка B (3.0) [65].

При исследовании полученных штрих-кодов с использованием верификатора всем штрих-кодам были присвоены параметры. Основные параметры имели равные значения: размер модуля 21,5 мил ( $\approx 0.546$  мм), нет

повреждений и коррекций, модуляция 4.0 класса, запас отражения материала 4.0 класса. По отличающимся параметрам верификатором была проведена сравнительная оценка [65].

Наблюдение и визуальная оценка результатов осуществлялись на инспекционном микроскопе ADF C150 (увеличение до 100x) и стереоскопическом микроскопе МСП-1 (увеличение до 80x) [48, 65].

### **2.3.2 Исследование температурного влияния на разработанный композитный пленочный материал**

#### **2.3.2.1 Оборудование и материалы для испытания лазерной пленки на температурную стойкость**

Испытания на устойчивость к воздействию температуры проводились в соответствии с ГОСТ 30630.2.1-2013 [20]. Для проведения испытания композитного пленочного материала марок ЛП1 и ЛП2 на воздействие верхнего значения температуры были изготовлены по три образца из 48 типов пленок ЛП1 и ЛП2 (табл. 2.1). Каждый образец представлял собой пластину из нержавеющей стали 08X18H10T толщиной 0,5 мм, на которую была наклеена этикетка, изготовленная из композитного пленочного материала ЛП1 и ЛП2. Пленка ЛП1 приклеивалась за счет собственного слоя клея PSA. Пленка ЛП2 приклеивалась с использованием жаростойкого клея марки Geb Collafeu. Каждая этикетка была вырезана и отмаркирована лазером, имитируя реальную информационную табличку с двуматричным штрих-кодом. Стальные пластины имитировали изделия, подвергающиеся внешнему нагреву.

Для образцов с этикетками из пленки ЛП1 испытание включало нагрев до 100, 150, 200, 250 и 300 °С. Выдержка на исследуемой температуре проводилась в течение 1 часа. Результаты сравнивались с подготовленными образцами для пленок tesa 6930, НПМ012, 3М 7848. Также проводилось испытание ЛП1 на пониженной температуре -55 °С в сосуде Дьюара с индикатором температуры. Выдержка на -55 °С в течение 1 часа.

Для образцов с этикетками из пленки ЛП2 испытание включало нагрев до 300, 400, 500, 600 и 700 °С. Выдержка на исследуемой температуре проводилась в течение 1 часа. Результаты оценивались по критерию «да» и «нет» в ответ на соответствие материала заявленной характеристике: стойкость стеклоткани, высокая контрастность маркировки, прочность покрытия. «Да» соответствует: стеклоткань сохранилась, контрастность без изменения, покрытие пленки сохраняет маркировку при механическом воздействии.

Для проведения испытания композитного пленочного материала марки ЛП3 на воздействие верхнего значения температуры были изготовлены по три образца из 36 типа пленок ЛП3 (табл. 2.2). Каждый образец представлял собой пластину из нержавеющей стали 10X18Н9 толщиной 10 мм, на которую была механически закреплена этикетка, изготовленная из композитного пленочного материала ЛП3 [64]. Каждая этикетка была вырезана и отмаркирована лазером, имитируя реальную информационную табличку с двуматричным штрих-кодом. Стальные пластины имитировали изделия металлургического горячего полуфабриката.

Для образцов с этикетками из пленки ЛП3 испытание включало нагрев до 700, 800, 900, 1000 и 1100 °С. Выдержка на исследуемой температуре проводилась в течение 1 часа. Результаты оценивались по критерию «да» и «нет» в ответ на соответствие материала заявленной характеристике: стойкость стеклоткани, высокая контрастность маркировки, прочность покрытия. «Да»: стеклоткань сохранилась, контрастность без изменения, покрытие пленки сохраняет маркировку при механическом воздействии.

Испытания проводили в лабораторной муфельной электропечи SNOL 8,2/1100 с литой камерой из термоволокна, предназначенной для нагрева различных материалов до температуры 1100 °С в воздушной среде. Испытания включали в себя нагрев с последующим медленным охлаждением в печи. В муфельной печи установлена система вытяжки, нагревательные элементы закрыты. Печь обеспечивает равномерный нагрев материала с четырех сторон.

### 2.3.2.2 Оборудование и материалы для испытания лазерной пленки на тепловой удар

Испытания включали в себя нагрев с последующим ускоренным охлаждением на воздухе. Для данного эксперимента применялся огнеупорный клей марки Geb Collafeu. Его состав базируется на щелочных силикатах с добавкой жаропрочных модификаторов [51]. Клей выдерживает температуру до 1100 °С. Время сушки: 48 часов при 20 °С, (до 100 °С время сокращается до 4 часов).

В качестве имитации изделия использовались металлические пластины с габаритами: 50x50 мм, толщина 1 мм. Материал пластин – сплавы: алюминий Д16, латунь Л63, сталь 08Х18Н10Т. Выбор сплавов обусловлен их широким применением в промышленности, в том числе для работы при высоких температурах.

Первоначально на пленке маркируется штрих-код: QR-код со словом «тест» и цифробуквенный шифр, например, «300АЛ», где 300 – температура нагрева пластины с пленкой, а АЛ – шифр материала пластины: алюминий. Размер одного штрих-код 10x10 мм. На данном лазере также произведена вырезка образца пленки размером 20x20 мм (рис. 2.4).



Рисунок 2.4 – Образец с лазерной маркировкой QR-кода

Поверхность металлических пластин различается по степени шероховатости, имеет царапины и загрязнения. Для чистоты эксперимента поверхность пластин очищалась на лазерной установке с получением идентичных структурированных микрорельефов. На рисунке 2.5 приведена структура поверхности до и после лазерной обработки. Рельеф, полученный после лазерной очистки поверхности обладает более высокой адгезионной способностью, чем поверхность после полировки или шлифовки.





Рисунок 2.5 – Поверхность металлических пластин: а – до лазерной обработки, б – после лазерной обработки. Сверху вниз: Д16, Л63, 08Х18Н10Т. х10

После склеивания сушка выполнялась в течение 2 суток при комнатной температуре. Примеры образцов до температурного воздействия показаны на рисунке 2.6.

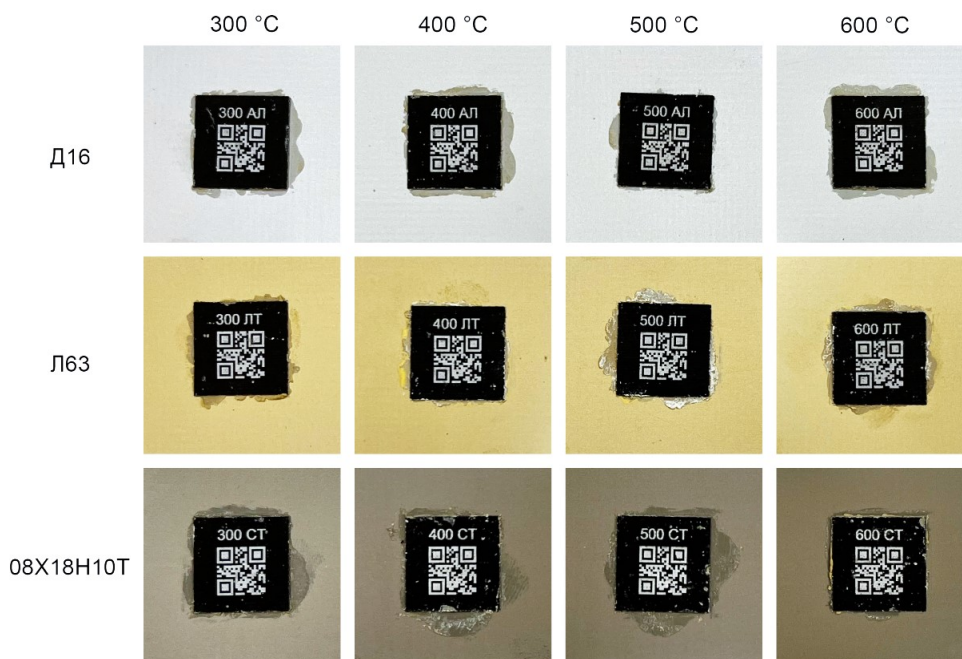


Рисунок 2.6 – Образцы металлических пластин с этикеткой ЛП2, содержащей маркировку, до воздействия температуры

Нагрев пластин с пленкой проводили в муфельной печи при температурах от 300 до 600 °С с шагом 100. Образцы помещались в предварительно разогретую до необходимой температуры печь. Выдержка проводилась в течение 10 мин. После нагрева и выдержки образцы вынимались из печи и размещались на керамической поверхности с низкой теплопроводностью.

## **2.4 Проведение дополнительных исследований характеристик композитного пленочного материала опытных пленок**

### **2.4.1 Изучение спектра поглощения лазерочувствительного слоя**

При выборе лазерочувствительного покрытия в первую очередь необходимо было убедиться, что используемые материалы обладают высоким коэффициентом поглощения к длине волны 1,06 мкм, соответствующей наиболее распространенным в маркировке лазерных систем – волоконных лазеров. Для этого проверяли уровень ABS (absorption) в спектре поглощения длины волны методом спектроскопии. Этот метод используется для измерения поглощения излучения при прохождении через образец в зависимости от частоты или длины волны. Он позволяет проводить измерения по всему электромагнитному спектру и применяется для определения концентрации веществ в растворах, а также для изучения молекулярной и атомной физики, астрономической спектроскопии и дистанционного зондирования.

Стоит отметить, что спектрофотометр UNICO-2800 считается наиболее экономичной разработкой однолучевых приборов из всех имеющихся у UNICO 280X, т.к. прибор предусмотрен для работы в спектральном диапазоне от 190 до 1100 нм [28].

В процессе спектроскопии луч света от источника излучения в приборе фокусируется на входной щели монохроматора, где коллимирующее зеркало направляет пучок света на решётку. Затем решётка рассеивает пучок света, создавая спектр. Часть полученного спектра с помощью коллимирующего зеркала фокусируется на выходной щели монохроматора. Затем пучок света направляется в отделение для проб через один из фильтров, предназначенных для устранения

нежелательного излучения второго порядка, исходящего от дифракционной решётки. Когда пучок света покидает отделение для проб, он попадает на кремниевый фотодиод детектора, где преобразуется в электрический импульс, отображаемый на цифровом жидкокристаллическом дисплее [25].

#### **2.4.2 Изучение состава по методу термогравиметрического и рентгенофлуоресцентного анализа**

Основной материал пленок представляет собой полимер с внедренными модификаторами. Состав модификаторов производителями не разглашается. Но благодаря термогравиметрическому (ТГ) и рентгенофлуоресцентному (РФУ) анализу, выполненному в научно-образовательном «Центре коллективного пользования» Санкт-Петербургского горного университета, выявлены общие для всех материалов элементы наполнения [65]. Сравнение ТГА проводится для пленок ЛП2 и Tesa 6930.

Термогравиметрия (ТГ) – метод исследования, который отслеживает изменение массы образца в зависимости от температуры. Используя эту зависимость, можно оценить стабильность и состав исследуемого вещества на различных этапах процесса, а также состав остатка. Для успешного применения метода необходимо, чтобы образец выделял летучие вещества в результате различных физических или химических процессов. В устройствах для термогравиметрии используются термовесы, которые непрерывно измеряют массу образца в процессе его нагревания.

Данный аналитический метод основан на наблюдении изменения массы исследуемого образца при изменении его температуры. Результатом анализа являются ТГ-кривые, отражающие зависимость массы образца (или изменения массы) от температуры либо времени. Для правильной интерпретации результатов ТГ-анализа необходимо анализировать полученные ТГ-кривые. Например, изучая производную от ТГ-сигнала (скорость изменения массы), выраженную в виде кривой ДТГ, можно определить момент времени или температуру, когда изменение массы происходит наиболее интенсивно. Метод ТГ-анализа широко

используется в исследовательской деятельности для определения температуры деградации полимеров.

В исследовании применялся термоанализатор SDT Q-600, представляющий собой совмещенный ТГА/ДТА/ДСК анализатор, который позволяет одновременно использовать три метода термического анализа – термогравиметрию, дифференциальный термический анализ и дифференциальную сканирующую калориметрию (таблица 2.8) [61].

Таблица 2.8 – Технические характеристики термоанализатора SDT Q-600 [57]

Параметры	Показатели
Диапазон температур	до 1500 °С
Скорость нагрева до 1000 °С	от 0.1 до 100 °С/мин
Скорость нагрева до 1500 °С	от 0.1 до 25 °С/мин
Чувствительность ДТА	0.001 °С
Чувствительность весов	0.1 мкг

Рентгенофлуоресцентный анализ (РФА), физический метод определения элементного состава вещества по вторичным (флуоресцентным) рентгеновским спектрам; вариант рентгеновского спектрального анализа. Качественный РФА выполняют на основе исследования положения линий характеристического излучения в спектре изучаемого образца, количественный РФА осуществляют с учётом интенсивностей излучения этих линий [74].

РФА анализ проводили на сканирующем рентгенофлуоресцентном спектрометре XRF-1800. Диапазон определяемых элементов в базовой комплектации: от кислорода до урана. Облучение образца сверху, образец вращается со скоростью 60 об/мин. Система ввода образца без динамических нагрузок. Размер образца 50 мм в диаметре. Воздушная атмосфера анализа [13].

Выходные данные анализов ТГА и РФУ формируются в электронно-цифровом формате посредством компьютера.

#### **2.4.3 Методика и оборудование исследования разработанного композитного материала на химическую стойкость**

Оценка химической стойкости изучаемых плёночных материалов проводилась в наиболее используемых средах (табл. 2.9) с фиксацией результата

состояния внешнего слоя с маркировкой через 1, 2, 4, 8, 16, 24, 48, 96, 168 часов, в соответствии с ГОСТ 12020-2018 «Методы определения стойкости к действию химических сред». Перед исследованием были подготовлены специальные образцы. Из ЛП1 на лазере были предварительно вырезаны этикетки размером 20x20 мм и наклеены на обработанную пластину из стали 08X18H10T. Все этикетки были промаркированы путем нанесения обозначения названия марки плёнки. Для большей достоверности испытание проводилось на трёх образцах каждой марки пленки в одном сосуде с реактивом. Обращалось внимание на видимые изменения общего внешнего вида и на контрастность нанесенного кода после нахождения в среде.

Таблица 2.9 – Химический состав изучаемых агрессивных сред

Название раствора	Химический состав
Азотная кислота	HNO <sub>3</sub> , 5%
Серная кислота	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 5%
Гидроксид натрия	NaOH, 5%
Масло и-20	мазут, S <1%
Бензин нефрас-с2-80/120	Фракция деароматизованного бензина
Керосин	Смесь жидких углеводородов
Растворитель «646»	Этанол 15%; бутанол 10%;толуол 50%; ацетон 10% и др.
Ацетон	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O, 100%
Спирт изопропиловый	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O, 95%
Вода водопроводная	H <sub>2</sub> O (с примесями)
Вода дистиллированная	H <sub>2</sub> O

#### 2.4.4 Методика и оборудование сравнительного исследования разработанного композитного материала на адгезионную прочность

Испытания проводились только для пленки ЛП1 так как лишь она в своей композиции имеет клеевой слой PSA. Исследования на адгезионную прочность выполнялись в соответствии с ГОСТ 32299-2013 «Определение адгезии методом отрыва». Применяемое оборудование: гидравлический адгезиметр покрытий отрывного типа ELCOMETER 108 (рисунок 2.7). Принцип действия адгезиметров основан на методе измерения уровня давления, требуемого для отрыва участка материала от подложки. К измеряемому покрытию при помощи клея прикрепляется тестовый элемент из комплекта поставки. В отверстие в центре тестового элемента помещается шток прибора, а тестовый элемент-грибок

зжимается быстроразъемной соединительной муфтой. Контактная поверхность грибка диаметром 20 мм со сквозным отверстием диаметром 2 мм. При вращении рукоятки регулировки по часовой стрелке шток под давлением упирается в основание для отделения материала от подложки. Одновременно с вращением ручки регулировки на цифровом манометре показывается уровень давления. Когда уровень давления превышает степень адгезии покрытия, исследуемый материал отделяется от основания подложки. Во время проведения испытаний регистрируется максимальное гидравлическое давление, которое является эквивалентом степени адгезии. Используется цифровой манометр, в нем применяется встроенное программное обеспечение, которое позволяет отображать на дисплее манометра результаты измерений в МПа.



Рисунок 2.7 – Гидравлический адгезиметр отрывного типа ELCOMETER 108

Образцы ЛП1 подготавливались следующим образом. На пластины из стали 10X18Н9 наклеивались округлые этикетки из ЛП1, вырезанные лазером, диаметром 20 мм со сквозным отверстием диаметром 2 мм. Время выдержки наклеенных этикеток 24 часа для полного обеспечения адгезии с подложкой из стали. Отверстие выполнено для штока адгезиметра, отделяющего грибок от поверхности пластины. При этом на каждый из образцов цианоакрилатным клеем наклевались по шесть грибков. Затем, после выдержки в течение 2 часов отверждения клея с помощью разрывной машины определялось усилие отрыва грибков.

## 2.5 Выводы по главе 2

Во второй главе обозначены используемые материалы, оборудование и методы исследования. Определены составные компоненты и обоснованы создаваемые композитные структуры лазерочувствительных температуростойких пленочных материалов. Описана технология изготовления трех марок висотемпературостойких лазерочувствительных композитных пленочных материалов группы ЛП. ЛП1 – самоклеящийся композитный пленочный материал с температуростойкостью до 300 °С для маркировки машиностроительной продукции, подвергающейся нагреву до 300 °С. ЛП2 – композитный пленочный материал с температуростойкостью до 600 °С для маркировки продукции, подвергающейся нагреву до 600 °С. ЛП3 – композитный пленочный материал с температуростойкостью до 1100 °С для маркировки металлургической продукции, подвергающейся нагреву до 1100 °С.

В качестве несущего слоя выбраны различные марки кремнийсодержащих стеклотканей, пропитанных температуростойкими белыми эмалями из полиорганосилоксана. Лицевой лазерочувствительный слой представляет собой черные эмали полиорганосилоксана. Для определения наилучшего варианта композиции слоев пленочного материала были изготовлены образцы с различными вариантами нанесенной эмали на несущий и лицевой слой пленки.

Опытные образцы изготовлены с учетом технологии формирования контрастной маркировки и в первую очередь подвергнутся исследованию на лазерочувствительность и температуростойкость. Данные исследования подтвердят наилучший состав и вариант композиции слоев пленочного материала. Испытания пройдут в сравнении с существующими аналогами композитного пленочного материала.

Далее образцы с определенным наилучшим составом и вариантом композиции подвергнутся дополнительным исследованиям характеристик композитного пленочного материала таких, как спектр поглощения излучения, термогравиметрический и рентгенофлуоресцентный анализы, химическая стойкость и адгезионная прочность.

## ГЛАВА 3 ИССЛЕДОВАНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ЛАЗЕРНОЙ ОБРАБОТКИ, ОБОСНОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ФОРМИРОВАНИЯ КОНТРАСТНОЙ МАРКИРОВКИ НА КОМПОЗИТНОМ ПЛЕНОЧНОМ МАТЕРИАЛЕ

### 3.1 Определение режимов лазерной обработки пленочных материалов

Все изучаемые лазерные пленки 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 (рис. 3.1) [65].

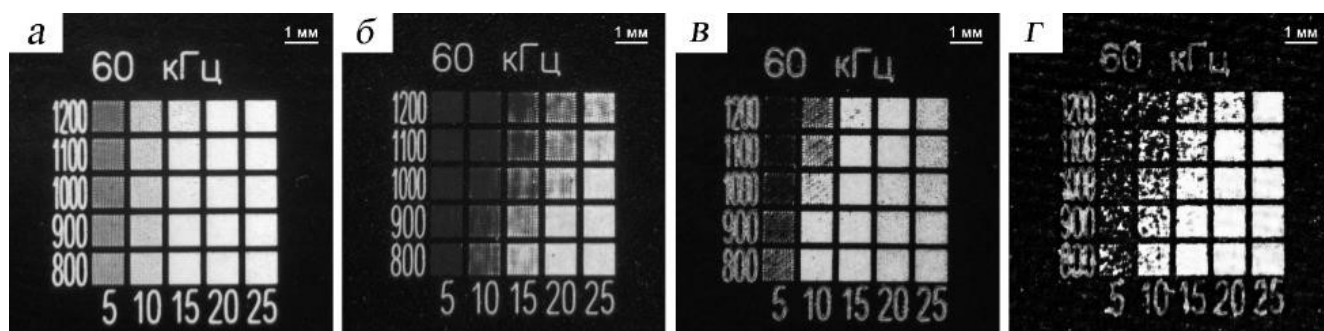


Рисунок 3.1 – Матрицы режимов, нанесенные на разные пленки лазером: а – 3М 7848; б – tesa 6930, в – НПМ012; г – ЛП

Нанесенные на разные пленки матрицы демонстрируют параметры режимов удовлетворительной и неудовлетворительной маркировки. Удовлетворительная маркировка – полное испарение верхнего черного слоя материала и выявление белого ровного слоя без дефектов. К неудовлетворительной маркировке относятся два случая: когда материал черного слоя еще не полностью испарен и когда начинает испаряться или темнеть слой белого материала. Исходя из полученных маркировок, выявлены удовлетворительные параметры с чистым белым оттенком. Их параметры записаны в таблице 3.1 [65].

Таблица 3.1 – Параметры мощности и скорости, соответствующие качественной обработке пленок на ТурбоМаркере-30А4, при  $\tau$  100 нс,  $f$  60 кГц, заливка плотностью 20 лин/мм, перпендикулярно в 2 прохода

3М 7848		tesa 6930		НПМ012		ЛП	
P, %	V, мм/с	P, %	V, мм/с	P, %	V, мм/с	P, %	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



## Продолжение таблицы 3.1

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

### 3.2 Верификация лазерной маркировки штрих-кода на пленочных материалах

Далее для оценки способности записывать в материале качественный штрих-код, на пленки были нанесены штрих-коды на выявленных удовлетворительных режимах из таблицы 3.1 [65].

Из всех записанных на материалах штрих-кодов верификатором были выявлены наиболее качественные маркировки для каждой пленки (рисунок 3.2). Штрих-коды получили расчетную классификацию по параметрам оценки. Параметры, имеющие различия, для наилучших штрих-кодов в группе материала представлены в таблице 3.2 [65].

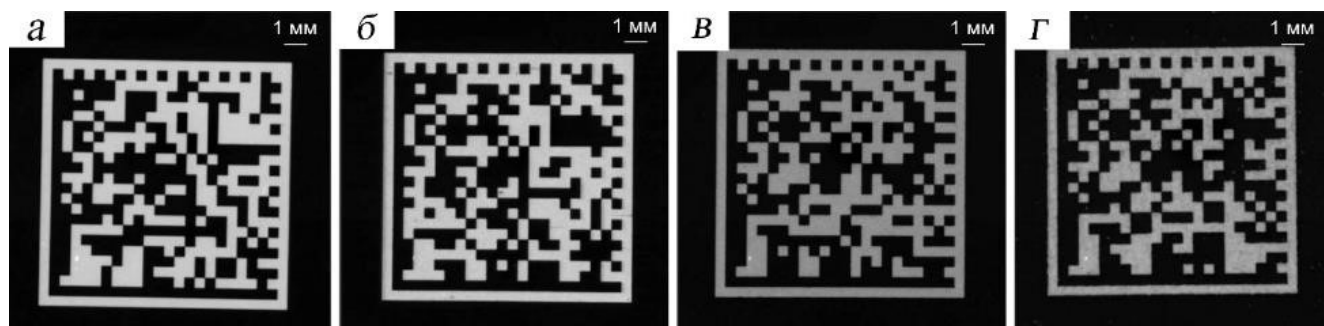


Рисунок 3.2 – Коды DataMatrix, нанесенные лазером на пленки: а – 3М 7848; б – tesa 6930, в – НПМ012; г – ЛП. Фотографии выполнены и обработаны автоматически верификатором LVS-9585. Размер кода 12x12 мм

Таблица 3.2 – Результат оценки сканирования двумерных кодов и отличительных параметров по ИСО/МЭК 15415/15416. Расчет произведен автоматически программным обеспечением Microscan LVS-9585

Параметр	3М 7848	tesa 6930	НПМ012	ЛП
Расшифрованный текст	TurboMarker-30A4 3М	TurboMarker-30A4 TESA	TurboMarker-30A4 NP	TurboMarker-30A4 LP
Контраст, % (класс)	82,0 (4,0)	76,0 (4,0)	56,0 (3,0)	71,0 (4,0)

## Продолжение таблицы 3.2

Параметр	3М 7848	tesa 6930	НПМ012	ЛП
Осевая неравномерность, % (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

По результатам оценки штрих-кодов, наивысший класс «А» получили пленки 3М 7848, tesa 6930 и ЛП. Пленка НПМ012 оценена на класс ниже: «В». Ее ключевым показателем, не удовлетворившим наивысший класс, является контрастность. Контрастность определялась за счет измерения отражаемого света от материала. Роль сыграла не только способность окрашенных полимеров поглощать и отражать свет, но и микрорельеф поверхности. Отражение света от полимерного материала зависит от шероховатости поверхности, что верно и для других непрозрачных материалов. Поверхность полученных маркировок можно наблюдать на рисунке 3.3. Видно, что белая поверхность пленок ЛП и НПМ012 после маркировки имеет неровный микрорельеф [65].

Предполагается, что такой шероховатый микрорельеф с эффектом хлопьев мог возникнуть из-за деструкции частично кристаллизованных полимеров. Свет попадает на шероховатую поверхность и рассеивается в разные направления. В этом случае отраженный свет не сфокусирован в точке считывающего устройства, а формирует более широкий угол отражения. Поверхность кажется менее гладкой и более матовой. Если же поверхность полимерного материала более ровная и гладкая, то отраженный свет лучше сфокусирован, что приводит к более яркому и блестящему эффекту, как в случае с пленками 3М 7848 и tesa 6930. Высокая степень яркости при отражении света белого цвета и низкая при отражении света черного цвета дают высокий контраст [65].

Визуально сравнивая белую поверхность пленок ЛП и НПМ012 по шероховатости, создается впечатление, что контрастность ЛП должна быть ниже. Но основной материал поли(о-гидроксиамид) пленки НПМ012 обладает высоким светопоглощением. Предполагается, что в нем низкое содержание белого

светоотражающего пигмента, и он поглощает больше световой энергии. Уровень отражения света черного слоя от других пленок не отличается. За счет низкого светоотражения белого слоя НПМ012 общий контраст снижается [65].

Кремнийорганическое связующее с пигментом белого красителя в пленке ЛП обладает высокой светоотражающей способностью, что компенсирует эффект рассеивания света шероховатой поверхностью. Материалы пленок 3М 7848 и tesa 6930 имеют высокую светоотражающую способность и гладкую ровную поверхность, относительно пленок НПМ012 и ЛП. Но на поверхности полиуретана пленки tesa 6930 после лазерной обработки наблюдаются поры (средний размер 15 мкм). Предполагается, что из-за этого tesa 6930 уступает 3М по контрасту [65].

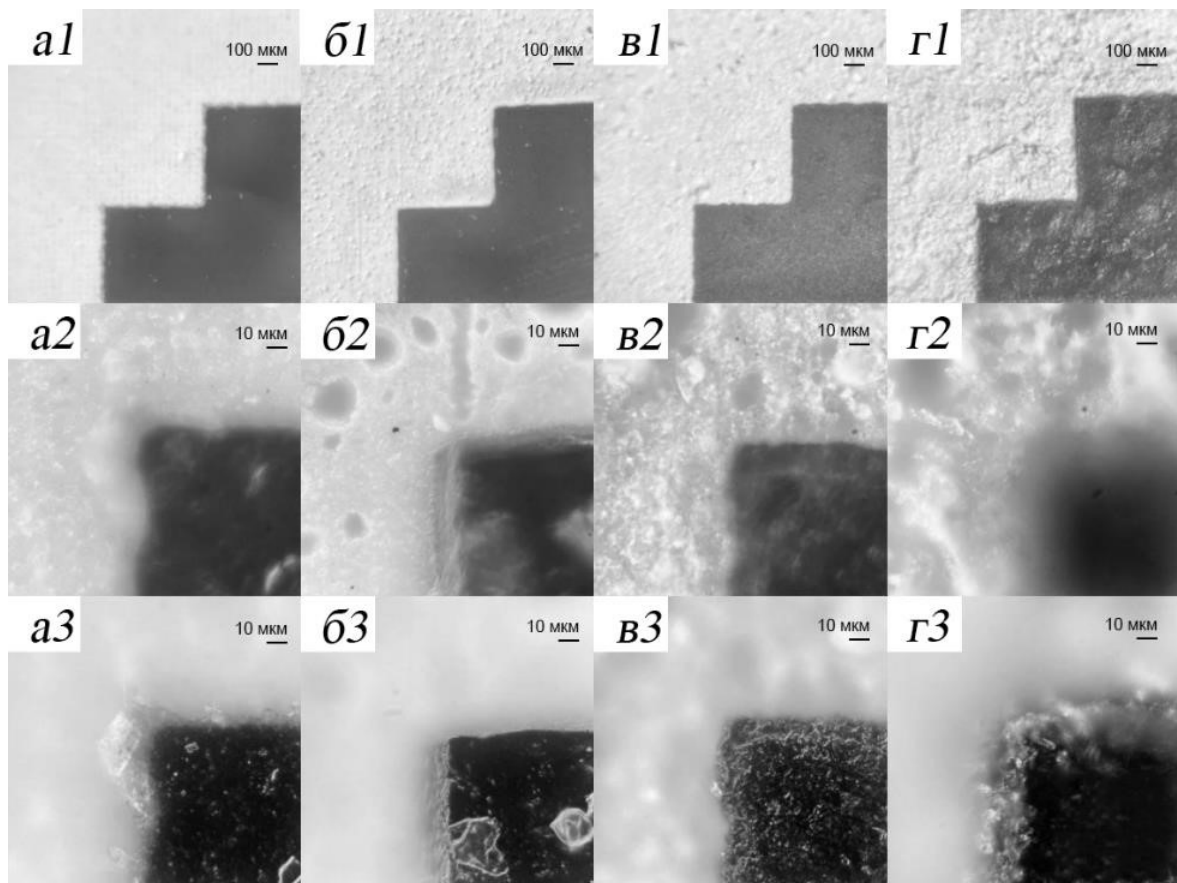


Рисунок 3.3 – Фото поверхности пленок после лазерной маркировки. Фрагменты модулей 2D-кода на пленках: а – 3М 7848; б – tesa 6930, в – НПМ012; г – ЛП; 1 – увеличение x100; 2 – увеличение x1000 фокус на белой поверхности, 3 – фокус на черной поверхности

Из теста матрицы режимов (табл. 3.1) наблюдается, что пленки 3М 7848 и ЛП дают широкий охват параметров для возможной обработки лазером, количество их

удовлетворительных маркировок выше, чем у НПМ012 и tesa 6930. Пленка tesa 6930 нуждается в более мощных режимах. Пленка НПМ012 в данном тесте показала, как участки, на которых не хватило мощности, так и участки, на которых вложенная мощность испарила материал белого слоя, образовав рыхлую поглощающую свет структуру поверхности. Необходимо отметить, что толщина черного слоя 3М 7848 и НПМ012 одинаково равна 0,01 мм. Но по наблюдению результатов теста материал пленки НПМ012 является более лазерочувствительным к длине волны 1,064 мкм. С одной стороны, это является преимуществом: обрабатывать пленку можно даже на менее мощном лазере, чем 30 Вт. Но с другой стороны, охват вариаций технологических режимов ниже: подбирать режим обработки необходимо деликатно, чтобы не пережечь материал [65].

Полимерные лазерные пленки 3М 7848 и tesa 6930, состоящие из полиакрилата и полиуретана соответственно, способны обеспечивать качественную маркировку с наивысшей оценкой «А» по стандартам ИСО/МЭК 15415/15416. Этому способствуют высокий контраст материалов, достигающийся оптической способностью оптимального сочетания отражения и поглощения света, а также гладкой поверхностью после лазерной обработки [65].

Полимерная пленка НПМ012, основой которой является модифицированный поли(о-гидроксиамид) после маркировки имеет неровный микрорельеф поверхности. Предполагается, что такой шероховатый микрорельеф с эффектом хлопьев мог возникнуть из-за деструкции частично кристаллизованных полимеров. Свет попадает на шероховатую поверхность и рассеивается в разные направления. В этом случае отраженный свет не сфокусирован в точке считывающего устройства, а формирует более широкий угол отражения. Предполагается, что в этой пленке низкое содержание белого светоотражающего пигмента, и он поглощает больше световой энергии. Уровень отражения света черного слоя от других пленок не отличается. Но за счет низкого светоотражения белого слоя НПМ012 общий контраст снижается. Пленка НПМ012 оценена на класс ниже, по сравнению с остальными изучаемыми пленочными материалами: ее 2D-кодам

присвоен класс «В». Ключевым показателем НПМ012, не удовлетворившим наивысший класс, является невысокая контрастность [65].

Кремнийорганическая пленка ЛП также имеет после маркировки неровный микрорельеф поверхности, как и пленка НПМ012, но благодаря тому, что кремнийорганическое связующее с пигментом белого красителя в пленке ЛП обладает высокой светоотражающей способностью, это компенсирует эффект рассеивания света ее шероховатой поверхностью. В результате пленка ЛП обеспечивает нанесение 2D-кодов с наивысшим классом «А» [65].

### **3.3 Сравнение лазерочувствительности разработанного композитного пленочного материала и существующего аналога**

Лазерочувствительность пленки ЛП2 оценивалось в сравнении с пленкой tesa 6930. Исследование плёнки tesa 6930 после лазерной обработки показало наличие наибольшего количества удовлетворительных результатов в виде качественного контрастного изображения кода на частотах 40 и 70 кГц (рисунок 3.4). Чем выше частота в режиме обработки, тем больше реализуется эффект плавления в материале [3]. Плавление является неудовлетворительным результатом при лазерной маркировке. Под удовлетворительными результатами понимаются светлые ровные элементы матриц без пережогов и каких-либо неоднородностей [88]. Неудовлетворительные результаты характеризуются потемнением плёнки и оплавленными границами маркировки материала (при низких значениях скорости и больших мощностях). Тест показал, что неоднородность плёнки tesa 6930 отсутствует, что способствует её равномерной маркировке [64].

Исследование композитной пленки ЛП2 показало наличие наибольшего количества удовлетворительных результатов не только на частотах 40 и 70 кГц, но и на остальных режимах с высокой частотой (рисунок 3.5). Было выявлено, что показатель поглощения излучения материалом пленки ЛП2 выше, чем у акриловой пленки tesa 6930. В процессе изучения были определены режимы, при которых данный пленочный материал испаряется, образуя сквозное отверстие, что позволяет пленку ЛП2 (и также пленку ЛП1 и ЛП3) резать лазером. Это дает

возможность, после процесса маркировки, производить сразу же вырезку нужных по размеру этикеток [64].

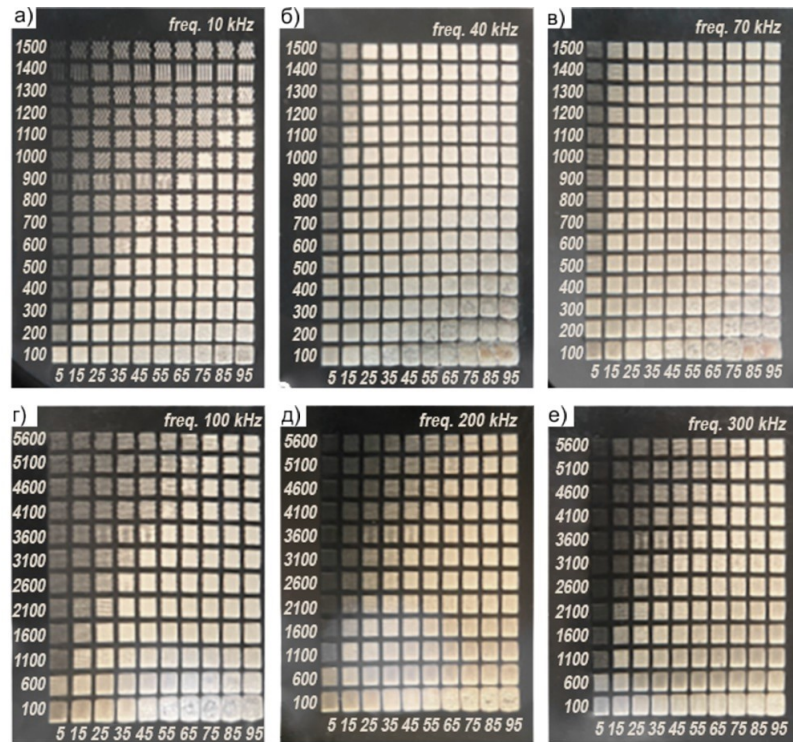


Рисунок 3.4 – Матрицы режимов, нанесённые на tesa 6930: а – на частоте 10 кГц; б – 40 кГц; в – 70 кГц; г – 100 кГц; д – 200 кГц; е – 300 кГц, 40х

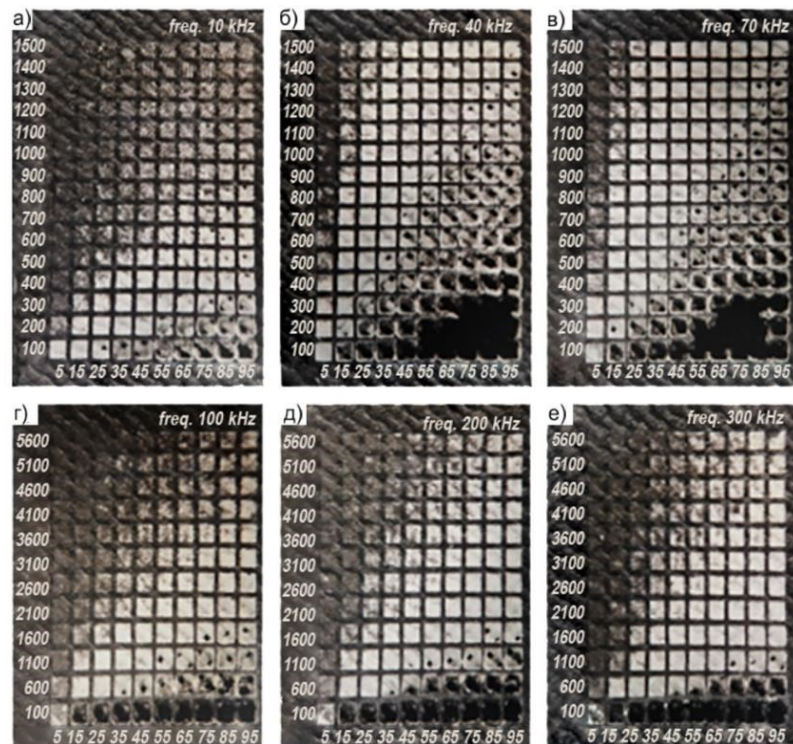


Рисунок 3.5 – Матрицы режимов, нанесённые на ЛП2: а – на частоте 10 кГц; б – 40 кГц; в – 70 кГц; г – 100 кГц; д – 200 кГц; е – 300 кГц. 40х



На рисунке 3.6 представлены все выявленные в ходе исследования удовлетворительные режимы для маркировки обеих плёнок. На их основе можно заключить, что удовлетворительных результатов для ЛП2 найдено гораздо больше, причём, на всех значениях частоты [64].

При сравнении найденных удовлетворительных режимов обеих плёнок, можно сказать, что преимуществом пленки ЛП является значительная простота в выборе режимов лазерного воздействия и принципиальная возможность обработки ее резанием для получения заготовок полимерных этикеток [64].

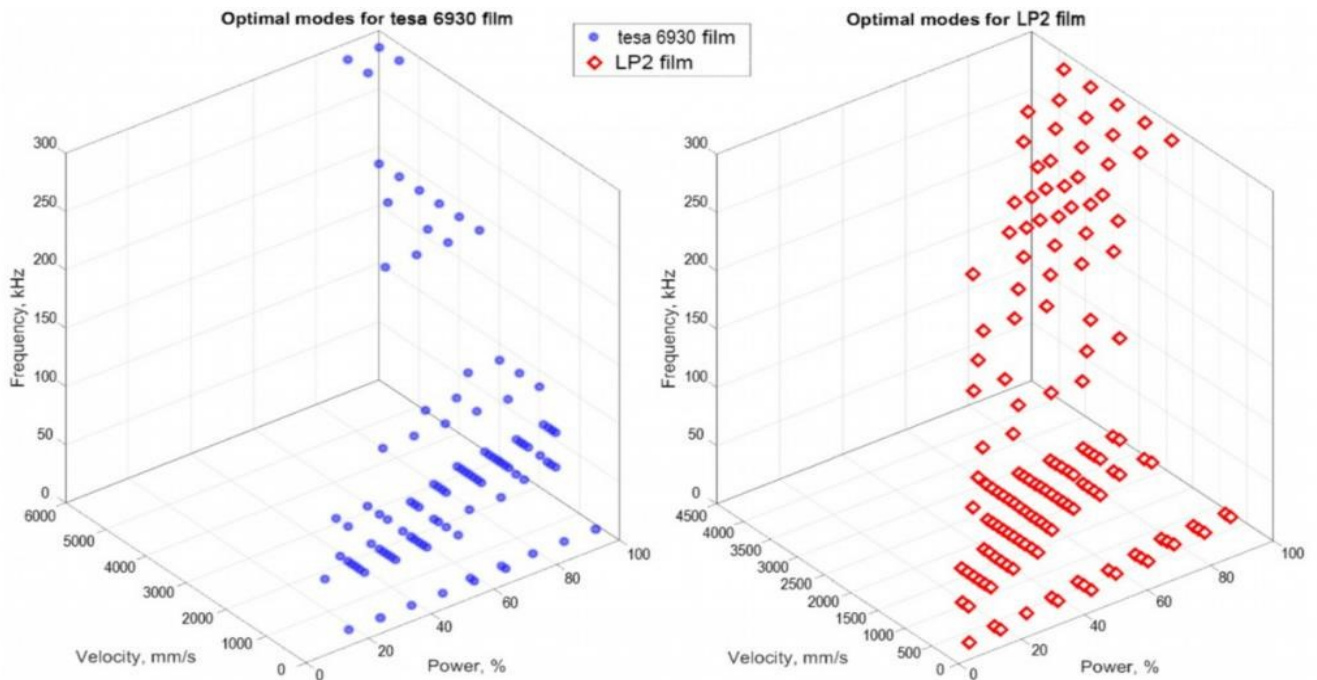


Рисунок 3.6 – Удовлетворительные режимы маркировки исследуемых плёнок

Проведенный анализ удовлетворительных режимов маркировки исследуемых плёнок показал, что большинство общих удовлетворяющих режимов соответствует частоте 40 кГц (табл. 3.3), это объясняется тем, что для используемого излучателя (средняя мощность 20 Вт, энергия импульса 1 мДж, длительность импульса 100 нс) оптимальная частота 40 кГц. На частоте 10 кГц был выявлен только один общий режим, в то время как на частоте 300 кГц таковых не оказалось вовсе. Режимов на частотах 100 и 200 кГц примерно одинаковое количество, для них характерны гораздо более высокие значения скоростей, чем для остальных частот. На частоте 200 кГц удовлетворительные результаты достигаются только при высоких мощностях (начиная с 75% от предельной), также

на указанной частоте достигается наименьшее время маркировки плёнок. В таблице 3.3 приведены общие оптимальные режимы маркировки пленок ЛП и tesa 6930 на установке ТурбоМаркер-B20 [64].

Таблица 3.3 – Общие оптимальные режимы маркировки пленок ЛП и tesa 6930 на установке ТурбоМаркер-B20 с объективом 130x130 мм

<b>Параметр, ед. изм.</b>	<b>Значение</b>			
Частота, кГц	40			
Плотность, лин/мм	20			
Скорость, мм/с	1400-1500	1100-1300	800-1000	500-700
Мощность, %	45-65	35-55	25-45	15-25

Все три новые марки ЛП1, ЛП2 и ЛП3 обладают высокой лазерочувствительностью, что обеспечивает возможность формирования на их поверхности качественных контрастных изображений в процессе лазерной маркировки машиностроительных и металлургических изделий и полуфабрикатов из черных сплавов [64].

Лазерные пленки серии ЛП обладают более широким спектром технологических параметров лазерной маркировки, по сравнению с применяемой в настоящее время импортной пленкой tesa 6930. Это является важным преимуществом пленок ЛП, так как обеспечивает большие возможности в выборе режимов лазерного воздействия на их поверхностный слой и принципиальную возможность обработки резанием для получения готовых этикеток [64].

### **3.4 Выводы по главе 3**

В третьей главе представлены результаты лазерной обработки, обоснование технологии формирования контрастной маркировки на композитном пленочном материале. Определены оптимальные режимы контрастной лазерной маркировки разработанного композитного пленочного материала на волоконном лазере, отмечена способность резания.

Результаты испытаний, описанные в третьей главе, защищают первое выносимое на защиту научное положение и подтверждает, что использование ранее не применяемой структуры композита, состоящей из кремнийсодержащей неорганической матрицы, представляющей собой несущий слой, сверху которого



нанесены два слоя кремнийорганического эмалевого покрытия – контрастный белый и лицевой черный слой, обеспечивает высокую лазерочувствительность разрабатываемых композитных пленочных материалов для лазерной маркировки металлопродукции с использованием штрих-кодов.

В главе также представлена в сравнении с существующими аналогами оценка пленочного материала по способности формировать качественный штрих-код, обеспечивающий наивысший класс по международному стандарту. Доказано значительное преимущество пленок серии ЛП, позволяющее гибко настраивать режимы лазерного воздействия на их поверхностный слой.

## ГЛАВА 4 ИССЛЕДОВАНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ОБРАБОТКИ, ОБОСНОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ФОРМИРОВАНИЯ КОМПОЗИТНОГО МАТЕРИАЛА

### 4.1 Испытания лазерной пленки на температурную стойкость

#### 4.1.1 Испытание ЛП1 на температурную стойкость

Важной частью проводимого исследования являлось определение температуростойкости изучаемых лазерных пленок. Первоначально было проведено сравнительное изучение поведения при нагреве до 300 °С с выдержкой в течение 1 часа лазерных пленок: tesa 6930, 3М 7848, НПМ012 и ЛП1 [64]. Результаты исследования пленок после нагрева в печи и охлаждения на воздухе показаны на рисунке 4.1.

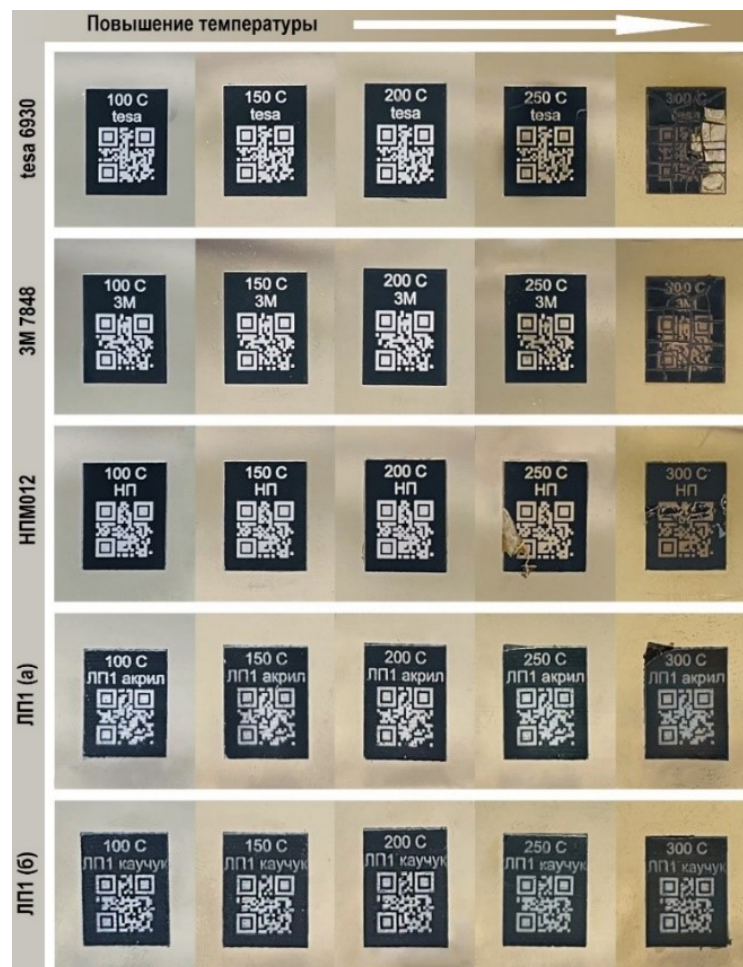


Рисунок 4.1 – Состояния пленок tesa 6930, 3М 7848, НПМ012 и ЛП1 (а) – с акриловым PSA, (б) – с каучуковым PSA, наклеенных на пластины из стали 10X18Н9, после нагрева на 100, 150, 200, 250 и 300 °С. Размер QR-кода 10x10 мм

ЛП1 тестировалась с использованием разных PSA клеев: акриловым и каучуковым. Пленки tesa 6930 и 3М 7848 сильно деформировались под действием температуры 300 °С и нанесенный код стал менее контрастным. Пленка НПМ012 начала образовывать локальные дефекты и сворачиваться из-за внутренних напряжений. Опытные образцы пленки ЛП1 полностью сохранили свою форму и высокую контрастность штрих-кода, подтверждая их высокую термостойкость до 300 °С. При использовании акрилового клея PSA пленка ЛП1 начала отклеиваться из-за того, что клей не выдерживает температуру выше 250 °С. Каучуковый клей сохраняет свои липкие свойства и будет использоваться в дальнейших исследованиях в составе композитной самоклеящейся пленки 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 сохранилась, штрих-коды считывались. С охлажденной поверхности пластины этикетку снять было невозможно. После стабилизации температуры до комнатной, усилие, необходимое для отрыва, становилось таким же, как до охлаждения.

#### **4.1.2 Испытание ЛП2 на температурную стойкость**

Для изучения температуростойкости опытной лазерной пленки ЛП2 образцы с 48 типами этикеток (табл. 4.1) испытали, нагрев их до 300, 400, 500 и 600 °С. Результаты показали абсолютную стойкость стеклоткани к исследуемым температурам. Отличительны результаты по контрастности маркировки и прочности покрытия после температурного воздействия. На таблице 4.2 приведена оценка наблюдений по поведению пленок различного состава. Параметр «да» в таблице соответствует тому, что контрастность маркировки осталась без изменения, а покрытие пленки сохраняет маркировку при механическом воздействии. Параметр «нет» соответствует тому, что контрастность маркировки снизилась, а покрытие пленки легко поддается разрушению. Для определения наилучшего компонентного состава ЛП2 было проведено дополнительное тестирование с разным соотношением слоев стеклоткани, белого и черного слоев эмали Церта.

Таблица 4.1 – Стойкость стеклотканей в разных составах пленок ЛП2 к исследуемым температурам

Номер образца	Марка стеклоткани	Толщина стеклоткани, мм	Эмаль белого цвета	Толщина белой эмали мм	Эмаль черного цвета	Толщина черной эмали, мм	Стойкость стеклоткани к температуре			
							300 °С	400 °С	500 °С	600 °С
1	Э4-40	0,04	ОС-52-20	0,05	ОС-52-20	0,05	да	да	да	да
2	Э4-40	0,04	ОС-52-20	0,05	ОС-52-20	0,10	да	да	да	да
3	Э4-40	0,04	ОС-52-20	0,10	ОС-52-20	0,05	да	да	да	да
4	Э4-40	0,04	ОС-52-20	0,10	ОС-52-20	0,10	да	да	да	да
5	Э4-40	0,04	Церта	0,03	Церта	0,01	да	да	да	да
6	Э4-40	0,04	Церта	0,03	Церта	0,02	да	да	да	да
7	Э4-40	0,04	Церта	0,05	Церта	0,01	да	да	да	да
8	Э4-40	0,04	Церта	0,05	Церта	0,02	да	да	да	да
9	Э4-40	0,04	Элкон	0,03	Элкон	0,02	да	да	да	да
10	Э4-40	0,04	Элкон	0,03	Элкон	0,03	да	да	да	да
11	Э4-40	0,04	Элкон	0,05	Элкон	0,02	да	да	да	да
12	Э4-40	0,04	Элкон	0,05	Элкон	0,03	да	да	да	да
13	Э3-62	0,06	ОС-52-20	0,05	ОС-52-20	0,05	да	да	да	да
14	Э3-62	0,06	ОС-52-20	0,05	ОС-52-20	0,10	да	да	да	да
15	Э3-62	0,06	ОС-52-20	0,10	ОС-52-20	0,05	да	да	да	да
16	Э3-62	0,06	ОС-52-20	0,10	ОС-52-20	0,10	да	да	да	да
17	Э3-62	0,06	Церта	0,03	Церта	0,01	да	да	да	да
18	Э3-62	0,06	Церта	0,03	Церта	0,02	да	да	да	да
19	Э3-62	0,06	Церта	0,05	Церта	0,01	да	да	да	да
20	Э3-62	0,06	Церта	0,05	Церта	0,02	да	да	да	да
21	Э3-62	0,06	Элкон	0,03	Элкон	0,02	да	да	да	да
22	Э3-62	0,06	Элкон	0,03	Элкон	0,03	да	да	да	да
23	Э3-62	0,06	Элкон	0,05	Элкон	0,02	да	да	да	да
24	Э3-62	0,06	Элкон	0,05	Элкон	0,03	да	да	да	да
25	Э3/1-100	0,10	ОС-52-20	0,05	ОС-52-20	0,05	да	да	да	да
26	Э3/1-100	0,10	ОС-52-20	0,05	ОС-52-20	0,10	да	да	да	да
27	Э3/1-100	0,10	ОС-52-20	0,10	ОС-52-20	0,05	да	да	да	да
28	Э3/1-100	0,10	ОС-52-20	0,10	ОС-52-20	0,10	да	да	да	да
29	Э3/1-100	0,10	Церта	0,03	Церта	0,01	да	да	да	да
30	Э3/1-100	0,10	Церта	0,03	Церта	0,02	да	да	да	да
31	Э3/1-100	0,10	Церта	0,05	Церта	0,01	да	да	да	да
32	Э3/1-100	0,10	Церта	0,05	Церта	0,02	да	да	да	да
33	Э3/1-100	0,10	Элкон	0,03	Элкон	0,02	да	да	да	да
34	Э3/1-100	0,10	Элкон	0,03	Элкон	0,03	да	да	да	да
35	Э3/1-100	0,10	Элкон	0,05	Элкон	0,02	да	да	да	да
36	Э3/1-100	0,10	Элкон	0,05	Элкон	0,03	да	да	да	да
37	Т-13	0,27	ОС-52-20	0,05	ОС-52-20	0,05	да	да	да	да
38	Т-13	0,27	ОС-52-20	0,05	ОС-52-20	0,10	да	да	да	да
39	Т-13	0,27	ОС-52-20	0,10	ОС-52-20	0,05	да	да	да	да
40	Т-13	0,27	ОС-52-20	0,10	ОС-52-20	0,10	да	да	да	да
41	Т-13	0,27	Церта	0,03	Церта	0,01	да	да	да	да



Продолжение таблицы 4.2

Номер образца	Марка стеклоткани	Толщина стеклоткани, мм	Эмаль белого цвета	Толщина белой эмали мм	Эмаль черного цвета	Толщина черной эмали, мм	Высокая контрастность маркировки				Прочность покрытия			
							300 °С	400 °С	500 °С	600 °С	300 °С	400 °С	500 °С	600 °С
21	ЭЗ-62	0,06	Элкон	0,03	Элкон	0,02	да	нет	нет	да	да	да	да	да
22	ЭЗ-62	0,06	Элкон	0,03	Элкон	0,03	да	нет	нет	да	да	да	да	да
23	ЭЗ-62	0,06	Элкон	0,05	Элкон	0,02	да	нет	нет	нет	да	да	да	да
24	ЭЗ-62	0,06	Элкон	0,05	Элкон	0,03	да	нет	нет	нет	да	да	да	да
25	ЭЗ/1-100	0,10	ОС-52-20	0,05	ОС-52-20	0,05	да	нет	нет	да	да	да	да	нет
26	ЭЗ/1-100	0,10	ОС-52-20	0,05	ОС-52-20	0,10	да	нет	нет	нет	да	нет	нет	нет
27	ЭЗ/1-100	0,10	ОС-52-20	0,10	ОС-52-20	0,05	да	нет	нет	да	да	да	нет	нет
28	ЭЗ/1-100	0,10	ОС-52-20	0,10	ОС-52-20	0,10	да	нет	нет	нет	да	нет	нет	нет
29	ЭЗ/1-100	0,10	Церта	0,03	Церта	0,01	да	да	да	нет	да	да	да	да
30	ЭЗ/1-100	0,10	Церта	0,03	Церта	0,02	да	да	да	нет	да	да	да	да
31	ЭЗ/1-100	0,10	Церта	0,05	Церта	0,01	да	да	да	нет	да	да	да	да
32	ЭЗ/1-100	0,10	Церта	0,05	Церта	0,02	да	да	да	нет	да	да	да	да
33	ЭЗ/1-100	0,10	Элкон	0,03	Элкон	0,02	да	нет	нет	да	да	да	да	нет
34	ЭЗ/1-100	0,10	Элкон	0,03	Элкон	0,03	да	нет	нет	да	да	да	да	нет
35	ЭЗ/1-100	0,10	Элкон	0,05	Элкон	0,02	да	нет	нет	нет	да	да	да	нет
36	ЭЗ/1-100	0,10	Элкон	0,05	Элкон	0,03	да	нет	нет	нет	да	да	да	нет
37	Т-13	0,27	ОС-52-20	0,05	ОС-52-20	0,05	да	нет	нет	да	да	да	да	нет
38	Т-13	0,27	ОС-52-20	0,05	ОС-52-20	0,10	да	нет	нет	нет	да	нет	нет	нет
39	Т-13	0,27	ОС-52-20	0,10	ОС-52-20	0,05	да	нет	нет	да	да	да	нет	нет
40	Т-13	0,27	ОС-52-20	0,10	ОС-52-20	0,10	да	нет	нет	нет	да	нет	нет	нет
41	Т-13	0,27	Церта	0,03	Церта	0,01	да	да	да	нет	да	да	да	да
42	Т-13	0,27	Церта	0,03	Церта	0,02	да	да	да	нет	да	да	да	да
43	Т-13	0,27	Церта	0,05	Церта	0,01	да	да	да	нет	да	да	да	да
44	Т-13	0,27	Церта	0,05	Церта	0,02	да	да	да	нет	да	да	да	да
45	Т-13	0,27	Элкон	0,03	Элкон	0,02	да	нет	нет	да	да	да	да	нет
46	Т-13	0,27	Элкон	0,03	Элкон	0,03	да	нет	нет	да	да	да	да	нет
47	Т-13	0,27	Элкон	0,05	Элкон	0,02	да	нет	нет	нет	да	да	да	нет
48	Т-13	0,27	Элкон	0,05	Элкон	0,03	да	нет	нет	нет	да	да	да	нет

Все образцы композитной пленки ЛП2 (таблица 4.3, примеры 1-24) с лазерной маркировкой были приклеены на стальные пластины и подвержены высокотемпературному воздействию в печи камерного типа. Испытание проводилось температурой 300, 400, 500 и 600 °С с выдержкой в течение 1 часа. Составы примеров 5-20 при нагреве продемонстрировали низкую адгезию к

металлической поверхности, что говорит о неверном соотношении масс. % состава адгезионного слоя. Составы примеров 1-4 и 21-24 при нагреве и выдержке на всех температурных интервалах сохранили адгезивное соединение с металлической поверхностью, но маркировка сохранялась только у составов примеров 1-4 и 17-20. Это говорит о том, что компонентный состав целого композитного пленочного материала не работает надлежащим образом при неверном составе адгезионного слоя. Удовлетворительный компонентный состав у примеров 1-4 [56].

Таблица 4.3 – Примеры компонентного состава и их сохранность [56]

Компонентный состав, масс. %	Каркасный слой			Адгезионный слой			Факт сохранности состава после выдержки 600 °С в течение 1 часа	
	Стеклокань	Эмаль Церга белого цвета	Эмаль Церга черного цвета	Клеевая система КОЗ-3	Жидкое стекло натриевое	Растворитель на основе толуола	Сохранность изображения маркировки	Сохранность адгезионного соединения
Пример 1	20	25	5	12	20	18	да	да
Пример 2	22	23	5	8	20	22	да	да
Пример 3	20	20	10	8	16	26	да	да
Пример 4	22	18	10	12	16	22	да	да
Пример 5	18	27	5	6	20	24	нет	нет
Пример 6	24	21	5	6	16	28	нет	нет
Пример 7	18	22	10	14	20	16	нет	нет
Пример 8	24	16	10	14	16	20	нет	нет
Пример 9	18	30	2	12	14	24	да	нет
Пример 10	20	28	2	8	14	28	да	нет
Пример 11	22	26	2	6	22	22	да	нет
Пример 12	24	24	2	14	22	14	да	нет
Пример 13	18	17	15	6	14	30	нет	нет
Пример 14	20	15	15	8	22	20	нет	нет
Пример 15	22	13	15	12	22	16	нет	нет
Пример 16	24	11	15	14	14	22	нет	нет
Пример 17	20	25	5	6	20	24	да	нет
Пример 18	22	23	5	6	16	28	да	нет
Пример 19	20	20	10	14	20	16	да	нет
Пример 20	22	18	10	14	16	20	да	нет
Пример 21	18	27	5	12	20	18	нет	да
Пример 22	24	21	5	8	20	22	нет	да
Пример 23	18	22	10	8	16	26	нет	да
Пример 24	24	16	10	12	16	22	нет	да

Удовлетворительный компонентный состав жаростойкого клея:

- алюмосиликатная клеевая система КОЗ-3 от 8 до 12 масс. %, выпускаемый по ТУ 1520-001-13838176-2003;

- жидкое стекло натриевое от 16 до 20 масс. %, выпускаемое по ГОСТ 13078-2021;

- растворитель на основе толуола от 18 до 26 масс. %, выпускаемый по ГОСТ 18188-2020.

Алюмосиликатная клеевая система КОЗ-3 придает клейкому слою устойчивость к высоким температурам. Натриевое жидкое стекло образует связующий компонент клейкого слоя, обеспечивает вязкость состава и прочность соединения с поверхностями различных материалов. Растворитель на основе толуола обеспечивает смачиваемость и прочность связей клейкого слоя и каркасного слоя.

Удовлетворительный компонентный состав каркасного слоя пленки:

- стеклоткань ЭЗ-62 от 20 до 22 масс. %, выпускаемая по ГОСТ 19907-2015;

- композиция полиорганосилоксановая Церта белого цвета от 18 до 25 масс. %, выпускаемая по ТУ 2312-001-49248846-2000;

- композиция полиорганосилоксановая Церта черного цвета от 5 до 10 масс. %, выпускаемая по ТУ 2312-001-49248846-2000.

Стеклоткань образует армирующий элемент композиционного материала, обеспечивает гибкость пленки, придает высокую температуростойкость. Композиция полиорганосилоксановая Церта белого цвета образует связующий компонент, обеспечивает прочность и целостность пленки, придает контрастность формируемым изображениям. Композиция полиорганосилоксановая Церта черного цвета образует лазерочувствительный слой, обеспечивает износостойкое покрытие, придает контрастность формируемым изображениям.

Затем исследовали термостойкость опытного лазерного материала ЛП2. Использовали термостойкий клей для крепления образцов пленки к пластинам из стали марки 10Х18Н9 с обработанной лазером поверхностью [62]. Далее образцы были нагреты в печи до температур 300, 400, 500 и 600 °С. Как видно из данных,



показанных на рисунке 4.2, пленка ЛП2 обладает хорошей термостойкостью и обеспечивает надежное считывание данных при всех указанных температурах [64].

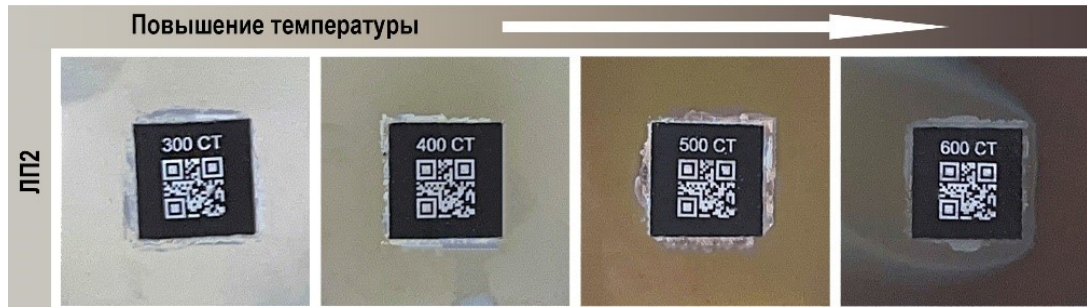


Рисунок 4.2 –Фотографии результатов испытания жаростойкой пленки ЛП2 после нагрева на 300, 400, 500 и 600 °С соответственно слева направо. Размер QR-кода 10x10 мм

#### 4.1.3 Испытание ЛП3 на температурную стойкость

Следующим этапом исследования была оценка жаропрочности пленки ЛП3. Подготовленные образцы пленки размером 200x75 мм с кодами DataMatrix 50x50 мм, прикрепленные к стальной пластине толщиной 5 мм, имитирующей корпус детали, поместили в печь, разогретую до 1100 °С. В других сериях экспериментов образцы помещались в холодную печь, где затем нагревались до 1100 °С, выдержка в печи составляла от 1 до 5 часов. Рисунок 4.3 показывает состояние пленки до и после воздействия температуры в 1100 °С, после чего она остывала до комнатной температуры [64]. Можно заметить, что пленка и изображения на ней сохраняют свои свойства при температуре до 1100 °С.

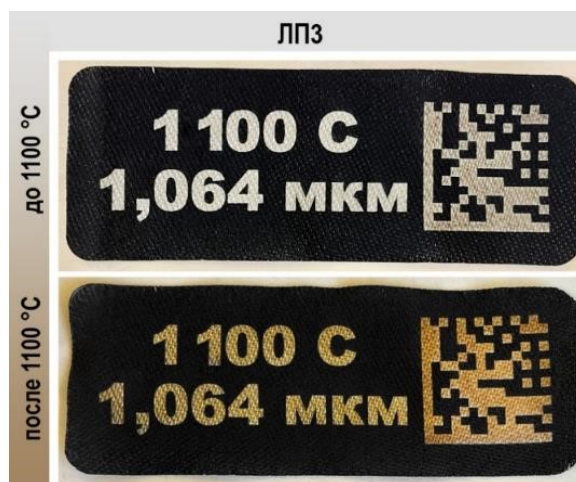


Рисунок 4.3 –Изображение состояния маркировки на пленке ЛП3 при нагреве до 1100 °С, размер кода 50x50 мм

#### 4.1.4 Испытание ЛП2 на тепловой удар

В соответствии с принятой методикой проведения эксперимента было установлено, что на момент нахождения образцов в печи под влиянием заданной температуры пленка сохраняется в прежнем виде, соединение клеевого слоя с пленкой сохраняется (рисунок 4.4).

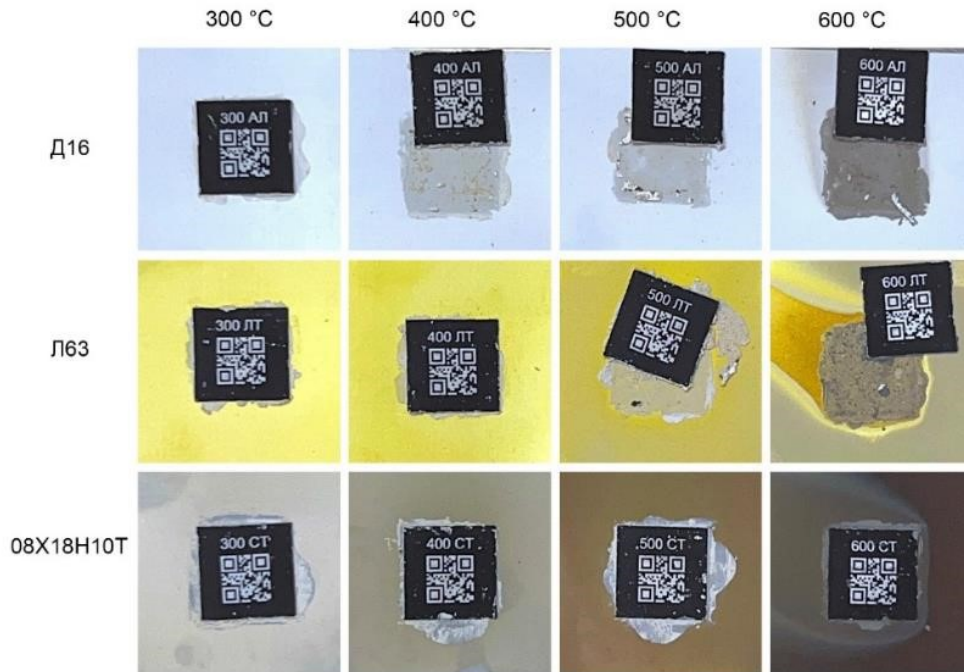


Рисунок 4.4 – Образцы металлических пластин Д16, Л63 и 08Х18Н10Т с этикеткой ЛП2, содержащей маркировку, после воздействия температуры и последующего охлаждения на воздухе при комнатной температуре

После извлечения всех изучаемых образцов из печи при температуре 300 °C и их последующего остывания никаких внешних изменений с ними не произошло. Пленка сохранила маркировку. Клеевое соединение не было нарушено.

После извлечения образцов при температуре 400 °C и их последующего остывания никаких внешних изменений не произошло с образцами из латуни и стали. У образца из сплава Д16 наблюдалось нарушение контакта между клеем и поверхностью пластины. При этом сама пленка сохранила свою структуру и качество маркировки.

После извлечения образцов при температуре 500 °C внешних изменений не произошло с образцом из стали. У образцов из сплава Д16 и Л63 наблюдалось нарушение контакта между клеем и поверхностью пластины. При этом сама пленка

сохранила свою структуру и маркировку.

В случае с температурой 600 °С эксперимент повторяет результаты температурного воздействия при 500 °С.

После извлечения из печи образцы активно отводят тепло. Наиболее быстро остывают до комнатной температуры образцы из алюминия Д16. Затем – образцы из латуни Л63, и в последнюю очередь сталь 08Х18Н10Т. Это полностью согласуется с характеристиками теплопроводности используемых сплавов. При этом характерно, что чем выше была температура нагрева (от 300 до 600 °С), тем выше была первичная скорость охлаждения изучаемых образцов. В процессе такого быстрого охлаждения образцы испытывали тепловой удар, сопровождающийся возникновением в месте соединения пластины и пленки пиковых напряжений. Возникновение таких напряжений можно объяснить критически отличающимися коэффициентами теплового расширения металлической пластины и клея (таблица 4.4)

Таблица 4.4 – Физические свойства сплавов Д16, Л63, 08Х18Н10Т, где  $\lambda$  – коэффициент теплопроводности,  $\alpha \cdot 10^6$  – коэффициент температурного расширения. Параметры приведены для температуры 100 °С [45]

Параметр	Сплав Д16	Сплав Л63	Сплав 08Х18Н10Т
$\lambda$ , Вт/(м·град)	130	110	16
$\alpha \cdot 10^6$ , 1/град	22,9	20,5	16,1

На величину возникающих пиковых напряжений будет также влиять высокий температурный градиент между температурой в печи и температурой вне печи. Кроме того, вероятно, на процесс разрушения соединения металлической пластины с пленкой будет влиять характеристики прочности, ударной вязкости и упругости клеевого композита. Выбранный для изучения в данной работе клей марки Geb Collafeu имеет низкие показатели пластичности и ударной вязкости – оценка характера разрушения соединения металлической пластины с пленкой указывает на хрупкий вид разрушения. Поэтому в дальнейшем будут разработаны для соединения металлической пластины и пленки другие марки высокотемпературных клеев.

## 4.2 Выводы по главе 4

В четвертой главе представлены результаты температурной обработки и обоснование технологии формирования композитного материала. Был определен наилучший компонентный состав композитного пленочного материала серии ЛП. Тестирование с разным соотношением слоев стеклоткани и эмалевых композиций определили компонентный состав каркасного слоя пленки в который вошли: стеклоткань ЭЗ-62, композиция полиорганосилоксановая Церта белого цвета и композиция Церта черного цвета.

Разработанный композитный пленочный материал марки ЛП1 успешно прошел сравнительные испытания на температурную стойкость до 300 °С включительно. Материал марки ЛП2 успешно прошел испытания на температурную стойкость до 600 °С, а также продемонстрировал удовлетворительную реакцию на тепловой удар. Этикетки из ЛП3 успешно прошли испытания на температурную стойкость до 1100 °С. На каждом образце разработанного композитного пленочного материала сохранились лазерные маркировки штрих-кодов.

Результаты испытаний, описанные в четвертой главе, защищают первое выносимое на защиту научное положение и подтверждает, что использование ранее не применяемой структуры композита, состоящей 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 от комнатной до 1100 °С.

## ГЛАВА 5 АНАЛИЗ И РЕЗУЛЬТАТЫ ДОПОЛНИТЕЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ ХАРАКТЕРИСТИК КОМПОЗИТНОГО ПЛЕНОЧНОГО МАТЕРИАЛА ОПЫТНЫХ ПЛЕНОК

### 5.1 Результаты исследования спектра поглощения лазерочувствительного слоя

При выборе лазерочувствительного покрытия в первую очередь необходимо было убедиться, что используемые материалы обладают высоким коэффициентом поглощения к длине волны 1,06 мкм, соответствующей наиболее распространенным в маркировке лазерных систем – волоконных лазеров. Для этого проверяли уровень ABS в спектре поглощения длины волны методом спектроскопии. Полученные результаты для трех материалов: композиций черного цвета ОС-52-20, Церта и Элкон представлен в виде графика (рисунок 5.1).

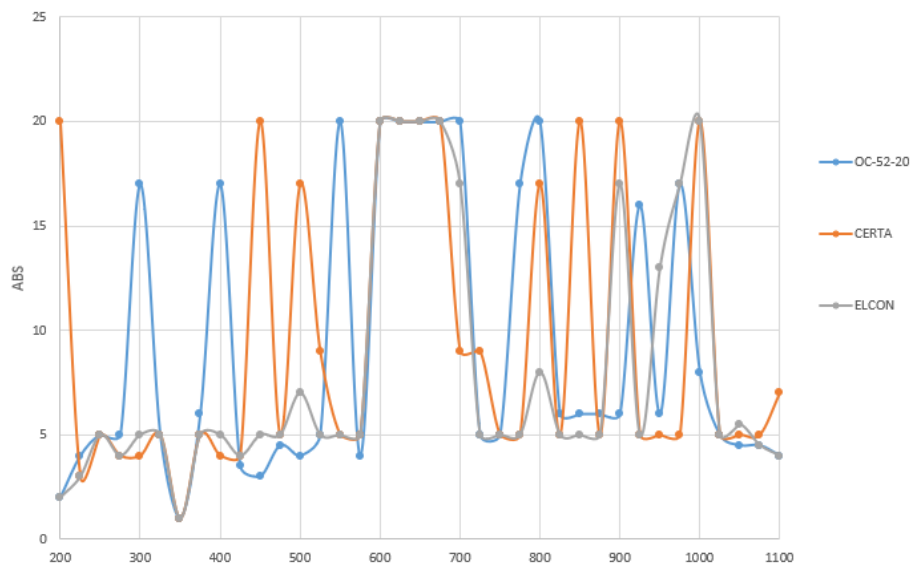


Рисунок 5.1 – Результаты сканирования спектра проб композиций черного цвета  
ОС-52-20, Церта и Элкон

В диапазоне 600-700 нм по графику видно, что результаты практически одинаковы, следовательно, материалы в данном диапазоне имеют схожий состав. А наоборот в диапазоне 400-500 нм результаты разные, следовательно, у материалов в составе имеются различные элементы. Также т.к. на протяжении всего диапазона от 200 нм до 1100 нм есть пики выше базовой линии, можно сделать вывод, что использовать для маркировки можно и как зеленые лазеры и ультрафиолетовые

лазеры, так и волоконные. По результатам на рисунке 5.1 видно, что в районе 1000 нм наблюдаются пики с высоким ABS. Эмалевая композиция Церта, которая в итоге вошла в состав композитного пленочного материала, имеет значительно высокий пик в районе длины волны 1 мкм. Соответственно для маркировки разработанного композитного пленочного материала отлично подходит волоконный лазер с длиной волны 1,06 мкм.

## **5.2 Результаты исследования состава по методу термогравиметрического и рентгенофлуоресцентного анализа**

С помощью термогравиметрического и рентгенофлуоресцентного анализов, проведенных в научно-образовательной лаборатории «Центр коллективного пользования» Горного университета Санкт-Петербурга, были обнаружены общие элементы наполнения для различных материалов [65]. Сравнение проводилось для пленок ЛП2 и tesa 6930.

Термограмма при термогравиметрическом анализе представляет собой график зависимости массы образца от повышения температуры. Термограммат пленочного материала ЛП2 (рис. 5.2) массой 7 мг отображает кривую, соответствующую поведению полиорганосилоксана [94].

При термогравиметрическом анализе полиорганосилоксан подвергается ступенчатому разложению с выделением различных продуктов. При температуре от 100 до 400 °С происходит удаление физически адсорбированной воды и низкокипящих примесей из полиорганосилоксана. Это приводит к уменьшению массы образца с пиком на 277 °С.

Разложение полиорганосилоксана с выделением низкомолекулярных органосилоксанов происходит в два этапа:

1. При температуре около 623 °С начинается разложение основной цепи полиорганосилоксана, в результате чего образуются низкомолекулярные органосилоксановые олигомеры.

2. При температуре около 653 °С продолжается разложение органосилоксановых олигомеров с образованием газообразных продуктов (в

основном монооксида и диоксида кремния). Это приводит к значительному уменьшению массы образца и является конечной точкой анализа.

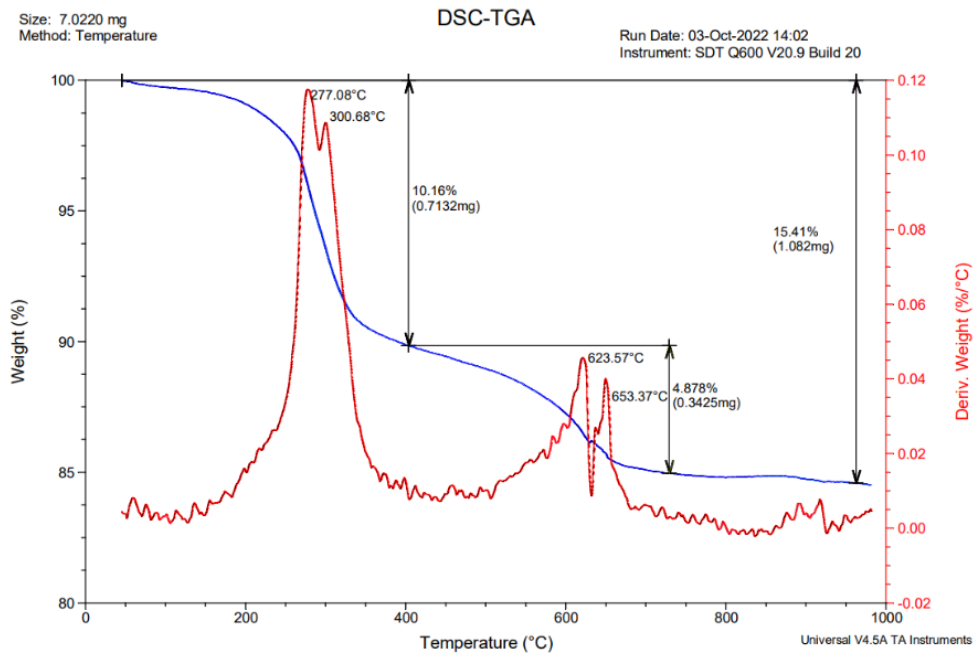


Рисунок 5.2. – Термограмма пленочного материала ЛП2

Таким образом, на термограмме можно увидеть три основные ступени потери массы полиорганосилоксана: при 300, 623 и 653 °С.

Термогравиметрический анализ пленочного материала tesa 6930 выявил кривую (рис. 5.3), соответствующую поведению полиуретана, состоящего из молекул изоцианурата и полиола [94].

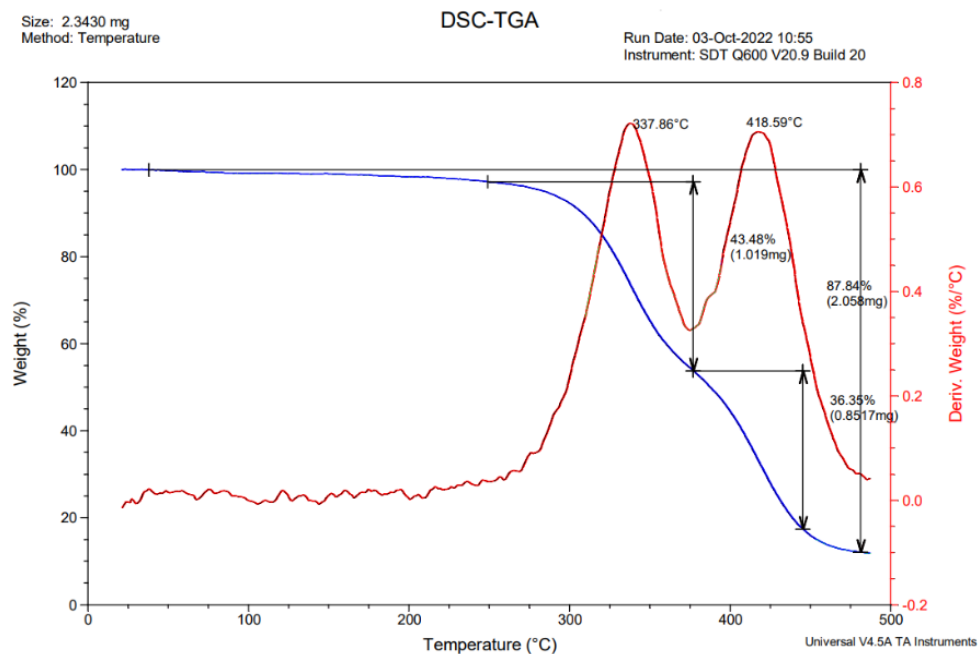


Рисунок 5.3. – Термограмма пленочного материала tesa 6930

При нагревании образца tesa 6930 массой 2,343 мг происходит несколько процессов разложения, каждый из которых происходит в определенной температурной области:

1. Плавление: происходит при температурах около 100-275 °С. В этой области образец размягчается и начинает плавиться.
2. Разложение: начинается примерно при 275 °С и продолжается до температуры 375 °С с пиком в 337 °С. Здесь происходит разрыв связей между молекулами полиуретана, что приводит к потере массы образца почти в половину.
3. Полное разложение: завершается при температуре около 500 °С, когда все молекулы полиуретана полностью разлагаются на свои составляющие: углекислый газ, воду и другие неорганические продукты.

Важно отметить, что точные температуры разложения и состав продуктов могут варьироваться в зависимости от конкретного типа полиуретана, его модификаторов и условий проведения анализа.

В итоге к 500 °С масса образца сократилась ниже чем до 15 %, поэтому на этой температуре анализ был завершен. Анализ ЛП2 длился до достижения температуры 1000 °С, при этом его масса так и не снизилась менее 85 %.

Присутствующие элементы в пленочных материалах определялись рентгенофлуоресцентный анализом (РФА), основанным на измерении интенсивности характеристического излучения атомов анализируемого образца, возникающего под воздействием рентгеновского излучения. Рентгеновская трубка испускает рентгеновские лучи, которые проходят через образец. Атомы образца возбуждаются и переходят на более высокие энергетические уровни, а затем возвращаются на основной уровень, испуская характеристическое излучение. Оно регистрируется детектором спектрометра, и на основе его интенсивности и длины волны производится количественный анализ элементов в образце. Особенность РФА заключается в том, что он может определять только элементы с атомным номером больше 11 (натрий), так как более легкие элементы имеют слишком низкую интенсивность характеристического излучения и не могут быть обнаружены. Что касается углерода, то его атомный номер составляет 6, и он



находится на границе определения РФА. Однако, в большинстве случаев, углерод находится в связанном состоянии в составе органических соединений или в виде графита, что делает его еще более трудноопределимым. Поэтому по результатам РФА представлена таблица 5.1 с обнаруженными элементами, количество которых измеряется в массовом проценте относительно массы собственного образца.

Таблица 5.1 – Элементы, определенные рентгенофлуоресцентным анализом, составов пленочных материалов ЛП2 и tesa 6930

Элемент, масс. %	ЛП2	tesa 6930
Si	60,403	1,644
Fe	16,660	1,271
Al	5,457	0,257
Mn	5,111	0,000
K	3,905	0,038
Na	2,792	0,355
Mg	2,792	0,077
Ti	2,792	95,629
Ca	2,792	0,067
S	2,792	0,152
Cl	0,282	0,083
P	0,149	0,097
Zn	0,145	0,000
Zr	0,086	0,026
Sr	0,024	0,054
Rb	0,012	0,000
Ni	0,000	0,245

Для композитного пленочного материала серии ЛП свойственен значительный массовый процент содержания кремния и железа. Большое процентное содержание кремния предсказуемо, так как матрица композитного пленочного материала содержит полиорганосилоксан: полимер, состоящий из повторяющихся структурных единиц, включающих атомы кремния, кислорода и иногда органо групп (органических радикалов). В рентгенофлуоресцентном анализе используется рентгеновское излучение для возбуждения атомов образца, что приводит к испусканию характеристического флуоресцентного излучения, по которому можно определить элементы, присутствующие в образце. В случае полиорганосилоксана, кремний имеет больший атомный номер (14) по сравнению с кислородом (8), поэтому кремний будет производить более интенсивное

флуоресцентное излучение, которое легче детектировать, что может привести к ложному впечатлению о большей массе кремния в образце [85]. Однако, на самом деле, масса кремния и кислорода в образце пропорциональна их соответствующим массовым долям в полимере. Таким образом, наблюдаемое увеличение массы кремния в рентгенофлуоресцентном анализе полиорганосилоксана связано с физическими свойствами элементов и не обязательно отражает реальное изменение их массовых долей в образце. Также РФА показал значительное процентное содержание железа, так как материал серии ЛП имеет черные краситель, не только в основе своей на базе пигмента технический углерод, но и пигмент магнетит. Почти все чёрные пигменты состоят из углерода разного происхождения, чистого или с различными наполнителями. Магнетит, называемый также магнитным железняком, представляет собой природную чёрную окись-закись железа [7, 60].

Для композитного пленочного материала tesa 6930 свойственен значительный массовый процент содержания титана. Такие показания могут возникнуть при использовании оксида титана в качестве пигмента белого оттенка. Титан является одним из наиболее распространенных элементов на Земле, и он обладает уникальными свойствами, которые делают его идеальным для использования в качестве белого пигмента. Титан имеет высокую прочность, устойчивость к коррозии и химическую стабильность, что делает его отличным выбором для использования в производстве красок, пластика и других материалов. Кроме того, титан обладает высокой отражательной способностью, что делает его идеальным для использования в белых пигментах [67, 52]. Но так как пленка tesa 6930 имеет не только белый цвет в составе, но и свойство уникальной прочности до хрупкости, можно предположить, что в составе пленке может быть полиорганотитаносилоксан. Это полимер, содержащий в своей структуре органические радикалы, атомы титана и силоксановые группы. Он относится к классу титанорганических соединений и используется в качестве катализатора, связующего вещества или добавки в различных химических процессах и производствах. Полиорганотитаносилоксаны обладают высокой термической

стабильностью, устойчивостью к химическим воздействиям и отличными механическими свойствами [1, 68].

Для определения состава полимеров в дальнейшем стоит использовать газохроматографический анализ, инфракрасную спектроскопию, метод ядерного магнитного резонанса и масс-спектрометрию. Каждый из этих методов позволяет провести качественный и количественный анализ компонентов пластика [47].

### 5.3 Результаты исследования разработанного композитного материала на химическую стойкость

В ходе выполнения исследования были установлены закономерности характера взаимодействия изучаемых плёночных материалов НПМ012, tesa 6930, ЛП и ЗМ 7847 с исследуемыми химическими средами [65]. Для лазерочувствительного слоя плёнок полученные результаты оценивались по следующим критериям: «+» – изображение разрушено и «-» – без изменений. В качестве критерия «изображение разрушено» подразумевает растворение маркируемого слоя в агрессивной среде или означает появление у плёнки дефекта, который мешает просмотру изображения. Результат «без изменений» говорит об отсутствии видимых изменений за данный промежуток времени. Результаты итоговой оценки химической стойкости плёнок после выдержки в агрессивной среде в течении 168 часов приведены в таблице 5.2.

Таблица 5.2 – Итоговая таблица исследования на химическую стойкость лазерных самоклеящихся пленок после 168 часов испытания

плёнки растворы	НПМ012	tesa 6930	ЛП	ЗМ 7847
азотная кислота 5%	+	+	+	+
гидроксид натрия 5%	+	+	+	+
масло	+	+	+	+
бензин	+	+	+	+
керосин	+	+	+	+
растворитель	-	-	+	-
вода дистиллированная	+	+	+	+
ацетон	-	+	+	+
спирт	+	+	+	-
вода водопроводная	+	+	+	+
кислота серная 5%	+	+	+	+

Все четыре вещества обладают высокой химической стойкостью к различным воздействиям, таким как, слабые кислоты, щелочи, окислители, масло и вода. Однако их химическая стойкость может отличаться в зависимости от условий эксплуатации и воздействующих веществ, а также от молекулярной структуры каждого конкретного полимера.

Основной причиной разных результатов является отличие в химических свойствах используемых материалов, выбранных при изготовлении основного слоя плёнок. В основе маркируемого слоя плёнки tesa 6930 лежит модифицированный полиуретан, который имеет высокую химическую стойкость ко всем испытуемым средам кроме растворителя. В основе плёнки 3М 7847 – модифицированный полиакрилат, который имеет химическую стойкость ниже, чем полиуретан. Похожий материал используется в плёнках «Научные приборы», – модифицированный поли(о-гидроксиамид) показал схожий результат с 3М 7847. Плёнка из кремнийорганики с добавлением специальных химических модификаторов ЛП1 показала наилучшую химическую стойкость во всех изучаемых средах.

#### **5.4 Результаты исследования разработанного композитного материала на адгезионную прочность**

Испытания проводились только для пленки ЛП1: шесть образцов с акриловым PSA; шесть – с каучуковым, так как лишь она в своей композиции имеет клеевой слой PSA. Исследования выполнялись в соответствии с ГОСТ 32299-2013. Сила отрыва прикладывалась в направлении, перпендикулярном к плоскости пластины, и увеличивалась с равномерной скоростью не более 1 МПа в секунду, чтобы разрушение испытуемого образца произошло в течение 90 с. Результаты исследования на адгезионную прочность представлены в таблице 5.3. Среднее значение адгезионной прочности покрытия марки ЛП1 с акриловым PSA составляет 0,27 МПа с преобладающим адгезионным разрушением между поверхностью стальной подложки и слоем клея PSA. Среднее значение адгезионной прочности покрытия марки ЛП1 с каучуковым PSA выше и составляет

0,52 МПа с преобладающим адгезионным разрушением между лицевым лазерочувствительным и каркасным слоями.

Таблица 5.3 – Итоговая таблица исследования на адгезионную прочность

ЛП1 с акриловым PSA	Адгезионная прочность, МПа	Вид адгезионного разрушения	ЛП1 с каучуковым PSA	Адгезионная прочность, МПа	Вид адгезионного разрушения
Образец 1	0,32	адгезионное разрушение между поверхностью стальной подложки и слоем клея PSA;	Образец 1	0,41	адгезионное разрушение между лицевым лазерочувствительным и каркасным слоями.
Образец 2	0,25		Образец 2	0,51	
Образец 3	0,23		Образец 3	0,63	
Образец 4	0,30		Образец 4	0,45	
Образец 5	0,24		Образец 5	0,60	
Образец 6	0,26		Образец 6	0,49	
Среднее значение	0,27		Среднее значение	0,52	

Результаты говорят о том, что композитный пленочный материал ЛП1 с каучуковым клеем может использоваться как материал для изготовления этикеток, позволяющих обеспечивать защиту от контрафакта, то есть при попытке переклеить этикетку с одного изделия на другое маркировка разрушится.

## 5.5 Выводы по главе 5

В пятой главе представлены результаты дополнительных исследований характеристик композитного пленочного материала опытных пленок марки ЛП.

Продемонстрированы спектры поглощения лазерочувствительного слоя, подтверждающие верный выбор полиорганосилоксановой черной композиции для формирования композитного пленочного материала.

Проведены термогравиметрические и рентгенофлуоресцентные анализы. Выявленные термограммы разработанной пленки показали значительное преимущество по температурной стойкости его состава в сравнении с составом существующего полимерного аналога. Проведено сравнение составов разработанного пленочного материала и его существующего полимерного аналога по присутствующим элементам, определенным методом РФУ.

Представлена итоговая таблица по результатам исследования разработанного материала и его существующих полимерных аналогов на

химическую стойкость. Пленочный материал серии ЛП после 168 часов испытания в одиннадцати химических средах обеспечил сохранность контрастной лазерной маркировки.

Получены данные по исследованию разработанного композитного материала на адгезионную прочность. Анализ результатов определил, что композитный пленочный материал ЛП1 с каучуковым клеем может использоваться как материал для изготовления этикеток, позволяющих обеспечивать защиту от контрафакта.

## 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 лазерочувствительных 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 лазерочувствительных 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 натурных 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 ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Авторское свидетельство № 413849 А1 СССР, МПК С08G 77/48. Способ получения полиорганотитаносилоксанов : № 1730485 : заявлено 27.12.1971 : опубл. 15.01.1976 / А. В. Маляренко, Г. А. Семернева, А. Л. Суворов ; заявитель ИНСТИТУТ ХИМИИ УРАЛЬСКОГО НАУЧНОГО ЦЕНТРА АН СССР.
2. Авторское свидетельство № SU 241634 А1 СССР, МПК С03С 8/16(1995.01), С03С 8/08(1995.01). Теплостойкая эмаль : № 1203592/29-33 : заявлено 1967.12.11 : опубликовано 1969.04.18 / Зайцева А. А., Леви С. Я., Розененкова В. А., Северный В. В., Тимофеева И. Б., Фролов А. С., Цисина Г. Ф., Швыгина Г. А.
3. Алексеев, В. И. Химическая неоднородность как фактор повышения прочности сталей, изготовленных по технологии селективного лазерного плавления / Алексеев В. И., Барахтин Б. К., Жуков А. С. // Записки Горного института. 2020. № 242. С. 191–196.
4. Алексеев, Н. В. Взаимодействие света с веществом / Н.В. Алексеев // Евразийский Союз Ученых. – 2019. – №3-4 (60). – С. 45-49.
5. Амяга, Д. В. Метод выпуклой маркировки поверхности стальных изделий с помощью импульсного инфракрасного волоконного лазера мощностью 50 Вт / Д. В. Амяга, С. Г. Горный, С. А. Вологжанина // Технология металлов. – 2020. – № 6. – С. 27-33.
6. Бажант, В. Силиконы. Кремнийорганические соединения, их получение, свойства и применение / В. Бажант, В. Хваловски, И. Ратоуски ; перевод с чешского: Ю. И. Вайнштейн, В. И. Станко ; Государственное научно-техническое издательство химической литературы – Москва, 1960. – 709 [1] с.
7. Барсукова, А. В. Определение оптимальных условий технологии по переработке основного отхода титанового производства / Барсукова А. В., Вакал С. В., Карпович Э. А. // Известия МГТУ. 2014. №2 (20).

8. Белоглазов, П. Г. Единая система идентификации животных: проблемы, решения и перспективы / П. Г. Белоглазов // Эффективное животноводство. – 2019. – № 7 (155). – С. 52-53.
9. Буслаев, Г. С. Органосиликатные покрытия, содержащие двузамещенный алюмофосфат, для теплостойкой электроизоляции / Г. С. Буслаев, Т. А. Кочина, О. И. Проскурина // Физика и химия стекла. – 2016. – Т. 42, № 3. – С. 395-399.
10. Вакс, Е. Д. Практика прецизионной лазерной обработки / Е. Д. Вакс, М. Н. Миленский, Л. Г. Сапрыкин // Рекламно-издательский центр «Техносфера», 2013. – 696 с.
11. Вейко, В. П. Введение в лазерные технологии : Опорный конспект лекций по курсу «Лазерные технологии» / В. П. Вейко, А. А. Петров, А. А. Самохвалов ; под редакцией В.П. Вейко. – Санкт-Петербург : Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, 2018. – 161 с.
12. Ветрова, М. А. Кремнийорганические эмали - уникальная термостойкость / М. А. Ветрова, Е. Ю. Епанечникова // Успехи в химии и химической технологии. – 2017. – Т. 31, № 15(196). – С. 58-59.
13. Волновой рентгенофлуоресцентный спектрометр XRF-1800 (SHIMADZU, Япония): методика определения микропримесей в рубинах / Н. П. Горбунова, Л. А. Татарина, В. С. Кудрякова, М. П. Попов // Труды Института геологии и геохимии им. академика А.Н. Заварицкого. – 2015. – № 162. – С. 238-241.
14. Галиакбаров, А. Т. Совершенствование технологического процесса производства посредством маркировки / А. Т. Галиакбаров, К. А. Карпова, М. Н. Карпова // Современные автомобильные материалы и технологии (САМИТ-2015) : сборник статей VII Международной научно-технической конференции, Курск, 27 ноября 2015 года / Е.В. Агеев (отв. редактор). – Курск: Закрытое акционерное общество «Университетская книга», 2015. – С. 29-31.

15. ГОСТ 17035-86 Пластмассы. Методы определения толщины пленок и листов. = Plastics. Method for measuring thickness of plastic films and sheets : УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 11 ноября 1986 г» № 3417 : введен взамен ГОСТ 17035-71: дата введения: 1988-01-01 / РАЗРАБОТАН Министерством химической промышленности. - Москва : ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР ПО СТАНДАРТАМ, 1986. - 8 с.

16. ГОСТ 19170-2001 Стекловолокно. Ткань конструкционного назначения. Технические условия: утвержден и введен в действие Постановлением Государственного комитета Российской Федерации по стандартизации и метрологии от 30 ноября 2001 г. № 497-ст межгосударственный стандарт ГОСТ 19170—2001 введен в действие непосредственно в качестве государственного стандарта Российской Федерации. : введен взамен ГОСТ 19170-70 : дата введения 2002-10-01 / РАЗРАБОТАН Открытым акционерным обществом НПО "Стеклопластик". - Минск: МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СОВЕТ ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ, МЕТРОЛОГИИ И СЕРТИФИКАЦИИ, 2001. - 29 с.

17. ГОСТ 19907-2015. Ткани электроизоляционные из стеклянных крученых комплексных нитей. Технические условия = Dielectric fabrics made of glass twisted complex threads. Specifications : межгосударственный стандарт : утвержден и введен в действие Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 6 июля 2015 г. N 857-ст межгосударственный стандарт ГОСТ 19907-2015 введен в действие в качестве национального стандарта Российской Федерации : взамен ГОСТ 19907-83 : дата введения 2016-06-01 / разработан Открытым акционерным обществом "Научно-производственное объединение "Стеклопластик" (ОАО "НПО "Стеклопластик") при участии Объединения юридических лиц "Союз производителей композитов" - Москва : Стандартиформ, 2016, - 12 с.

18. ГОСТ 19907-83. Ткани электроизоляционные из стеклянных крученых комплексных нитей. Технические условия = Dielectric fabrics made of glass. Twister complex threads. Specifications: межгосударственный стандарт : издание

официальное : утвержден и введен в действие Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 03.02.83 N 622 : взамен ГОСТ 19907-74 : дата введения 1984-01-01 / подготовлен Министерством химической промышленности СССР. - Москва: ИПК ИЗДАТЕЛЬСТВО СТАНДАРТОВ. - 16 с.

19. ГОСТ 28580-90 (2005). Бумаги электротехнические нецеллюлозные. Определения и общие требования = Non-cellulosic papers for electrical purposes. Definitions and general requirements: утвержден и введен в действие Постановлением Государственного комитета СССР по управлению качеством продукции и стандартам от 14.06.90 N 1589 введен в действие государственный стандарт СССР ГОСТ 28580-90, в качестве которого непосредственно применен международный стандарт МЭК 819-1-85: введен впервые: дата введения 1992-01-01: переиздание июнь 2005 / разработан и внесен Министерством электротехнической промышленности и приборостроения СССР. - Москва: Стандартиформ, 2005, - 4 с.

20. ГОСТ 30630.2.1-2013. Методы испытаний на стойкость к климатическим внешним воздействующим факторам машин, приборов и других технических изделий. Испытания на устойчивость к воздействию температуры = Climatic environment endurance test methods for machines, instruments and other industrial products. Test for stability influence of temperature : межгосударственный стандарт : утвержден и введен в действие Межгосударственным советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол от 14 ноября 2013 г. N 44-П) : введен впервые : дата введения 2015-01-01 / подготовлен Техническим комитетом по стандартизации ТК 341 "Внешние воздействия". - Москва: Стандартиформ, 2014, - 32 с.

21. ГОСТ 31655-2012 Яйца пищевые (индюшиные, цесариные, перепелиные, страусиные). Технические условия = Food eggs (turkey, guinea-fowl, quail, ostrich). Specifications: межгосударственный стандарт : утвержден и введен в действие Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 28 сентября 2012 г. N 444-ст межгосударственный стандарт ГОСТ 31655-2012 : дата введения 2014-01-01 / подготовлен Государственным научным

учреждением "Всероссийский научно-исследовательский и технологический институт птицеводства" (ГНУ "ВНИТИП"), Некоммерческой организацией "Российский птицеводческий союз" (НО "Росптицесоюз"). - Москва : Стандартиформ, 2013, - 13 с.

22. ГОСТ 6507-90 Микрометры. Технические условия = Micrometers. Specifications : межгосударственный стандарт : утвержден и введен в действие Постановлением Государственного комитета СССР по управлению качеством продукции и стандартам от 25.01.90 N 86 : взамен ГОСТ 6507-78 : дата введения 1991-01-01 / разработан и внесен Министерством станкостроительной и инструментальной промышленности СССР. - Москва : ИПК ИЗДАТЕЛЬСТВО СТАНДАРТОВ. - 1990. - 12 с.

23. Гренц, В.А. Нанесение красочных покрытий на крупногабаритные металлические изделия // Вестник магистратуры. 2019. №4-2 (91) – С. 63.

24. Дзембак, Ю. Современные технологии маркировки для электроники и приборостроения / Ю. Дзембак // Компоненты и технологии. – 2002. – № 9 (26). – С. 150-151.

25. Емельянова, Ю. В. Спектроскопические методы анализа в аналитической химии : практикум / Ю. В. Емельянова, М. В. Морозова, Е. С. Буянова ; [под общ. ред. Е. С. Буяновой] ; М-во образования и науки Рос. Федерации, Уральский федеральный университет. – Екатеринбург : Издательство Уральского университета, 2017 – 88 с.

26. Звелто, О. Принципы лазеров / О. Звелто; Перевод под научной редакцией Т. А. Шмаонова. 4-е издание – СПб.: Издательство «Лань», 2008. – 720 с.

27. Зубр. Микрометры цифровые, серия «Профессионал» [электронный ресурс]. - URL: <https://zubr.ru/ruchnye-instrumenty/izmeritelnye-instrumenty/tochnye-izmeritelnye-pribory/mikrometry/34482-4fhn/?ID=942518> (дата обращения 05.05.2023). - Режим доступа: свободный. – Текст: электронный.

28. Исследование свойств стекол в системе  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Bi-GeO}_2$  / К. С. Серкина, А. И. Жабенец, И. В. Степанова, О. Б. Петрова // Успехи в химии и химической технологии. – 2019. – Т. 33, № 8(218). – С. 39-41.

29. Каблов, Е. Н. Авиакосмическое материаловедение / Е. Н. Каблов // Все материалы. Энциклопедический справочник. – 2008. – № 3. – С. 2-14.

30. Как выбирать клеевой слой для заказной этикетки [электронный ресурс]. - URL: [https://price-etiketka.ru/kley\\_etik.html](https://price-etiketka.ru/kley_etik.html) (дата обращения: 03.07.2022). – Режим доступа: свободный. – Текст: электронный.

31. Карпович, О.И. Композиционные материалы на основе термопластичных полимеров и стеклянных тканей / О.И. Карпович, А.Л. Наркевич, А.В. Дубина // Труды БГТУ. Серия 2: Химические технологии, биотехнология, геоэкология. – 2014. – №4 (168). – С. 71-73.

32. Каучуковые клеи [электронный ресурс]. - URL: <https://chemi.by/arhiv-novostej/stati/klei-na-osnove-kauchukov-rezinovye-klei.html> (дата обращения: 07.09.2023). - Режим доступа: свободный. – Текст: электронный.

33. Кисель, А. Г., Исследование возможности чистой лазерной обработки заготовок из алюминиевого сплава Д16 / А. Г. Кисель, Д.Ю. Белан, Г. Б. Годер // Обработка металлов: технология, оборудование, инструменты. – 2020. – № 3. – С. 33-43.

34. Клей ABRO [электронный ресурс]. - URL: <https://abro.com/product/exhasut-system-sealer-cement/> (дата обращения: 17.08.2021). - Режим доступа: свободный. – Текст: электронный.

35. Клей Геб [электронный ресурс]. - URL: <https://www.geb.fr/> (дата обращения: 17.08.2021). - Режим доступа: свободный. – Текст: электронный.

36. Композиционные материалы на основе кремнийорганических соединений / Э.Д. Усманова, А.С. Парсанов, Д.З. Галимов, А.А. Мансурова, Л.Р. Габидуллина // Вестник Казанского технологического университета. – 2017. – Т.20. – №14. – с. 62-65.

37. Кочиев, Д. Г. Лазеры вместо скальпеля / Д. Г. Кочиев, И. А. Щербаков // Природа. – 2014. – № 3 (1183). – С. 3-11.
38. Кочина, Т. А. Вклад института химии силикатов в создание многофункциональных покрытий на основе кремнийорганических связующих (обзор работ Д.Х.н., профессора Б. Н. Долгова, академика М. Г. Воронкова и Д.Т.н. Профессора Н. П. Харитонов) / Т. А. Кочина // Неорганическая химия - фундаментальная основа в материаловедении керамических, стеклообразных и композиционных материалов: материалы научной конференции, Санкт-Петербург, 04–05 марта 2016 года. – Санкт-Петербург: Издательство "Лема", 2016. – С. 103-106.
39. Краскопульт Хаммер [электронный ресурс]. - URL: <https://hammer-pt.com/ru/hammer-flex/power-tools/spray-guns/spray-gun-hammer-prz500b/> (дата обращения: 01.07.2021). - Режим доступа: свободный. – Текст: электронный.
40. Лазер против подделок: новый уровень борьбы с контрафактом. Хабр [электронный ресурс]. - URL: <https://habr.com/ru/articles/739288/> (дата обращения: 11.09.2023). - Режим доступа: свободный. – Текст: электронный.
41. Лазерная маркировка материалов / А. Валиулин, С. Горный, Ю. Гречко [и др.] // Фотоника. – 2007. – № 3. – С. 16-23.
42. Лазерный Центр [электронный ресурс]. - URL: [https://vk.com/wall-34202564\\_344](https://vk.com/wall-34202564_344) (дата обращения: 15.10.2021). - Режим доступа: свободный. – Текст: электронный
43. Лазерный Центр. Маркировка термовлиянием [электронный ресурс]. - URL: <https://newlaser.ru/tech/marking/termo.php> (дата обращения 19.05.2020). - Режим доступа: свободный. – Текст: электронный.
44. Лукина, Н. Ф. Термостойкие клеи для изделий авиакосмической техники / Н. Ф. Лукина, А. П. Петрова, Е. В. Котова // Труды ВИАМ. – 2014. – № 3. – С. 6.

45. Марочник стали и сплавов [электронный ресурс]. - URL: <https://splav-kharkov.com/main.php> (дата обращения 12.08.2021). - Режим доступа: свободный. – Текст: электронный.

46. Меттатрон, ХАРАКТЕРИСТИКИ И ВИДЫ СТЕКЛОТКАНЕЙ [электронный ресурс]. - URL: <https://www.mettatron.ru/stati/kabelnaya-armatura/kharakteristiki-i-vidy-steklotkanej#2> (дата обращения 12.10.2021). - Режим доступа: свободный. – Текст: электронный.

47. Мирзакулов, Г. Р. Анализ жидкого топлива полученного переработкой использованных шин методом газовой хроматографической масс-спектрометрии (GC-MS) / Г. Р. Мирзакулов, Ф. М. Юсупов, Г. М. к. Мирзакулова // *Universum: технические науки*. – 2021. – № 12-4(93). – С. 98-102.

48. Михаилиди, А. М. Можно ли получить функциональные целлюлозные материалы из бумажной макулатуры? *Shape \* MERGEFORMAT* / А. М. Михаилиди, В. И. Маркин, Н. Е. Котельникова // *Евразийский союз ученых*. – 2019. – № 3-2 (60). – С. 52-58.

49. Молотова, В.А. Промышленное применение кремнийорганических лакокрасочных покрытий / В.А. Молотова; – Москва : Химия, 1978. - 112 с.

50. Морозовский химический завод. Инструкция по ОС-52-20 [электронный ресурс]. - URL: <https://tdmhz.ru/wp-content/uploads/ТИ-ОС-52-20-beton.pdf> (дата обращения: 15.11.2023). - Режим доступа: свободный. – Текст: электронный.

51. Огнеупорный клей COLLAFEU 1100 °С [электронный ресурс]. - URL: <https://www.geb.fr/ru/produits-pro/hvac-отопление/отопительное-оборудование/печи-и-камины/collafeu/> (дата обращения 01.03.2021). - Режим доступа: свободный. – Текст: электронный.

52. Павлуненко, Л. Е. Характеристика свойств титановых пигментов для лакокрасочных материалов / Л. Е. Павлуненко, Л. Н. Губа // *Строительство и техногенная безопасность*. – 2013. – № 46. – С. 56-62.

53. Паспорт безопасности химической продукции. РПБ №49248846.20.59736. Эмаль антикоррозионная термостойкая «Церта», «Церта Р».



ТУ 2312-001-49248846-2000. Действителен до 04.12.2024. Ассоциация «Некоммерческое партнерство «Координационно-информационный центр государств-участников СНГ по сближению регуляторных практик» – Москва, 2021. – 20 с.

54. Патент № 2269715 С1 Российская Федерация, МПК F16L 59/02. Конструкция теплоизоляции металлических труб и способ ее изготовления : № 2004114824/06 : заявл. 11.05.2004 : опубл. 10.02.2006 / А. А. Корявин, А. Б. Рязанцев, Г. А. Хмельницкая ; заявитель Общество с ограниченной ответственностью "Технокор" (ООО "Технокор").

55. Патент № 2522604 С2 Российская Федерация, МПК С09D 177/00, С09D 7/12, В41М 5/26. Лазерочувствительные полимерные покрытия : № 2012133796/04 : заявл. 08.08.2012 : опубл. 20.07.2014 / Л. И. Рудая, В. В. Шаманин, Г. К. Лебедева [и др.] ; заявитель Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук, Закрытое акционерное общество "Научные приборы".

56. 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".

57. Пивоваров, Д. А. Получение порошков металлов и их оксидов термическим разложением оксалатов Cu, Ni, Co / Д. А. Пивоваров, Ю. Ю. Голубчикова, А. П. Ильин // Известия Томского политехнического университета. – 2012. – Т. 321, № 3. – С. 11-16.

58. Писанкова, В. А. Маркировка товаров: текущее состояние и перспективы развития / В. А. Писанкова, П. В. Хохлова // Развитие таможенного дела Российской Федерации: дальневосточный вектор : сборник научных трудов, Владивосток, 01–29 апреля 2021 года. Том Выпуск 1. – Владивосток: РИО Владивостокского филиала Российской таможенной академии, 2021. – С. 185-188

59. Поверхностные свойства силиконовых покрытий [электронный ресурс]. - URL: [https://tirit.org/articles/surface\\_12.php](https://tirit.org/articles/surface_12.php) (дата обращения 11.09.2021). - Режим доступа: свободный. – Текст: электронный.

60. Получение нанодисперсных железосодержащих пигментов с использованием контактной неравновесной плазмы / А. А. Пивоваров, Л. А. Фролова, Е. Г. Цепич, М. И. Воробьева // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – 2014. – Т. 5, № 6(71). – С. 17-21.

61. Применение методов термического анализа при исследовании влияния температуры на фрикционную основу тормозных колодок автомобиля / Л. В. Дашко, А. В. Довбня, В. Ю. Ключников, Г. В. Плотникова // Пожаровзрывобезопасность. – 2013. – Т. 22, № 6. – С. 68-73.

62. Пряхин, Е. И. Влияние качества подготовки поверхности труб для теплосетей на их коррозионную стойкость при эксплуатации в условиях подземного залегания / Е. И. Пряхин, Д. А. Прибыткова // Черные металлы. – 2023. – № 11. – С. 97-102.

63. Пряхин, Е. И. Деградация 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.

64. 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.

65. Пряхин, Е. И. Сравнительный анализ качества маркировки полимерной и кремнийорганической пленки при обработке волоконным наносекундным лазером / Е. И. Пряхин, **Е. Ю. Трошина** // Научно-технические технологии в машиностроении. – 2023. – № 7(145). – С. 39-48.

66. Разработка и промышленная эксплуатация интеллектуальной системы детектирования клейма литой заготовки в АО "ОЭМК им. А.А. Угарова" / Д. А.

Полещенко, А. В. Фомин, А. И. Глущенко, И. С. Зорин // *Металлург.* – 2022. – № 3. – С. 97-103.

67. Розиков, К. Н. Изучение сидемтационный анализ нанопорошка оксида титана (IV) в обсорбенте воды при  $t=323\text{ K}$  / К. Н. Розиков, Л. Х. Кутратова, М. М. Сафаров // *Вестник Педагогического университета. Естественные науки.* – 2021. – № 1-2(9-10). – С. 79-81.

68. Сафонов, В. В. Строение, свойства и применение кремнийорганических соединений / В. В. Сафонов. – Москва : Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Российский государственный университет имени А.Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство)", 2018. – 160 с.

69. Симонов, Р. Новые материалы 3М для идентификации и маркировки: температурная и химическая стойкость гарантированы / Р. Симонов // *Компоненты и технологии.* – 2004. – № 3(38). – С. 176-177.

70. Система смазки турбокомпрессора с электронным управлением / А. М. Плаксин, А. В. Гриценко, И. Ганиев [и др.] // *Вестник Таджикского технического университета.* – 2015. – № 2(30). – С. 58-62.

71. Соболевский М. В. Свойства и области применения кремнийорганических продуктов / М. В. Соболевский, О. А. Музовская, Г. С. Попелева; Под общей редакцией профессора М. В. Соболевского. – Москва : Химия, 1975. – 295 с.

72. Сосунова, Л. А. Маркировка в России, её влияние на цифровизацию логистических бизнес-процессов / Л. А. Сосунова, А. А. Пермьякова // *StudNet.* – 2021. – Т. 4, № 10.

73. Станко-Профи. Железная окалина. Химические свойства. Удаление окалины [электронный ресурс]. - URL: <https://spvhmao.ru/materialy/zheleznaya-okalina-i-voda.html> (дата обращения: 16.10.2022). - Режим доступа: свободный. – Текст: электронный.

74. Татосян, Г. К. О возможности применения рентгенофлуоресцентного анализа для исследования системы  $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  / Г. К.

Татосян, Н. Н. Бушуев, Д. С. Зинин // Успехи в химии и химической технологии. – 2023. – Т. 37, № 3(265). – С. 43-45.

75. Тилинг, Л. Система распознавания клейм на поверхности заготовок / Л. Тилинг, С. Зеегерт // Черные металлы. – 2013. – № 1 (973). – С. 43-46.

76. Тимофеев, М. В. Совершенствование методов маркировки изделий машиностроения и приборостроения на основе применения лазерных технологий / М. В. Тимофеев, Н. С. Окунев // Аэрокосмическая техника, высокие технологии и инновации. – 2019. – Т. 1. – С. 137-140.

77. Трошина, Е. Ю. Лазерное нанесение двумерных штрих-кодов с ячеистой структурой менее 100 мкм на полимерные пленки / Е. Ю. Трошина, Е. И. Пряхин // Нанозифика и Наноматериалы: Сборник научных трудов Международного семинара, Санкт-Петербург, 25–26 ноября 2020 года. – Санкт-Петербург: Санкт-Петербургский горный университет, 2020. – С. 383-388.

78. 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.

79. Трошина, Е. Ю. Создание инновационной системы надежной лазерной маркировки насосно-компрессорных труб для нефте- и газодобывающей отрасли / Е. Ю. Трошина, Д. М. Шаропова // 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.

80. 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.

81. ТУ СИЕШ.224519.001, дата введения в действие 2020-07-01 ОКС(КГС) 83.140.10 Пленочный материал для лазерной гравировки "НПМ010" ("НПМ012") ЗАО "Научные приборы", 190103, г. Санкт-Петербург, Рижский пр-кт, дом 26.

82. Фандеев, В. П. Формирование пористой структуры поверхности материала межпозвонкового диска лазерной обработкой / В. П. Фандеев, К. С. Самохина // *Фундаментальные исследования*. – 2015. – № 3. – С. 148-152.

83. Цаплин, А. И. Фотоника и оптоинформатика. Введение в специальность: учеб. пособие / А. И. Цаплин; – Пермь : ПНИПУ, 2012. – 399 с.: ISBN 978-5-398-00898-2.

84. Цифровизация маркировки потребительских товаров / О. А. Голубенко, Э. В. Финаенова, О. Ю. Свекольникова [и др.] // *Вестник Саратовского государственного социально-экономического университета*. – 2020. – № 3(82). – С. 7-11.

85. Шаранов, П. Ю. К вопросу об определении кремния в образцах различной природы на кварцевой подложке-отражателе методом рентгенофлуоресцентного анализа с полным внешним отражением / П. Ю. Шаранов, Н. В. Алов // *Евразийский Союз Ученых*. – 2016. – № 6-2 (27). – С. 105–106.

86. Экспериментальная оценка режимов размерной обработки углепластиков импульсным наносекундным излучением волоконного иттербиевого лазера / С. А. Котов, Н. А. Лябин, В. В. Блинков, Д.И. Кондратюк, О.Б. Бибик, Д.С. Попов // *Вестник Московского государственного технического университета им. Н.Э. Баумана. Серия Машиностроение*. – 2017. – № 1(112). – С. 73-85.

87. 3M. Laser Markable Label Material 7847 [электронный ресурс]. - URL: [https://technicaldatasheets.3m.com/en\\_US?pif=1368](https://technicaldatasheets.3m.com/en_US?pif=1368) (дата обращения 20.03.2021). – Режим доступа: свободный. – Текст: электронный.

88. Amiaga, J. V. Groove formation on metal substrates by nanosecond laser removal of melted material / Amiaga J. V., Ramos-Velazquez A., Gorny S. G., Vologzhanina S. A., Michtchenko A. // *Metally*. 2021. Vol. 11 (12), pp. 20–26.

89. Certa, Термостойкая эмаль [электронный ресурс]. - URL: <https://certa.ru/products/certa-termostoykie-emali-i-laki/certa-termostoykie-emali/> (дата обращения 22.11.2023). - Режим доступа: свободный. – Текст: электронный.

90. Chemiday. Методы идентификации органических соединений [электронный ресурс]. - URL: <https://chemiday.com/blog/2016-09-06-31> (дата обращения: 25.02.2022). – Режим доступа: свободный. – Текст: электронный.

91. Elcon, Термостойкая эмаль Elcon Max Therm [электронный ресурс]. - URL: <https://elcon.ru/production/termo-anticorrosive/elcon/?volume=0.35&color=Черный&temperature=1000> (дата обращения 25.09.2022). - Режим доступа: свободный. – Текст: электронный.

92. Experimental investigation and optimisation of laser direct part marking of Inconel 718 / C. Leone, E. Bassoli, S. Genna, A. Gatto // *Optics and Lasers in Engineering*. – 2018. – Vol. 111. – pp. 154-166.

93. Golubenko, O.A. Digitalization of labeling of consumer goods. / Golubenko O.A., Finaenova E.V., Svekolkova O.Yu., Timush L.G., Shevchenko N.V. // *Industry: Economics, Management, Technology*, 2020, No. 3 (82), pp. 7-11.

94. Häbller, R. Thermische Eigenschaften polymerer Werkstoffe, Stoffsammlung DMA-DSC-TGA-TMA-μTA / Häbller R., Kunze W. ; Eschborn : ISBN 978-3-940184-00-9-01-6.

95. Intelmet. Интелмет бирки [электронный ресурс]. - URL: <http://marking.intelmet.ru/Products/SLABS> (дата обращения: 15.11.2023). - Режим доступа: свободный. – Текст: электронный.

96. Jangsombatsiri, W. Artificial Neural Network Approach to Data Matrix Laser Direct Part Marking / W. Jangsombatsiri, J. D. Porter // *Journal of Intelligent Manufacturing*. – 2006. – Vol. 17, No. 1. – pp. 133-147.

97. Omron Corporation, LVS-9585 handheld DPM barcode verifier [электронный ресурс]. - URL: <https://automation.omron.com/en/us/products/family/VF9585> (дата обращения 16.05.2023). - Режим доступа: свободный. – Текст: электронный.

98. Pannier Corporation. Laser Printable Metal Tags [электронный ресурс]. - URL: <https://www.pannier.com/tags/tags-labels/printed-metal-tags/> (дата обращения 14.07.2023). - Режим доступа: свободный. – Текст: электронный.
99. Sand Casting Implementation of Two-Dimensional Digital Code Direct-Part-Marking Using Additively Manufactured Tags / T. Uyan, K. Jalava, Ju. Orkas, K. Otto // International Journal of Metalcasting. – 2022. – Vol. 16, No. 3. – pp. 1140-1151.
100. 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.
101. Silva, L. F. Handbook of Adhesion Technology / L.F. Silva, A. Öchsner, R.D. Adams; – Germany : 2011. – pp. 342–372.
102. Tesa. Tesa 6930 Laser-Markable Film [электронный ресурс]. - URL: <https://www.tesa.com/en/industry/tesa-6930-laser-label.html> (дата обращения: 25.03.2021). – Режим доступа: свободный. – Текст: электронный.
103. Tesatape. Информация о продукте tesa 6930 [электронный ресурс]. - URL: <http://www.tesatape.ru/industrija/tesa-6930.html> (дата обращения 05.02.20). - Режим доступа: свободный. – Текст: электронный.
104. The Polyonics. Label and Tag Materials for Metal Manufacturing Factories and Foundries – Westmoreland N.H. [электронный ресурс]. - URL: <https://polyonics.com/HIGHdegree/> (дата обращения: 09.08.2023). – Режим доступа: свободный. – Текст: электронный.
105. Yurevich, V.I. Optical design and performance of F-Theta lenses for high-power and high-precision applications / Yurevich V. I., Grimm V. A., Afonyushkin A. A., Yudin K. V., Gorny S. G. // SPIE Optical Systems Design. – 2015.

**ПРИЛОЖЕНИЕ А****Акт внедрения (1 из 2) результатов диссертационной работы**

ОГРН: 1027700257782 ИНН: 7735090927  
[www.laserapr.ru](http://www.laserapr.ru), [main@laserapr.ru](mailto:main@laserapr.ru)  
 8 (499) 390-90-86  
 124498, г. Москва, вн.тер.г. мун. округ  
 Старое Крюково, г. Зеленоград, проезд  
 4922-й, дом 4, стр. 4, этаж 1, пом. 1,  
 комната 18

Утверждаю

Генеральный директор

ООО НПЦ «Лазеры и аппаратура ТМ»

А.Л. Цыганцова

2024 г.



АКТ

о внедрении результатов  
 кандидатской диссертации

Ждановой Елены Юрьевны соискателя ученой степени по научной специальности  
 2.6.17. Материаловедение

Рабочая комиссия в составе:

Председатель: генеральный директор Цыганцова Анна Леонидовна;

Члены комиссии: коммерческий директор к.ф.-м.н. Жилин Кирилл Максимович,  
 заместитель генерального директора по корпоративным коммуникациям и  
 маркетингу Панаети Тамила Гиглаевна,

составили настоящий акт о том, что результаты диссертации на тему «Разработка  
 высокотемпературостойких композитных пленочных материалов для лазерной  
 маркировки металлопродукции с использованием двухмерных штрих-кодов»,  
 представленной на соискание ученой степени кандидата наук, могут быть  
 использованы в производственной деятельности ООО НПЦ «Лазеры и аппаратура  
 ТМ» при маркировке оборудования и изделий в виде рекомендаций по  
 использованию высокотемпературостойких композитных пленочных материалов,  
 и в виде рекомендаций по параметрам лазерной обработки пленочных  
 материалов.

Использование указанных результатов позволяет сократить финансовые и  
 временные затраты на проведение работ.

Оценка результатов диссертации произведена 27.03.2024.

**Председатель комиссии**

Генеральный директор

**Члены комиссии:**

Коммерческий директор

Заместитель ГД по корпоративным

коммуникациям и маркетингу

Цыганцова А.Л.

Жилин К.М.

Панаети Т.Г.



## Акт внедрения (2 из 2) результатов диссертационной работы

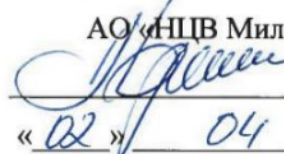


Акционерное общество  
«Национальный центр вертолетостроения  
им. М.Л. Миля и Н.И. Камова»  
**(АО «НЦВ Миль и Камов»)**  
ул. Гаршина, д. 26/1, рп. Томилино,  
г.о. Люберцы, Московская обл., 140070  
тел.:(495) 669-23-90,  
факс:(498) 553-80-02, (495) 669-23-84  
ОГРН 1027739032969, ИНН 7718016666

Утверждаю

Заместитель исполнительного  
директора по системе качества

АО «НЦВ Миль и Камов»

  
Д.С. Юрин  
« 02 » / 04 2024 г.

### АКТ

о внедрении результатов  
кандидатской диссертации

Ждановой Елены Юрьевны соискателя ученой степени по научной  
специальности 2.6.17. Материаловедение

Рабочая комиссия в составе:

Председатель: заместитель исполнительного директора по системе качества  
Юрин Дмитрий Сергеевич;

Члены комиссии: директор центра по стандартизации Бражкин Александр  
Николаевич, начальник отдела стандартизации и унификации Бердов  
Александр Николаевич,

составили настоящий акт о том, что результаты диссертации на тему  
«Разработка высокотемпературостойких композитных пленочных материалов  
для лазерной маркировки металлопродукции с использованием двухмерных  
штрих-кодов», представленной на соискание ученой степени кандидата наук,  
могут быть использованы в производственной деятельности АО «НЦВ Миль  
и Камов» для маркировки оборудования, частей летательных аппаратов и  
других изделий в виде этикеток высокотемпературостойких композитных  
пленочных материалов и в виде данных по параметрам лазерной обработки  
пленочных материалов.

Использование указанных результатов позволяет сократить финансовые  
и временные затраты на проведение работ в рамках системы защиты от  
фальсификаций и контрафакта.

Оценка результатов диссертации произведена 29.03.2024.

**Члены комиссии:**

Директор центра по стандартизации \_\_\_\_\_ А.Н. Бражкин

Начальник отдела  
стандартизации и унификации \_\_\_\_\_ А.Н. Бердов

**ПРИЛОЖЕНИЕ Б**  
**Патент на изобретение**

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



**ПАТЕНТ**

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

**№ 2808809**

**КОМПОЗИТНЫЙ ПЛЕНОЧНЫЙ МАТЕРИАЛ**

Патентообладатель: *Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Санкт-Петербургский горный университет" (RU)*

Авторы: *Пряхин Евгений Иванович (RU), Трошина Елена Юрьевна (RU)*

Заявка № 2023116696

Приоритет изобретения 26 июня 2023 г.

Дата государственной регистрации

в Государственном реестре изобретений

Российской Федерации 05 декабря 2023 г.

Срок действия исключительного права

на изобретение истекает 26 июня 2043 г.

*Руководитель Федеральной службы  
по интеллектуальной собственности*

*Ю.С. Зубов*

