

**Západočeská univerzita v Plzni  
Fakulta aplikovaných věd**

**FYZIKÁLNÍ PROCESY PŘI LASEROVÉM  
ZNAČENÍ A VLIV NA KOROZNÍ ODOLNOST  
KOROZIVZDORNÝCH OCELÍ**

**Ing. Martin Kučera**

**disertační práce  
k získání akademického titulu doktor  
v oboru Fyzika plazmatu a tenkých vrstev**

**Školitel: doc. Ing. Milan Honner, Ph.D.**

**Katedra: Katedra fyziky**

**Plzeň 2016**

**University of West Bohemia in Pilsen  
Faculty of Applied Sciences**

**PHYSICAL PROCESSES DURING THE LASER  
MARKING AND THE EFFECT ON THE  
CORROSION RESISTANCE OF THE STAINLESS  
STEEL**

**Ing. Martin Kučera**

**Ph.D. thesis**

**to obtain academic title doctor**

**in the field Plasma Physics and Physics of Thin Films**

**Supervisor: doc. Ing. Milan Honner, Ph.D.**

**Department: Department of Physics**

**Pilsen 2016**

Předkládám tímto k posouzení a obhajobě disertační práci zpracovanou na závěr studia na Fakultě aplikovaných věd Západočeské univerzity v Plzni ve spolupráci s vysokoškolským ústavem Nové technologie - výzkumné centrum. Disertační práce byla řešena v rámci projektu MŠMT CENTEM - Centrum nových technologií a materiálů s registračním číslem CZ.1.05/2.1.00/03.0088, který je spolufinancován z ERDF v rámci programu MŠMT OP VaVpl, a projektu MŠMT CENTEM+ kód projektu: LO1402.

Prohlašuji, že jsem předloženou disertační práci vypracoval samostatně s použitím odborné literatury a pramenů, jejichž úplný seznam je její součástí.

V Plzni 20.12.2016

.....

Ing. Martin Kučera

### Poděkování

Na tomto místě bych rád poděkoval doc. Ing. M. Honnerovi, Ph.D., za vedení práce, rady a zkušenosti, které mi pomohly při přípravě disertace. Děkuji rovněž vedoucímu katedry fyziky prof. RNDr. J. Vlčkovi, CSc., za všestrannou podporu během mého studia.

Dále bych chtěl poděkovat ostatním kolegům, kteří mi byli nápomocni při řešení mnoha problémů a přispěli k tomu, že vznikla tato práce.

V Plzni 20.12.2016

## OBSAH

Přehled značení .....	8
1. Úvod .....	11
2. Současný stav problematiky .....	12
2.1. Laserové značení materiálů .....	12
2.2. Laserové značení kovů .....	13
2.2.1. Standardní metody značení ocelí .....	13
2.2.2. Laserové značení ocelí .....	14
2.2.3. Procesní strategie pro vytváření barevného značení .....	15
2.2.4. Barevné laserové značení kovů .....	16
2.3. Oxidace povrchu kovu .....	18
2.3.1. Základní mechanismus tvorby přirozené oxidické vrstvy .....	18
2.3.2. Vliv laserového záření .....	20
2.4. Vytváření oxidických vrstev lasery .....	21
2.4.1. Vytváření oxidické vrstvy působením UV laseru .....	21
2.4.2. Růst oxidické vrstvy působením IR laseru .....	23
2.4.3. Stabilita laserového značení .....	25
2.5. Vliv laserového značení na korozní odolnost korozivzdorných ocelí .....	26
2.5.1. Femtosekundové značení .....	27
2.5.2. Nanosekundové značení .....	27
2.5.3. Milisekundové značení .....	29
2.5.4. Značení kontinuálním laserem .....	30
2.5.5. Kombinované metody .....	30
2.6. Měření teplot při pulzním laserovém ohřevu .....	30
2.6.1. Rozdělení metod pro časově rozlišené měření teploty povrchu .....	31
2.6.2. Kontaktní metody měření .....	32
2.6.3. Bezkontaktní metody měření .....	33
2.7. Shrnutí současného stavu .....	37
3. Cíle .....	39
4. Metody zpracování .....	40
4.1. Laserové systémy .....	40
4.2. Materiálové analýzy .....	44
4.2.1. Měření drsnosti .....	44

4.2.2.	Světelná mikroskopie .....	44
4.2.3.	Řádkovací elektronová mikroskopie .....	45
4.2.4.	RTG měření.....	46
4.2.5.	Ramanova spektroskopie .....	46
4.2.6.	Expozice vzorků v podmínkách solné mlhy .....	47
4.2.7.	Expozice vzorků v podmínkách trvalé kondenzace .....	47
4.2.8.	Metoda cyklické polarizace – reaktivační metoda.....	48
4.2.9.	Elektrochemická zkouška stanovení průrazového potenciálu .....	49
4.3.	Měření teplot termovizními systémy .....	50
4.4.	Měření teplot v nanosekundovém rozlišení .....	52
4.4.1.	Uspořádání metody – emitované záření.....	53
4.4.2.	Uspořádání metody – časově rozlišená odrazivost.....	54
4.4.3.	Nastavení pracovní vzdálenosti detektorů .....	55
4.4.4.	Kalibrace měření teploty .....	56
4.4.5.	Výsledky nastavení pracovní vzdálenosti detektorů.....	57
4.4.6.	Převod měřeného napětí na teplotu, výsledky kalibrace měření.....	58
4.5.	Popis vzorků .....	61
4.5.1.	Výběr ocelí.....	61
4.5.2.	Materiál a rozměry vzorků .....	62
4.5.3.	Zpracování vzorků .....	63
4.6.	Postup zpracování vzorků a analýz .....	63
4.6.1.	Série 1 (30 W laser) .....	63
4.6.2.	Série 2 (40 W laser/420 mm objektiv) .....	65
4.6.3.	Série 3 (40 W laser/254 mm objektiv) .....	67
4.6.4.	Série 4 (20 W laser/160 mm objektiv) .....	68
4.6.5.	Série 5 (20 W laser/160mm objektiv) .....	69
5.	Výsledky.....	71
5.1.	Souvislost procesních parametrů a korozní odolnosti.....	71
5.1.1.	Výsledky korozních zkoušek v umělých atmosférách .....	71
5.1.2.	Vliv skenovací rychlosti a frekvence pulzů .....	73
5.1.3.	Vliv celkové vložené energie a délky pulzu .....	75
5.1.4.	Vliv drsnosti povrchu.....	77
5.2.	Objasnění příčin ovlivnění korozní odolnosti .....	79

5.2.1. Vliv prvkového složení .....	79
5.2.2. Vliv morfologie povrchu .....	80
5.2.3. Vliv fázového složení .....	82
5.2.4. Hodnocení korozní odolnosti stanovením průrazového potenciálu.....	86
5.2.5. Hodnocení korozní odolnosti pomocí reaktivační metody .....	87
5.2.6. Vliv tloušťky vrstvy .....	89
5.3. Teploty povrchu materiálu při působení pulzního laseru .....	90
5.3.1. Vliv nastavení nabíjecího proudu laseru .....	90
5.3.2. Vliv energie v pulzu .....	92
5.3.3. Vliv rychlosti pohybu svazku .....	93
5.3.4. Vliv délky pulzu.....	95
5.3.5. Vliv počtu pulzů do stejného místa povrchu .....	97
5.4. Souvislost naměřených teplot s korozní odolností .....	98
5.4.1. Vliv průměrné teploty při zpracování.....	98
5.4.2. Vliv teploty v průběhu pulzu .....	101
6. Závěr .....	107
Shrnutí.....	109
Resumé.....	110
Seznam použité literatury .....	111
Seznam publikovaných prací.....	116
Příloha 1 .....	121

## Přehled značení

### Značení veličin

$A$	vzdálenost PIN dioda – fokusační čočka (cm)
$a$	vzdálenost mezi skoky iontu (Å)
$B$	vzdálenost fokusační čočka – vzorek (cm)
$d$	průměr svazku před fokusací (mm)
$D$	tepelná difuzivita ( $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$ )
$d_s$	průměr laserového spotu ( $\mu\text{m}$ )
$d_{s0}$	průměr laserového spotu v ohniskové rovině ( $\mu\text{m}$ )
$E$	intenzita elektrického pole ( $\text{V}\cdot\text{cm}^{-1}$ )
$E_{dm}$	prahová energie pro tavení substrátu (J)
$E_{kor}$	korozní potenciál (V)
$E_p$	pasivační potenciál (V)
$E_{rp}$	repasivační potenciál (V)
$E_s$	celková vložená energie ( $\text{J}\cdot\text{mm}^{-2}$ )
$E_t$	transpasivační potenciál (V)
$F$	frekvence (kHz)
$f$	ohnisková vzdálenost (mm)
$h$	tloušťka vrstvy (nm)
$j_1$	smluvní proudová hustota ( $\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$ )
$j_{kp}$	kritická pasivační proudová hustota ( $\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$ )
$j_p$	pasivační proudová hustota ( $\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$ )
$K$	korekční faktor (-)
$k$	násobící konstanta (-)
$l_s$	vzdálenost linií ( $\mu\text{m}$ )
$M^2$	kvalita svazku (-)
$P_{avg}$	průměrný výkon laseru (W)
$q$	náboj iontu (C)
$Q_p$	pasivační náboj (C)



$Q_r$	reaktivační náboj (C)
$S$	plocha detektoru ( $\text{m}^2$ )
$T$	teplota (K)
$t$	čas (s)
$t_p$	délka pulzu (ns)
$U_1$	měřené napětí (V)
$v$	skenovací rychlost ( $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ )
$y$	proudová citlivost detektoru ( $\text{A}\cdot\text{W}^{-1}$ )
$y_v$	napěťová citlivost detektoru ( $\text{V}\cdot\text{W}^{-1}$ )
$\Delta E_{ab}$	celková barevná změna (-)
$\Phi$	potenciál (V)
$\varepsilon$	aktivační teplota (K)
$\lambda$	vlnová délka (nm)
$\vartheta$	úhel měření ( $^\circ$ )
$\Theta_m$	rozdíl mezi teplotou tavení a teplotou substrátu (K)
$\kappa_s$	tepelná vodivost ( $\text{W}\cdot\text{cm}^{-1}$ )

### Zkratky

AFM	Atomic Force Microscopy
bcc	body-centered cubic
EDS	Energy Dispersive Spectrometer
EPMA	Electron Probe Micro Analysis
EPR-DL	Electrochemical Potentiodynamic Reactivation Double Loop
fcc	face-centered cubic
GIXRD	Grazing Incidence X-ray Diffraction
He-Ne	helium-neonový laser, vlnová délka 633 nm
IR	Infra Red, Infrared Radiation
OD	Optical Density
PLPC	pulzní laserová plazmová chemie
RTG	rentgenové záření

SDD	Silicon Drift Detector
SEM	Scanning Electron Microscopy
SIMS	Secondary Ion Mass Spectrometry
SKE	standardní kalomelová elektroda
SMA	SubMiniature version A
TRR	Time Resolved Reflectometry
UV-VIS	Ultra Violet-Visible

## 1. Úvod

Laserové zpracování materiálů zaznamenalo v posledním desetiletí výrazný posun v oblasti technických možností laserových systémů, ale i v jejich dostupnosti. Rychlý vývoj v oblasti moderních technologií laserového zpracování materiálů přináší otázky, jak vhodně zvolit laserový systém a parametry zpracování s požadavkem na vysokou efektivitu procesů a na specifické vlastnosti materiálů – jejich zachování nebo modifikaci.

Laserové značení je jedna z nejběžněji průmyslově používaných laserových aplikací. Kombinuje rychlost, trvanlivost a variabilitu. Využívá různých procesů pro ovlivnění povrchu materiálu a změnu jeho optických vlastností. Laserové značení má i svá omezení v obtížném dosažení barevného značení kompletní barevnou škálou na kovech či plastech. Jedná se o technicky náročnou technologii.

Problematika působení laseru na materiál při laserovém značení korozivzdorných ocelí je aktuální, věnuje se jí řada výzkumných prací. Práce zkoumají korozní odolnost a její ovlivnění působením laseru na materiál. Na korozní odolnost ve zkoumaném prostředí mají vliv vlastnosti ovlivněného povrchu a vlastnosti vzniklých oxidických vrstev. Požadavek značení korozivzdorných ocelí laserem společně s požadavkem na zachování korozní odolnosti je komplexní, a proto vyžaduje rozsáhlé experimentální zkoumání. Porozumění jednotlivým procesům při působení pulzního laseru na materiál je klíčové pro pochopení ovlivnění materiálu a vazeb na podmínky zpracování.

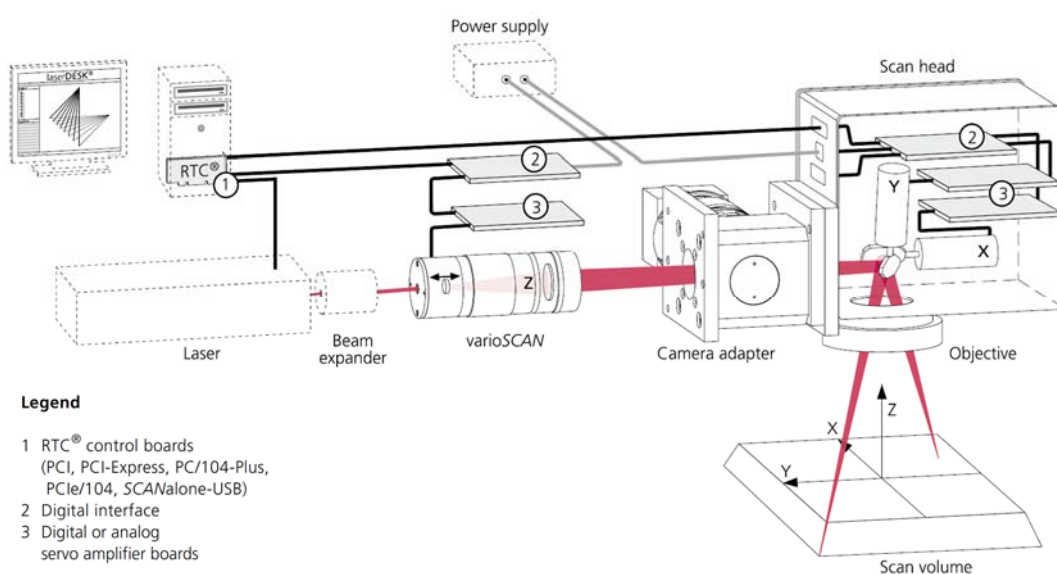
Pro zkoumání procesů při působení pulzních laserů na materiál se využívají metody, které jsou založené na odlišných fyzikálních principech. K pochopení probíhajících procesů je vhodné využít metod, které umožňují měřit časový průběh a prostorové rozložení teploty povrchu.

Disertační práce je řešena ve spolupráci Katedry fyziky Fakulty aplikovaných věd a oddělení Laserové technologie vysokoškolského ústavu Nové technologie – výzkumné centrum Západočeské univerzity v Plzni. Je zaměřena na výzkum vlivu parametrů laserového značení na korozní odolnost korozivzdorných ocelí. Dále na vývoj metody pro časově rozlišené měření teploty při procesu laserového značení a korelaci výsledků měření teplot s výsledky korozní odolnosti.

## 2. Současný stav problematiky

### 2.1. Laserové značení materiálů

Laserové značení je technologie úpravy materiálu, která využívá uspořádání laseru (pulzní nebo kontinuální laser) se skenovací hlavou (Obr. 1) k ovlivnění povrchu tak, aby byly změněny jeho optické vlastnosti. Laserové značení v sobě kombinuje rychlost, trvanlivost a variabilitu [1]. Jedná se o technologii bezkontaktní a bez přídavných materiálů, výrazně tak snižuje provozní náklady. Uplatnění nachází od běžného označování výrobků až po strukturování povrchu materiálů. Je to univerzální způsob využitelný pro zpracování kovů, plastů, keramik nebo kůží. Laserové značení je využíváno pro dekorační nebo informační účely, protože je možné vytvářet libovolné vektorové nebo rastrové obrazy.



Obr. 1: Optická cesta laserového systému pro značení [2].

Pro proces laserového značení jsou klíčové parametry laseru (vlnová délka  $\lambda$ , kvalita svazku  $M^2$ , profil svazku, průměrný výkon laseru  $P_{avg}$ , frekvence pulzů laseru  $F$ , délka pulzu laseru  $t_p$ , průměr spotu laseru  $d_s$ ) a parametry skenování (skenovací rychlost  $v$ , vzdálenost linií  $l_s$ ). Kombinací těchto parametrů je možné dosáhnout odlišných hodnot pulzní výkonové hustoty, hustoty energie v pulzu a rozdílného překryvu pulzů. Díky tomu lze přizpůsobit parametry laserového působení tak, aby mohly probíhat procesy měnící výsledný kontrast materiálu.

Pro laserové značení je možné využít různé druhy pevnolátkových laserů s odlišnými charakteristikami (vlnová délka, průměrný výkon, délka a energie pulzů). V současnosti se nejčastěji prosazují nanosekundové vláknové lasery s vlnovou délkou 1064 nm. Jejich konstrukce přináší několik výhod oproti starším typům Nd:YAG laserů. Je to možnost nastavení frekvence v širokém rozsahu 1 až 1000 kHz, volitelné délky pulzu 1 až 500 ns a zároveň mají velmi dobrou kvalitu výstupního svazku  $M^2 < 1,3$ . Vláknové lasery jsou vhodné zejména pro značení kovů, polovodičů

a plastů. Pro některé materiály, jako jsou určité plasty, sklo nebo organické materiály (dřevo, kůže) je vhodné použít lasery jiných vlnových délek a typů.

Pohyb laserového paprsku po povrchu materiálu požadovaným směrem a rychlostí zajišťuje skenovací hlava pomocí dvojice řízených galvanometrických zrcátek a f-theta objektivu. Velikost spotu je dána optickou konfigurací systému. Optická konfigurace následuje za výstupem laseru a obsahuje optické vlákno, izolátor, rozšiřovač svazku, skenovací hlavu a f-theta objektiv. Velikost spotu v ohniskové rovině f-theta objektivu skenovací hlavy je dána volbou optické konfigurace, vlnovou délkou a kvalitou svazku laseru.

Parametry značení, které jsou optimální z hlediska čitelnosti, se mohou pro různé materiály velmi významně lišit. Pro značení plastů lze využít skenovacích rychlostí až několik desítek metrů za sekundu, naopak pro kovy je pro dosažení shodného kontrastu potřeba využít rychlostí nejvýše stovek milimetrů za sekundu [1].

Při laserovém značení může docházet na povrchu materiálů k široké škále procesů od fyzikálních (ablace, ionizace, tavení, ohřev) po chemické (oxidace, narušení chemických vazeb). Rozhodujícími faktory určujícími, k jakému typu interakce dochází, jsou výkonová hustota a čas interakce s materiálem – délka pulzu.

Některé kovy, např. ocel nebo titan, mohou být značeny tak, že výsledné značení je barevné. Barevné laserové značení kovů je používáno již od roku 2000, využívá se různých laserových zdrojů a přístupů [1], [3], [4]. Zejména vláknové lasery jsou vhodné pro vytváření barevného značení na kovech a zároveň jsou cenově dostupné [5].

## **2.2. Laserové značení kovů**

### **2.2.1. Standardní metody značení ocelí**

Pro značení korozivzdorných ocelí je možné využít celou řadu zavedených technologií, jejich přehled je uveden v [6]:

*Elektrochemické barvení* – používá se ve velké míře od nástupu Inco-procesu (1972), který je založený na anodické chemické depozici  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Nepřidává žádnou další vrstvu na povrch, ani pigment, barva je řízena tloušťkou pasivační vrstvy oxidu chromu vrstvy vzniklé při anodizaci. Vyniká UV odolností. U austenitické korozivzdorné oceli je možné dosáhnout škály barev: bronzová, zlatá, červená, fialová, modrá a zelená, což odpovídá tloušťce 0,02 až 0,36 mikrometru oxidické vrstvy. U feritických korozivzdorných ocelí je možné dosáhnout pouze tmavě šedé barvy. Je možné takto stejnoměrně barvit velké plochy. Je však nutné při návrhu zpracovávaného dílu vzít v úvahu, že se jedná o interferenční barvy a odstín se může měnit v závislosti na pozorovacím úhlu (nebo pro oblé plochy). Další vlastností elektrochemického barvení je to, že pokud má barvená plocha reliéf ovlivňující odrazivost, tak je tímto procesem zachován. Proces elektrochemického barvení zvětšuje tloušťku pasivační vrstvy a korozní odolnost tím stoupá, zejména co se týká důlkové koroze. Elektrolyticky

barvené korozivzdorné oceli se používají pro vnější části architektonických prvků (fasády, sloupy, zastřešení), vnitřní stavební prvky pro malé zatížení, značky, loga, směrové tabule, sochy. Omezení je na plochy, které nepodléhají přílišnému opotřebením, protože není možnost, jak barvení opravit.

*Černění* – korozivzdorná ocel může být relativně snadno černěna ponořením do roztavené solné lázně dichromanu draselného. Teplota lázně je 400 °C a délka expozice se pohybuje od 5 do 30 minut, následuje oplach vodou. Tato metoda je relativně často používána v automobilovém průmyslu např. na ztmavení ramínek stěračů nebo absorbérů solárních panelů pro ohřev teplé vody. Povrch je více odolný proti poškrábání než povrch vytvořený elektrochemickou cestou.

*Physical vapor deposition (PVD)* – je možné využít mnoha technologických uspořádání. Při depozici vrstev je možné dosáhnout výborného řízení a kontroly struktury, homogenity a adheze deponovaných vrstev. Barvu vrstev lze dosáhnout zlatou, bronzovou, modrou, černou a vínově červenou. Tloušťka vrstvy je velmi malá, typicky 0,3 mikrometru a přitom je viditelná povrchová úprava substrátu před procesem depozice. Použití je pro aplikace, které vyžadují velkou odolnost proti opotřebením, např. kliky. Výhodou PVD vrstev je, že nejsou porézní a zabraňují tak pronikání znečištění a plynů z okolí k substrátu.

*Použití barevné fólie* – lze volit téměř libovolnou barvu a má své výhody pro aplikace s požadavkem na zvýšenou odolnost povrchu.

*Barvení* – je shodné s barvením jiných kovů a je spíše k estetickým účelům než pro protikorozní ochranu, protože korozivzdorná ocel je mnohem odolnější proti působení povětrnostních vlivů než barva.

*Kovové povlaky* – používají se nejčastěji na venkovní části zastřešení a panelů stěn. U korozivzdorných ocelí se kovové povlaky nepoužívají pro zvýšení korozní odolnosti, jako je tomu u uhlíkových ocelí. Používají se pro zlepšení barvitelnosti (cín) nebo jako náhrada – měděný povlak pro střešní krytiny. Výsledný vzhled odpovídá tomu, v jakém prostředí se používají.

### **2.2.2. Laserové značení ocelí**

Laserové značení ocelí se provádí pro informační nebo dekorační účely, kde je hlavním měřítkem viditelnost – čitelnost pouhým okem. Pro hodnocení takové viditelnosti a optimalizaci parametrů značení se využívají spektrofotometrická měření [1].

V případě estetického značení je rozhodujícím měřítkem kolorimetrická odlišnost vnímaná lidským okem mezi značeným a neznačeným povrchem. Pro toto hodnocení byl zaveden [1] kolorimetrický indikátor zvaný poměr svítivosti, s jehož pomocí lze posoudit míru čitelnosti značení. Spektrofotometrem se měří spektrální intenzita odraženého záření od měřeného povrchu srovnávací metodou. S použitím váhových funkcí pro spektrální účinnost skotopického vidění (tyčinkové noční vidění)

a fotopického vidění (čípky za vysoké intenzity osvětlení) lze hodnotit čitelnost značení pro lidské oko za nízkého osvětlení i za normálních světelných podmínek. Například na nerezové oceli je značení mnohem lépe viditelné při normálním osvětlení než při nízké intenzitě osvětlení, tytéž vlastnosti má plast fenol-formaldehyd. Naproti tomu u anodizovaného hliníku na intenzitě osvětlení nezáleží, shodné vlastnosti má plast polybutyltereftalát [1].

I když je laserové značení korozivzdorných ocelí známý proces, není v průmyslu příliš využíváno [7]. Oproti konvenčním produkčním metodám (ink-jet, anodizace, barvení) má laserové značení několik výhod. Mezi výhody patří zejména to, že je značení vytvořeno v jednom kroku a bez přidaných materiálů. Ve většině aplikací je laserové značení nejrychlejší a nejlevnější metodou. Flexibilita laserového značení je založena na principu laserového značení, kdy laserový svazek interaguje s povrchem materiálu a v místech interakce vytváří kontrastní značky.

### **2.2.3. Procesní strategie pro vytváření barevného značení**

Barevné značení na oceli lze vytvořit s použitím několika přístupů [5], [7]:

- a) Barva je vytvářena linie po linii. V závislosti na nastaveném výkonu a rychlosti skenování je voleno tepelné zatížení. Tím je řízena tloušťka vrstvy oxidu v ozářené oblasti. Aby byl dosažen jednotný vzhled plochy je nutné šířku linie (spotu) volit od 20 do 50 mikrometrů.
- b) Linie se překrývají a oxidická vrstva je vytvářena energií akumulovanou do více než jedné linie. Tloušťku oxidické vrstvy lze řídit nastavením výkonu, skenovací rychlosti a vzdáleností linií. Vloženou tepelnou energií do povrchu, která se pohybuje v řádech jednotek  $J \cdot mm^{-2}$ , je možné při tomto postupu řídit barevnost povrchu. V obou popsaných postupech a) a b) dochází při laserovém procesu k tavení povrchu materiálu a oxidická vrstva je vytvářena při tuhnutí a chladnutí povrchu.
- c) Vzdálenost linií je malá a skenovací rychlost je dostatečně vysoká, povrch je skenován mnohokrát za sebou a laser působí jako plošný zdroj. Zároveň jsou parametry laseru voleny tak, aby nedocházelo k tavení povrchu materiálu. Výsledná oxidická vrstva je velmi stejnoměrná a linie značení nelze rozeznat ani při použití mikroskopu.
- d) Každý puls laseru vytvoří po dopadu na povrch roztavený kruh s taveninou, a když ztuhne, tak okraje těchto kruhů s taveninou vytvoří difrakční povrch. Při pohledu na povrch je možné pozorovat různé barvy v závislosti na úhlu pozorování povrchu.

Všechny popsané metody je možné urychlit, pokud se provádí v atmosféře se zvýšeným obsahem kyslíku [5], který urychluje růst a zvyšuje tloušťku oxidické vrstvy. Pro dosažení shodného značení je pak zapotřebí nižšího výkonu laseru.

#### 2.2.4. Barevné laserové značení kovů

Laserovým značením některých kovů lze dosáhnout různých barev značení. Barvy vznikají díky růstu oxidických vrstev na povrchu kovu nebo díky vytvoření difrakčních struktur na povrchu.

Tenké vrstvy oxidů vytvářejí interferenční barvy a různá barevnost značení je dosažena díky odlišnosti v tloušťce vytvořených vrstev [4]. Vysvětlením původu závislosti odrazivosti a vnímání barev na laserově značeném povrchu je interference mezi odraženým světlem od povrchu a od rozhraní kov vrstva. Tento jev je popsán Fresnelovými rovnicemi. Část světla je odražena od vrchního povrchu a část je po průchodu oxidickou vrstvou odražena povrchem kovu. Obě odražené vlny spolu interferují v závislosti na fázovém rozdílu. Tento součet dvou vln může zvýšit nebo snížit měřenou odrazivost.

K silnějším interferencím světla dochází v případě silnějších vrstev ( $1/2$  nebo  $1/4 \lambda$ ). V případě laseru jsou vytvářené vrstvy částečně transparentní, a proto jsou barvy pozorovány v případě mírného interferenčního účinku. To je možné podložit tím, že barevná změna při změně pozorovacího úhlu je jen mírná.

Například u titanu se laserovým značením na povrchu vytvoří vrstva složená ze směsi polykrystalických fází oxidů  $Ti_2O$ ,  $TiO$ ,  $Ti_2O_3$  a  $TiO_2$ . Tloušťka vrstvy může být od 25 do 166 nm, od zlaté po zeleno-růžovou barvu [3].

Tloušťku vrstvy vytvořenou laserovým značením lze stanovit pomocí několika metod:

- Měření spektrální odrazivosti UV-VIS spektrometrem a s využitím jednoduchého modelu propustné vrstvy na kovovém povrchu. Touto metodou je určena tloušťka vrstvy a index lomu vrstvy na kovovém povrchu.
- Pomocí elipsometrického měření, kdy je naměřena změna polarizace při odrazu od vzorku. S použitím měření pro více úhlů dopadu je možné při použití numerických modelů (Cauchy disperzní model) fitovat parametry – index lomu a extinkční koeficient tak, až vypočtené změny odpovídají naměřeným hodnotám [8].
- S použitím řádkovacího elektronového mikroskopu (SEM) při velkém zvětšení a pozorováním nakloněného řezu nebo lomu vzorku [5], [9].

Složení vrstev je možné charakterizovat následujícími metodami:

- GIXRD měřením – jedná se o RTG difrakční analýzu s využitím nesymetrické geometrie, kdy je RTG lampa nastavena pod pevným úhlem (v případě tenkých vrstev  $1^\circ$ ) a pohybuje se pouze detektor. Tato metoda difrakce pod malým úhlem je vhodná pro měření tenkých vrstev.
- Ramanova spektroskopie – je analytická technika vhodná pro studium chemického složení, laserem ozářené oblasti. Je rychlá a nedestruktivní a velmi citlivá na změny chemických vazeb. Změny vznikají díky lokálním narušením nebo indukovaným fázovým transformacím.



- SIMS - hmotnostní spektrometrie sekundárních iontů s hloubkovým profilováním, hodnota odprašovací rychlosti může být použita pro stanovení tloušťky vrstvy [10].

Morfologii povrchu je možné hodnotit profilometrem, optickým mikroskopem, SEM (řádovací elektronovou mikroskopií) nebo AFM měřením (mikroskopií atomových sil).

Laserové značení kovů je možné srovnávat s jinými technologiemi, jako je například anodizace, kdy také dochází k růstu oxidických vrstev avšak s využitím elektrochemických mechanismů [3]. V případě anodizace je tloušťka vrstvy oxidu na titanu přímo úměrná použitému polarizačnímu potenciálu. V případě anodizace titanu dochází k nespojitosti v závislosti tloušťky oxidu na polarizačním potenciálu. Tuto nespojitost lze korelovat se změnou struktury vznikajícího oxidu, kdy namísto amorfního oxidu začíná vznikat anatas, jehož vznik je ohraničen prahovým potenciálem 70 V [4].

V případě titanu je tloušťka vrstev vytvořených pomocí anodizace velmi podobná tloušťce vrstev vytvořených laserem [3]. Procesy vytváření oxidických vrstev jsou však velmi odlišné. Anodizací vzniká vrstva amorfního transparentního  $\text{TiO}_2$  na povrchu při pokojové teplotě. Působení laseru je vysokoteplotní proces a oxidické vrstvy vznikající na povrchu jsou polykrystalické. Podíl krystalických fází ve vrstvách je možné ovlivňovat skenovací rychlostí. Při vysokých skenovacích rychlostech vznikají vrstvy  $\text{TiO}_2$  s nízkou krystalinitou a s nízkým podílem  $\beta\text{-Ti}_2\text{O}_3$ . Se snižující se rychlostí skenování je vrstva  $\text{TiO}_2$  více krystalická a zvyšuje se podíl  $\beta\text{-Ti}_2\text{O}_3$ . To lze vysvětlit zvýšením teploty při použití nižších skenovacích rychlostí [3].

### **Laserem indukované periodické povrchové struktury (LIPSS)**

Jedná se o vytvoření struktury, která mění barvu oceli, hliníku, zlata nebo platiny. Technikou Single Beam Direct Laser Writing (SBDLW) lze provést změnu barvy korozivzdorné oceli vytvořením periodických mikrodírek nebo mikro/nano-mřížek. Různých barev korozivzdorné oceli je dosaženo vytvořením periodické mikro/nano mřížky tvořené různě širokými liniemi a různou mřížkovou periodou. Je dosaženo různých barev při osvětlení pod různým úhlem. Průměr nanostruktur je v rozsahu 10 až 60 nm [11].

S použitím ultrakrátkých pulzů je možné pomocí polarizace laserového záření řídit orientované nanostruktury ve formě vlnek na povrchu. Jejich rozměr je menší než vlnová délka viditelného spektra. Nejedná se o proces ablace. Touto cestou je možné realizovat komplexní proces vkládání, kalibrace a čtení barevného obrazu na povrchu oceli AISI 304. Využívá se jev difrakce, ke kterému dochází po osvětlení nanostruktur nekoherentním světlem. Optické vlastnosti vlnek jsou velmi podobné difrakční mřížce. Každé orientaci nanostruktury na povrchu odpovídá jedna barva. Na zvoleném obraze je určen počet hlavních barev a tyto barvy jsou spojeny s barevnými třídami laserového procesu. V porovnání s existujícími nástroji pro značení je

výhodou velmi těžká realizovatelnost kopií. Naopak nevýhodou je vysoká pořizovací cena zařízení [12].

„Černění“ – zvýšení pohltivosti vyleštěných kovů tím, že jsou na povrchu vytvořeny drážky a mikro až nano-reliéf s použitím pulzů femtosekundového laseru. Dochází navíc ke zvýšené absorpci, když je světlo polarizováno kolmo k drážkám LIPSS. Mřížka LIPSS efektivně absorbuje příchozí světlo [13].

### 2.3. Oxidace povrchu kovu

Popis procesů probíhajících při oxidaci povrchu kovů uváděných v této kapitole je souhrnně popsán v knize [14]. Oxidace povrchu kovu v oxidačním prostředí je známý jev. Čisté povrchy většiny kovů spontánně reagují s kyslíkem a vytvářejí přirozenou vrstvu oxidu. Vrstva přirozeného oxidu vzniká na čistém povrchu mnoha kovů (Al, Ti, Nb) spontánní reakcí na vzduchu při pokojové teplotě. Tato vrstva má typicky tloušťku 10 – 100 Å a má velkou hustotu a zabraňuje tím další oxidaci povrchu. Pro mnohé aplikace jako je lokální kalení, chemická pasivace, elektrická izolace je vhodné zvýšit tloušťku oxidické vrstvy nebo stimulovat povrch materiálů, které spontánně s kyslíkem ze vzduchu nereagují. Nejčastěji jsou pro oxidaci povrchu využívány zavedené metody ohřevu celého substrátu v oxidující atmosféře nebo oxidace s využitím plazmatu.

#### 2.3.1. Základní mechanismus tvorby přirozené oxidické vrstvy

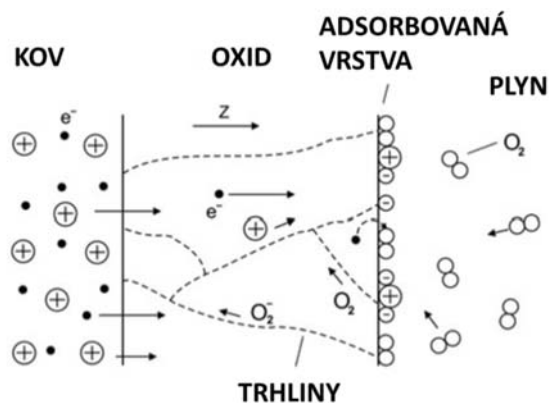
Tvorba přirozené oxidické vrstvy zahrnuje transport kyslíku z okolní atmosféry k povrchu, adsorbci molekul kyslíku na povrchu, transport elektronů do adsorbovaného kyslíku a elektrickým polem zrychlenou difúzi částic skrz oxidickou vrstvu.

Adsorpce kyslíku, který je silně elektronegativní, je na povrchu kovů a polovodičů podporována transportem elektronů. Disociativní chemisorpce je snazší pro  $O_2^-$ , protože vyžaduje energii jen 3,8 eV (326 nm) v porovnání s energií potřebnou pro disociaci molekul  $O_2$  (5,1 eV).

Chemisorbovaný kyslík reaguje s ionty/atomy povrchu a vytváří ultratenkou oxidickou vrstvu, jejíž další růst se může dít tunelováním elektronů a difúzí částic rostoucí vrstvou. Tento proces se sám ukončí, protože se sníží jeho pravděpodobnost s růstem tloušťky vrstvy.

Růst *první* a několika dalších vrstev je řízen transportem elektronů, iontů, atomů a molekul skrz oxidickou vrstvu, jak je schématicky ukázáno na Obr. 2.

V *tenkých vrstvách* a pro nabitě částice je tento proces urychlen/zpomalen elektrickým polem, které je vytvořeno přenosem elektronů z kovu do adsorbovaných molekul kyslíku. Tento proces se uplatňuje, dokud není dosaženo částečně rovnovážného stavu. Odpovídající rozdíl potenciálů na oxidické vrstvě je typicky řádově 1V a nezávisí na tloušťce vrstvy.



Obr. 2: Model pro oxidaci povrchu kovu: ionty kovu difúzí pronikají k povrchu a reagují s kyslíkem, difúze je urychlována trhlinami v oxidické vrstvě.

Pro *silné vrstvy* je dominantní difúze. Pro většinu kovů, jako jsou Cu, Fe, Pb, Zn atd., dominuje difúze kationtů kovů, které po dosažení povrchu reagují s adsorbovaným kyslíkem. Oxid tak roste na rozhraní plyn-povrch oxidu. Pro oxidy Hf, Nb, Ta, W a Zr se ukazuje dominantní difúze kyslíku a k růstu vrstvy dochází na rozhraní kov-oxidická vrstva. Dominance procesů difúze se mění s teplotou.

Je možné rozlišit tři různé oblasti oxidace:

*Velmi tenké vrstvy* – v počáteční fázi růstu jsou vrstvy velmi tenké a intenzita elektrického pole  $E$  je nastavena tunelováním elektronů,  $E \approx \Phi/h$ , řádově  $10^7 \text{ V}\cdot\text{cm}^{-1}$ , kde  $h$  je tloušťka vrstvy. Transport iontů je dominantní díky elektrickému poli, kinetická rovnice:

$$\frac{\partial h}{\partial t} = k'_0 \exp\left(-\frac{\varepsilon}{T}\right) \exp\left(\frac{h_M}{h}\right), \quad (1)$$

kde  $k_0 \approx 10^4 \text{ cm/s}$ ,  $\varepsilon = \Delta E/k_B$  je aktivační teplota v Kelvinech. Tato rovnice platí pro tloušťky vrstvy  $h = 20-100 \text{ \AA} \ll h_M = q \cdot a \cdot \Phi/k_B T \approx 100-1000 \text{ \AA}$ . Kde  $a$  je vzdálenost mezi skoky iontu (řádově mřížková konstanta), a předpokládáme  $q = e$ .

*Tenké vrstvy* – po počáteční fázi oxidace, pro tloušťky  $h_M = 100-1000 \text{ \AA} < h < h_D$ . Elektrony mohou snadno pronikat vrstvou. Driftový tok iontů je úměrný elektrickému poli  $E = \Phi/h$  (jako v případě Ohmova zákona). Závislost oxidace je možné popsat transportní rovnicí a Poissonovo rovnicí. Kinetická rovnice má potom tvar:

$$\frac{\partial h}{\partial t} = \frac{k_{0n}}{h^n} \exp\left(-\frac{\varepsilon_{0x}}{T}\right) = \frac{k_n}{h^n}, \quad (2)$$

kde  $k_{0n}$  je konstanta,  $\varepsilon_{0x} = \Delta E_{0x}/k_B$ ,  $\Delta E_{0x}$  zahrnuje aktivační energii difúze částic skrz oxidickou vrstvu a další energie charakterizující procesy na rozhraní,  $n = 0, 1, 2$  - závisí na materiálu a na oblasti povrchové oxidace.

Lze uvažovat tři odlišné systémy:

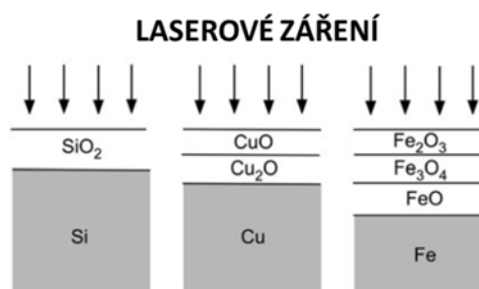
- i) Pro intersticiální difúzi, typickou pro oxidaci kovů jako jsou Al, Zn, atd. je  $N_i = \text{konst.}$  (koncentrace iontů uvnitř vrstvy),  $dh/dt \propto h^{-1}$ , tj.  $n = 1$  dostáváme parabolický vztah:  $h^2 = 2k_1t$ ;
- ii) Pro substituční difúzi, která je typická pro Cu, Fe, atd., je koncentrace  $N_i \propto \Phi/h$  (oxidickou vrstvu je možné chápat jako kondenzátor s konstantním rozdílem potenciálů  $\Phi$ ),  $dh/dt \propto h^{-2}$ , tj.  $n = 2$  a dostáváme kubickou závislost  $h^3 = 3k_2t$ ;
- iii) Pro nekompaktní vrstvy anebo v případě, že se  $k_1$  zvyšuje s  $h$ , často pozorujeme zdánlivě lineární závislost  $h = k_0t$ . Tato závislost je typická pro oxidaci Mg.

*Silné vrstvy* – elektrické pole na povrchu klesá k nule ve vzdálenosti  $h_D \approx \left( \frac{\varepsilon k_B T}{8\pi N_e e^2} \right)^{\frac{1}{2}}$ , což je tloušťka dvojité vrstvy vztažené k prostorovému náboji vytvořeného v blízkosti povrchu oxidu nebo v rozhraní kov-oxid v závislosti na uvažovaném systému. Takže pro vrstvy s tloušťkou  $h \approx 10^4 \text{Å} \gg h_D$ , lze elektrické pole zanedbat a uvažovat pouze normální difúzi částic, která určuje rychlost růstu vrstvy. Opět platí parabolický vztah (Wagnerova rovnice):

$$h^2 = 2k'_1 t, \quad (3)$$

kde  $k'_1 = k'_{01} \cdot e^{-\varepsilon_d/T} \propto D$ .

*Předchozí vztahy (1) a (2) platí pro chemicky jednosložkové a homogenní vrstvy. Běžně se však koncentrace kyslíku mění s hloubkou, takovéto chemické nehomogenity lze popsat multivrstvou strukturou ukázanou na Obr. 3. Složení a koncentrace vrstev závisí na parametrech laserového zpracování. V takovém případě se kinetika stává více komplexní a popisuje se např. Wagner-Valence teorií.*



Obr. 3: Laserem indukovaný růst oxidů na různých materiálech, vícevrstvá struktura vrstev. [14].

### 2.3.2. Vliv laserového záření

V ozářené oblasti vyvolá laser zvýšení teploty, díky němuž dojde ke zvýšení rychlosti reakcí a difúze v ozářené oblasti. Změna tloušťky vrstvy  $h$  mění absorpci díky interferenci a dochází tak k oscilacím laserem indukované teploty. Díky teplotním změnám a tedy změnám koeficientu  $k_n$  v rovnici (2) pro tenké vrstvy je koeficient  $k_n$

závislý na teplotě, která se mění. Při modelování laserem zvýšené oxidace je tak nezbytné řešit kinetické rovnice v diferenciálním tvaru.

Teplotní gradient indukovaný laserovým zářením zvyšuje transport částic tepelnou difúzí díky vytváření napětí, namáhání, trhlin a jiných defektů.

V případě působení pulzního laseru nemohou některé fáze nukleovat nebo tvořit rozsáhlejší krystaly, zatímco termodynamicky nestabilní fáze se mohou objevit. Vznikající oxidy mají odlišnou morfologii, složení a tloušťku ve srovnání s oxidy vzniklými při delší tepelné expozici. Vrstvy s tloušťkou pod 100 nm mají jednofázovou strukturu.

*Fototepelná oxidace* zahrnuje všechny následující procesy: transport kyslíku a částic s obsahem kyslíku z plynné fáze k pevnému povrchu a adsorpční kinetiku těchto částic; netepelné oxidační mechanismy; transport iontů kovu a kyslíku skrz oxidickou vrstvu při velkém gradientu teploty; difúzi částic podél hranic zrn a trhlin v oxidické vrstvě; nukleaci a růst krystalků; efekty díky nerovnováze v systému, když jsou teplotní změny systému rychlejší než chemická relaxace systému; laserem vyvolaná tepelná i netepelná dekompozice, transformace nebo ablace oxidu, který je již vytvořen.

Při *oxidaci pulzní laserovou plazmovou chemií (PLPC)* plazma vytvořené díky ozáření povrchu laserem v blízkosti povrchu obsahuje reaktivní částice, které mohou reagovat s povrchem substrátu a vytvářet tak chemicky modifikovanou vrstvu. Pro vyšší intenzity laserového záření hrají důležitou roli ablace a formace klastrů uvnitř plazmatu. Za vyšších tlaků klastry kondenzují na povrchu a vytvářejí vrstvu ze spojených nanočástic. Konkurojí si dva mechanismy – oxidace PLPC a ablace oxidické vrstvy laserem, která již byla vytvořena. Ve srovnání s vrstvami vytvořenými fototepelnou oxidací nebo konvenční oxidací, jsou vrstvy vytvořené pomocí PLPC lépe stechiometrické oxidy. Vrstev s dobře řízeným složením a tloušťkou je těžké dosáhnout jinak než PLPC. Modifikace ocelových substrátů – kondenzované částice oxidů železa mění povrch k odpovídajícím adhezním a korozním vlastnostem, velikost nanočástic lze řídit parametry laseru, tlakem a složením okolní atmosféry.

*Fotochemické mechanismy* lze považovat za podstatné v případě, že energie fotonů je shodná s energií pro určitou excitaci některé z přeměn: vzdálené UV laserové záření způsobuje disociaci kyslíku z plynné fáze, tvorbu ozónu, který efektivně reaguje s povrchy materiálů a sloučeninami s obsahem kyslíku. UV laserové záření může přímo excitovat absorbovaný kyslík a tak provádět jeho disociaci.

## **2.4. Vytváření oxidických vrstev lasery**

### **2.4.1. Vytváření oxidické vrstvy působením UV laseru**

Jednofotonová disociace kyslíku může nastat pro 5,1 eV, což odpovídá vlnové délce 240 nm. Různé barvy lze vytvořit změnou výkonu laseru, umístění vzorku vůči ohniskové rovině a také směrem řádkování, skenovací rychlostí, hustotou řádkování

a počtu průchodů. Výkon a umístění vzorku vzhledem k ohniskové rovině ovlivňují výkonovou hustotu, která je aplikována na povrch při procesu značení.

Pro rychlost značení při skenovacích rychlostech 400 a 500 mm·s<sup>-1</sup> je možné rozlišit tři druhy mikrostruktury [10] – nepravidelné ostrůvky různých tvarů a velikostí, tmavé body uvnitř větších ostrůvků a základní materiál. Mikrostruktura tvořená ostrůvky je vytvořena díky nepravidelnému růstu oxidu při rychlém ohřevu laserovým svazkem. Tmavé body jsou Cr precipitáty vytvořené během procesu oxidace. Na SEM snímcích lze rozlišit oxidickou vrstvu díky tomu, že oxidická vrstva je polovodičem a je více světlá než základní materiál při SEM zobrazení. Po sobě jdoucí skenování plochy laserem vytváří kontinuální/nepřerušovanou vrstvu oxidu. To se projevuje vymizením ostrůvků z mikrostruktury.

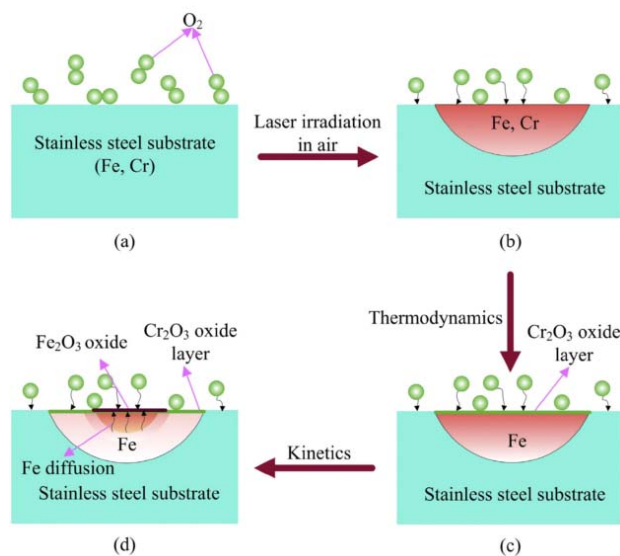
Oxidickou vrstvu lze rozdělit do několika úrovní – pod-vrstev. Ve vrstvě I (od povrchu) je obsah kyslíku konstantní a obsah Ni a Si klesá na konci vrstvy I na jejich minimum. Ve vrstvě II dochází k poklesu obsahu kyslíku na nulu a obsah Ni a Si stoupá k maximálním hodnotám. Vrstva III neobsahuje kyslík a podíl Fe, Cr, Ni, Mn a Si se dostává k hodnotám, jako jsou v základním materiálu. Nárůst oxidické vrstvy se při opakovaném skenování zpomaluje. Po prvním a druhém průchodu je nárůst tloušťky první vrstvy 169 nm, pro třetí a čtvrtý průchod se snižuje na 30 nm/průchod a pro další průchody se snižuje až na 4-5 nm/průchod. Přitom tloušťka druhé vrstvy se snižuje s rostoucím počtem průchodů, což může být způsobeno částečnou transformací vrstvy II na vrstvu I. Při použití nižší skenovací rychlosti je růst oxidické vrstvy rychlejší [10].

Jsou tři možnosti, jak je vytvářena oxidická vrstva: (i) Fe i Cr reagují s kyslíkem zároveň za působení laseru díky dostatečně vysoké teplotě umožňující železu konkurovat Cr v reakci s kyslíkem na povrchu. (ii) Nejprve selektivní Cr oxidace, vytvoření ultratenké vrstvy Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a následné difúzi Fe skrz tenkou vrstvu a vytváření Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na povrchu. (iii) Dochází k oběma popsaným procesům a koncentrace Cr v podpovrchové vrstvě ukazuje na difúzi Fe.

Oxidická vrstva je tvořena duplexní strukturou [10], kdy vnitřní část je tvořena oxidem Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a vnější část je Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. To je patrné z průběhu normalizovaného obsahu Fe a Cr po 2,3 a 6 opakování skenování. Při prvním průchodu vyšší skenovací rychlostí dochází k reakci chemisorbovaného kyslíku na povrchu s chromem, díky tomu že chrom má větší afinitu ke kyslíku. Na povrchu se vytvoří ultratenká vrstva oxidu Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Při dalších následných průchodech laseru, nezávisle na použité skenovací rychlosti, dochází k difúzi Fe k povrchu kde reaguje s kyslíkem. Poměr obsahu Cr:Fe na povrchu tak rychle klesá. Největší koncentrace Cr je v podpovrchové vrstvě, kdy maximální poměr Cr:Fe je 5,1:1 v hloubce 155 nm pod povrchem, to souhlasí s tloušťkou vrstvy I. Na vnitřní straně má vrstva Cr oxidu spinelovou strukturu FeFe<sub>2-x</sub>Cr<sub>x</sub>O<sub>4</sub>, kde 0 < x < 2. Na vnější straně tuhého roztoku Fe oxidu je čistý oxid železa. Tato vrstva má stále ochranný charakter díky obsahu Cr.

## 2.4.2. Růst oxidické vrstvy působením IR laseru

Mechanismus oxidace korozivzdorné oceli působením laseru převážně závisí na termodynamice a kinetice. Z hlediska termodynamiky je možné hodnotit pomocí Gibbsovy volné energie, že kyslík má větší afinitu k chromu, tj. vznik oxidu  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  je termodynamicky preferován. Naproti tomu Fe má nejvyšší mobilitu v oxidické vrstvě, a proto je tvorba  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  řízena kinetikou spíše než termodynamikou [15]. Je možné popsat tvorbu vrstvy na schématu zobrazeném na Obr. 4: při ozáření povrchu laserem jsou ionizované molekuly  $\text{O}_2$  chemisorbovány na povrchu a reagují preferenčně s chromem a vytváří tenkou vrstvu  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Avšak díky vyšší mobilitě Fe za vysokých teplot ve středu spotu difúzí pronikají ionty Fe vrstvou  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  a reagují s kyslíkem za vzniku  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  a vzniká tak duplexní struktura vrstvy.



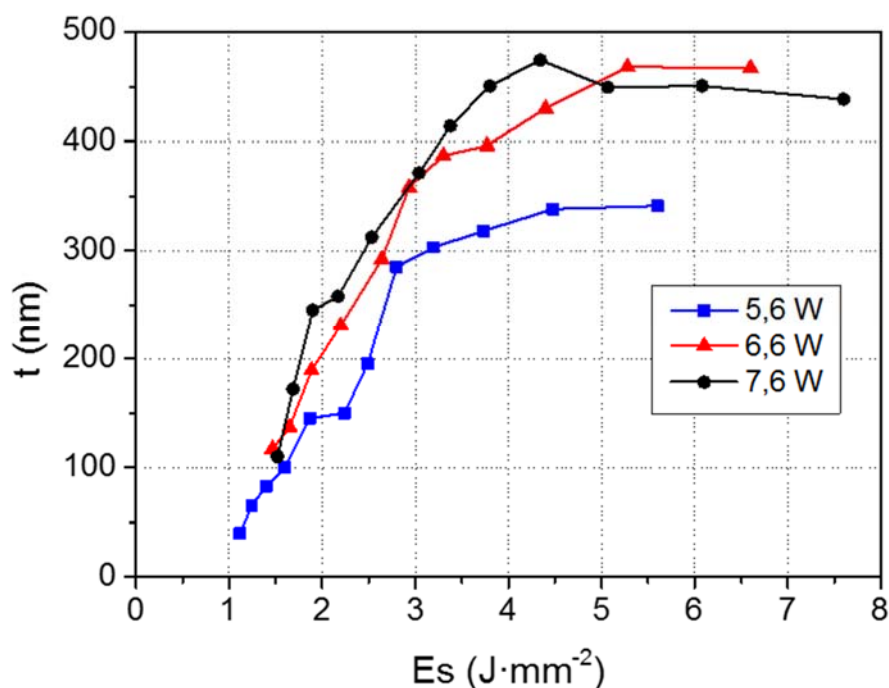
Obr. 4: Schéma oxidačních procesů a mechanismů na korozivzdorné oceli při ozáření laserem [15].

Pro popis procesu značení z hlediska energetické bilance se zavádí hodnota celkové vložené energie  $E_s$  (označována někdy jako fluence) [ $\text{J}\cdot\text{mm}^{-2}$ ]. Pro výpočet je možné použít vztah [9]:

$$E_s = \frac{E_p N_p}{A} = \frac{P_{avg} N_p}{A \cdot F} = \frac{P_{avg}}{v \cdot l_s}, \quad (4)$$

kde  $E_p$  je energie v pulzu a  $N_p$  je celkový počet pulzů použitý na plochu  $A$ ,  $P_{avg}$  je průměrný výkon laseru,  $F$  je frekvence pulzů,  $v$  je rychlost skenování a  $l_s$  je vzdálenost linií.

Celkovou vloženou energii  $E_s$  lze použít pro hodnocení procesu z hlediska růstu vrstvy. Bylo provedeno velmi podrobné měření tloušťky vrstev [9] vytvořených s různými hodnotami výkonu a rychlosti skenování, kdy pro danou vrstvu (dané  $E_s$ ) byla měřena tloušťka v 75 bodech. Naměřenou závislost [9] lze převést na závislost tloušťky vrstvy na celkové vložené energii zobrazenou na Obr. 5.



Obr. 5: Závislost tloušťky oxidu na celkové vložené energii při různých výkonech laseru [9].

Z měření tloušťky v závislosti na energii  $E_s$  je patrné, že tloušťka se s rostoucí hodnotou  $E_s$  zvyšuje. Není však vyšší než 500 nm, protože pro malé skenovací rychlosti  $100 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$  – dochází k ablaci, protože pro  $E_s > 8,0$  a  $6,0 \text{ J}\cdot\text{mm}^{-2}$  lze pozorovat hmotnostní úbytek.

Složení vrstvy hodnocené EDS ukazuje, že spodní polovina oxidické vrstvy ( $h = 400 \text{ nm}$ ) je bohatá na oxidy Cr a obsahuje také Mn, zatímco vrchní polovina obsahuje oxidy Fe. Složení vrstvy je podobné duplexní struktuře dosažené působením UV laseru [10]. Tenké vrstvy pod 200 nm obsahují oxidy Cr, také Mn a určité míře i Fe, ale nejsou pokryté na železo bohatou částí vrstvy oxidu.

Mikro RTG difrakce ukazuje nárůst oxidů se spinelovou strukturou ( $\text{MnCr}_2\text{O}_4$ ,  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) pro skenovací rychlost  $150 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$  a nižší, odpovídá to celkové vložené energii  $3,73 \text{ J}\cdot\text{mm}^{-2}$ .

Měřené mřížkové konstanty velmi dobře odpovídají oxidům ( $\text{MnCr}_2\text{O}_4$ ,  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) ale neodpovídají oxidu  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .  $\text{MnCr}_2\text{O}_4$ ,  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  mají shodně spinelovou strukturu (prostorová mřížka skupina Fd-3m) s mřížkovou konstantou 8,40 Å. Je možné, že pro silné vrstvy je vrchní polovina tvořena  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  zatímco spodní polovina je tvořena  $\text{MnCr}_2\text{O}_4$  oxidem. Tenké vrstvy obsahují nejspíše jen jednoduchou fázi  $\text{MnCr}_2\text{O}_4$ .

RTG difrakční analýzy ukazují, že oxidická vrstva je polykrystalická a její struktura je spinelová s mřížkovou konstantou 8,40 Å. Jedná se spíše o  $\text{MnCr}_2\text{O}_4$  a  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . TEM a EDS analýzy ukazují, že laserové ozáření mění podstatně složení a strukturu povrchu



materiálu. Růst oxidu ochudí substrát o Cr do hloubky, která je rovná nebo je o trochu menší než hloubka přetavené oblasti. Malý objem materiálu blízko povrchu se transformuje do fáze s krychlovou prostorově středěnou mřížkou (bcc), která může být identifikována jako ferit nebo jako nízko tetragonální martenzit [9].

Prahovou energii pro tavení substrátu  $E_{dm}$  pro zjednodušený případ homogenního ozáření povrchu je možné určit z rovnice [14]:

$$E_{dm} = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \kappa_s \Theta_m \sqrt{\frac{t_p}{D}}, \quad (5)$$

kde  $\kappa_s$  je tepelná vodivost,  $t_p$  je délka pulzu,  $D$  je tepelná difuzivita a  $\Theta_m$  je rozdíl teploty tavení a teplotou substrátu. Pro ocel AISI 304 jsou  $\kappa_s = 0,24 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-1}$ ,  $D = 0,041 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  a teplota tavení je 1700 K.

Vytvořená oxidická vrstva s tloušťkou 20 až 40 nm vykazuje difúzní odrazivost s průměrnou odrazivostí 20 až 60 % ve viditelném spektru. S růstem tloušťky se průměrná odrazivost ve viditelném spektru snižuje na 20 až 30 % pro tloušťky 65 až 340 nm. Odrazivost je ovlivněna interferencí a útlumem na vrstvě.

#### 2.4.3. Stabilita laserového značení

Změny procesních parametrů vlivem vnějších podmínek ovlivňují opakovatelnost barevného laserového značení. Nejčastěji dochází k odchylce od nastavených procesních parametrů (výkon, frekvence pulzů) nebo ke změně teploty materiálu a pozice vzorku vzhledem k ohniskové rovině. Stabilitou laserového značení se podrobně zabývá práce [16].

Pro hodnocení barevné změny lze použít spektrometr a zdroj světla s definovanou barevnou teplotou. Měřením je pro povrch zjištěna hodnota  $\Delta E_{ab}^*$  (total colour difference) v CIE L\*a\*b barevném prostoru.

Pro počáteční teploty vzorku v rozsahu od 1 do 40 °C nebyl naměřen podstatný rozdíl ve výsledné barevnosti ( $\Delta E_{ab}^*$  menší než 7). Shodně jako s počáteční teplotou se nemění barevnost pro různou tloušťku plechů v rozsahu 0,6 až 1,0 mm (v případě, že není řízena teplota plechu při procesu značení – termoelektricky).

Vliv polohy značené plochy relativně k ohniskové rovině na barevnost značení je významný. Odchylka značené plochy od ohniska způsobí rozdíl ve velikosti spotu [16]:

$$d_s^2(z) = d_{s0}^2 + \left[ \frac{M^2 \lambda (z - z_0)}{\pi d_{s0}} \right]^2 \quad (6)$$

kde  $d_{s0}$  je velikost laserového spotu v ohniskové rovině ( $z = 0$ ).

Vlivem rozdílné velikosti spotu dojde při změně polohy relativně k ohniskové rovině ke změně v hustotě výkonu [16]:

$$\Delta PD(z)[\%] = \frac{d_s^2(z) - d_{s0}^2}{d_s^2(z)} \times 100\% = \frac{[M^2 \lambda(\Delta z) / \pi d_{s0}]^2}{d_{s0}^2 + [M^2 \lambda(\Delta z) / \pi d_{s0}]^2} \times 100\%. \quad (7)$$

Akceptovatelný je rozdíl  $\Delta E_{ob}^* < 7$  je pro odchylku umístění  $\pm 0,7$  mm od ohniskové roviny pro systém s  $M^2 = 1,5$  a vlnovou délkou 1064 nm a velikostí laserového spotu v ohniskové rovině 40  $\mu$ m. Změna v hustotě výkonu je např.  $\Delta PD = 7,5\%$  pro  $\Delta z = 0,6$  mm.

Vliv výkonu je obdobný jako umístění vzorku mimo ohniskovou rovinu. Odchylka výkonu menší než 6,5 % nevyvolá podstatnou barevnou změnu,  $\Delta E_{ob}^* < 5$ . Tento požadavek na opakovatelnost překračuje dlouhodobou stabilitu výkonu použitého typu laseru. Tento problém lze řešit kontinuálním měřením výkonu a udržováním jeho konstantní hodnoty.

Ve většině případů se používá pro laserové značící systémy f-theta objektivů (namísto telecentrických). F-theta objektivy umožňují fokusování laserového svazku na rovnou pracovní plochu, ale geometrie laserového spotu není zcela fixní, vlivem dopadu laserového svazku pod úhlem. Když je laserový svazek vychylován pod úhlem, dochází k prodloužení laserového spotu v závislosti na vychylovacím úhlu:

$$d_s(\varphi) = \frac{d_{s0}}{\cos \varphi}, \quad (8)$$

tím ke změně výkonové hustoty:

$$\Delta PD(\varphi)[\%] = \frac{d_{s0} \cdot d_s(\varphi) - W_0^2}{d_{s0} \cdot d_s(\varphi)} \times 100\% = (1 - \cos \varphi) \times 100\%. \quad (9)$$

Tento nedostatek lze korigovat dvěma způsoby: buď použitím telecentrického objektivu, kde je výstupní úhel vždy nulový, a nebo zvýšením výkonu proporcionálně k vychylovacímu úhlu.

Vliv velikosti skenovaných polí – je způsoben díky akumulaci tepla a ovlivňuje opakovatelnost. Pro zkoušené velikosti značených polí 5×5 až 14×14 mm je akceptovatelný  $\Delta E_{ob}^* < 2,5$  až 5.

## 2.5. Vliv laserového značení na korozní odolnost korozivzdorných ocelí

Výzkumné práce zaměřené na objasnění vlivu laserového značení na korozní odolnost korozivzdorných ocelí probíhaly ve světě v posledním období s využitím prakticky všech typů laserových zdrojů. V publikacích [17] až [28] jsou představeny výsledky analýz značení pomocí femtosekundových, nanosekundových, milisekundových a kontinuálních laserů.

### 2.5.1. Femtosekundové značení

Použití femtosekundového laseru pro značení oceli 316 L je předmětem výzkumu publikovaného v [17]. Bylo zjištěno, že použitím tohoto typu laseru, lze zvýšit korozní odolnost. Navíc nedochází k ovlivnění chemického složení. Tím pádem není ovlivněn pasivační charakter korozivzdorné oceli a dokonce je v případě citlivosti vůči lokalizované korozi zlepšen [17]. Korozní a důlkovací potenciál byl posunut směrem do kladných hodnot. V případě martenzitické oceli je možné zvýšení korozní odolnosti vysvětlit také transformací martenzitu na austenit, což bylo potvrzeno RTG měřením.

### 2.5.2. Nanosekundové značení

Značením pomocí nanosekundového laseru se zabývaly práce [5], [18] – [19], jejichž pozornost se soustředila na oceli AISI 304 a AISI 304L. Tyto práce uvádí, že při značení těchto ocelí nanosekundovými vláknovými lasery s vlnovou délkou 1064 nm je ovlivňována jejich následná korozní odolnost, a to v závislosti na zvolených procesních parametrech a na korozním prostředí.

Publikace [18] uvádí výsledky korozní odolnosti v prostředí chloridů (mořská voda). Jednoduché vrstvy oxidu s tloušťkou méně než 100 nm byly jednofázové, neobsahovaly trhliny jdoucí skrz tloušťku, nicméně nechránily o Cr ochuzený substrát před korozi. Tyto vrstvy obsahovaly vysoké množství defektů, které slouží jako difúzní cesty pro agresivní částice způsobující korozi o chrom ochuzené vrchní vrstvy.

U vrstev oxidů s tloušťkou větší než 200 nm se ukazuje, že nechrání ocel proti korozi v prostředí chloridů. A to vinou trhlín, jež zasahují přes celou tloušťku oxidické vrstvy a které umožňují dostat se agresivnímu prostředí na substrát ochuzený o chrom. Tato vrstva ochuzená o chrom vzniká působením vysoké teploty při laserovém zpracování zasahuje do poloviny přetavené hloubky. Tyto silné vrstvy obsahují praskliny. Množství prasklin ve vrstvě se postupně snižuje s klesající tloušťkou vrstvy a pro vrstvy s tloušťkou pod 100 nm již není patrné. Tento kritický rozsah tlouštěk odpovídá změnám mezi řízením lomového mechanismu, který je uveden v práci [20]. Napětí ve vrstvě se mění od radiálního k obvodovému napětí. Navíc se v tomto rozsahu tlouštěk mění složení oxidů. Silné vrstvy oxidů mají duplexní strukturu složenou z  $MnCr_2O_4$  a  $Fe_3O_4$ , avšak tenké oxidy postrádají  $Fe_3O_4$ . Tenké oxidy jsou více odolné proti kontaktnímu poškození.

Oxidické vrstvy s tloušťkou v rozsahu 100 až 150 nm mohou vytvořit ochranu v agresivním prostředí chloridů [18]. Oxidy této tloušťky jsou jednofázové a nejsou roztřepené. Jsou odolné proti atmosférické korozi chloridů, ale ne proti lokalizované elektrochemické korozi.

### Vliv na odolnost proti bodové korozi

Vliv odolnosti proti bodové korozi je diskutován v publikacích [5], [21], [22].

Bylo zjištěno [21], že pro konstantní hustotu pulzního výkonu  $26,4 \text{ MW}\cdot\text{cm}^{-2}$  je možné v závislosti na překryvu pulzů dosáhnout zvýšení nebo snížení hodnoty průrazového

potenciálu (čím kladnější, tím je korozní odolnost proti bodové korozi vyšší) v porovnání s neovlivněným povrchem oceli. Práce uvádí, že přítomnost martenzitické fáze zhoršuje korozní odolnost k bodové korozi. V povrchu laserem nezpracovaného materiálu byl zjištěn mnohem vyšší obsah martenzitické fáze než v objemu materiálu. K tomu dochází vlivem válcování za studena, kdy v povrchu vzniká napětím indukovaná martenzitická fáze. Napětím indukovaný martenzit nebyl pro překryv nad 70 % detekován, což je důvodem zvýšení korozní odolnosti. Pro překryv 90 % bylo GIXRD měřením detekováno velké množství delta-feritické fáze (54,5 %), která vzniká v povrchu díky rychlému ochlazení (až  $10^{10}$  K/s) po skončení tavení během laserového pulzu. S rostoucím překryvem pulzů roste do hodnoty 70 % odolnost proti bodové korozi. S dalším růstem překryvu klesá a pro 90 % je výrazně snížena v porovnání s neovlivněným povrchem.

Pro celkovou vloženou energii  $E_s$  byla v práci [5] naměřena shodná závislost. Pro hodnoty do  $1,4 \text{ J}\cdot\text{mm}^{-2}$  korozní odolnost proti důlkové korozi rostla v porovnání s neovlivněným povrchem oceli. S rostoucí hodnotou nad  $2 \text{ J}\cdot\text{mm}^{-2}$  pak odolnost proti důlkové korozi klesala.

Práce [9] ukazuje vliv skenovací rychlosti na fázové složení povrchu materiálu. V difraktogramech základního materiálu byl detekován austenit, roviny (111) a (200). Po působení laseru byla detekována další fáze – feritická/martenzitická pro  $E_s$  větší než  $1,7 \text{ J}\cdot\text{mm}^{-2}$ . V tomto případě je tato fáze v objemu materiálu blízko povrchu. Práce uvádí, že z výpočtů s použitím Beer-Lambertova zákona vychází, že záření CuK $\alpha$  je utlumeno (99 %) v 6 mikometrech silné vrstvě, oxidická vrstva o tloušťce 500 nm složená z MnCr $_2$ O $_4$  a Fe $_3$ O $_4$  utlumí pouze 16%. Takže RTG měřením je možné analyzovat vrstvu oxidu, přetavenou oblast a objem ležící pod přetavenou oblastí [9]. Elektronová difrakce pro vybrané oblasti potvrdila, že austenit se transformuje na ferit ( $\alpha$ -Fe) nebo na martenzit. Rozlišení mezi feritem a martenzitem není jednoduché, protože mřížka feritu (bcc) se podobá mřížce málo tetragonálního martenzitu. Martenzit je málo tetragonální, protože se jedná o nízkouhlíkovou ocel.

V práci [22] se zabývali značením korozivzdorných ocelí 20 W a 40 W laserem s velikostí spotu 40 a 90  $\mu\text{m}$ , tak aby vyhovovalo požadavkům na korozní odolnost podle normy ASTM F1089-02. Práce uvádí diskuzi procesních parametrů pro dosažení viditelného značení bez oslabení korozní odolnosti materiálu. Práce neuvádí žádné konkrétní hodnoty parametrů laserového značení, ale jen vhodné rozsahy frekvencí, délky pulzu, skenovacích rychlostí a vzdáleností linií.

Výzkumem laserového značení oceli AISI 316L se zabývaly práce [23] a [19]. V práci [23] jsou výsledky hodnocení korozní odolnosti, složení a tloušťky vrstev na oceli AISI 316L pro dvě různé oblasti značení s výslednou barvou – stříbrná/zlatá ( $0,75 \text{ J}\cdot\text{mm}^{-2}$ ) a purpurová/černá ( $5 \text{ J}\cdot\text{mm}^{-2}$ ). Stříbrné oblasti mají složení blízké složení neovlivněného pasivovaného povrchu. Podstatně silnější vrstva oxidu v purpurové oblasti vykazuje o železo, chrom a nikl obohacenou vrstvu pod vrstvou oxidů železa. Korozní odolnost stříbrné/zlaté vrstvy je pouze mírně snížena ve srovnání s původním

neznačeným povrchem. Tloušťka a složení oxidů jsou blízké pasivní vrstvě a bylo tak experimentálně potvrzeno, že lze vytvořit laserové značení bez snížení kritické teploty důlkování. Purpurová/černá oblast oxidů měla podstatně větší tloušťku a sníženou korozní odolnost. Oxid byl zcela nebo částečně oddělen od povrchu během korozního testu.

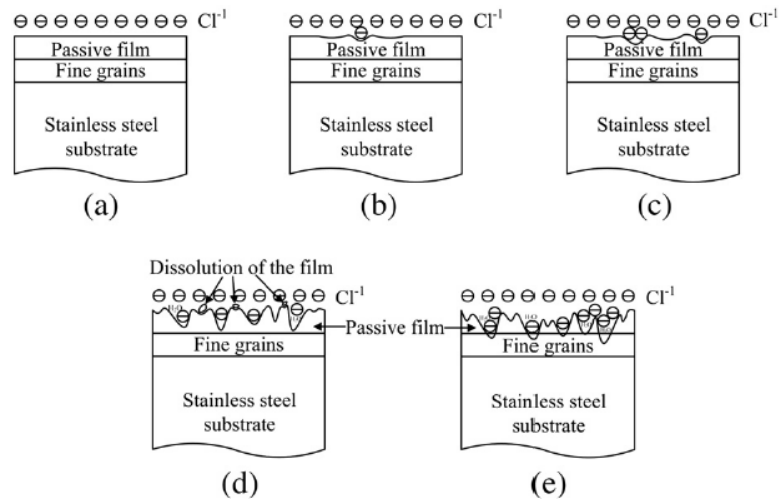
Značení materiálu ASTM F139 (vakuově přetavená verze oceli AISI 316 s vysokým obsahem niklu a molybdenu používaná pro výrobu implantátů) pulzním Nd:YAG řeší práce [19]. Bylo zjištěno, že působení laseru ovlivňuje negativně korozní odolnost vzhledem k lokalizované korozi. Všechny oblasti zpracované laserem snáze podléhaly důlkové korozi než oblasti značené mechanicky.

### 2.5.3. Milisekundové značení

Výzkumem laserového značení oceli AISI304 pomocí milisekundového Nd:YAG laseru s vlnovou délkou 1064 nm se zabývaly práce [24] a [25].

Bylo zjištěno, že při zpracování povrchu této korozivzdorné oceli na vzduchu se snižuje obsah Cr, který je v oceli ve formě karbidů  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ ,  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  a  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ , protože Gibbsova volná energie při 1800 K je nižší pro oxid chromitý  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  ( $-675 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) než pro karbid chromu při 1800 K ( $-109 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ). V centrální oblasti spotu vznikaly oxidy  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  a  $\text{FeO}$  s velikostí zrn 60 až 500 nm. Na okraji se vytvářely oxidy  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  a  $\text{MnO}_2$  s hexagonální strukturou a velikostí zrn kolem 1  $\mu\text{m}$ . S rostoucí hustotou energie laseru se snižoval podíl feritické fáze, rostl podíl austenitické fáze (díky rychlému ochlazení) a rostl podíl oxidické fáze. Pro výkonovou hustotu  $102 \text{ kW}\cdot\text{cm}^{-2}$  se vytvářela nanokrystalická vrstva s velikostí zrn 4 až 10 nm a amorfni strukturou v některých oblastech. Když se výkonová hustota zvýšila na  $145 \text{ kW}\cdot\text{cm}^{-2}$ , vznikla nanokrystalická zrna o velikostech 50 až 100 nm. Tvorba nanokrystalických zrn je výsledkem rekrystalizace amorfni fáze a vysokých rychlostí ochlazení [24], [25].

Výzkum uváděný v [24] ukazuje, že přetavením povrchu se může výrazně zvýšit elektrochemická korozní odolnost díky vzniku jemnozrnné vrstvy překryté oxidickou vrstvou. Korozní proces (Obr. 6) v 3,5 % roztoku NaCl lze rozdělit do dvou fází s návazností na dvouvrstvou strukturu. První fází je galvanická koroze (rozpuštění pasivní vrstvy) a v druhé fázi převládá důlková koroze – lokální koroze jemných zrn [24].



Obr. 6: Schéma korozního procesu na korozivzdorné oceli po laserovém přetavení povrchu v roztoku NaCl [24].

#### 2.5.4. Značení kontinuálním laserem

Působení kontinuálního laseru je řešeno v pracích [26] a [27]. Výsledky ukazují, že přetavení povrchu austenitické oceli AISI 304 4,4 kW Nd:YAG kontinuálním laserem s top hat profilem a v ochranné atmosféře argonu zvyšuje odolnost oceli proti důlkové korozi. Mikrostruktura přetavené vrstvy má duplexní mikrostrukturu tvořenou sítí delta-feritu ve formě dendritů v austenitické matici. Při tuhnutí austenitické korozivzdorné oceli, jako je AISI 304, jako první krystaluje delta ferit. Když teplota klesne pod teplotu peritektické transformace, tak má sklon transformovat se na austenit. Fázová transformace delta ferit-austenit závisí na čase. Pokud ochlazování pokračuje rychle, tak určitý podíl delta feritu zůstává v materiálu i při pokojové teplotě. Jde o následující schéma:  $L \rightarrow L + \delta \rightarrow \delta \rightarrow \delta + \gamma$ , L – tavenina,  $\gamma$  – austenit,  $\delta$  – delta ferit.

Vliv laserového kalení na korozní odolnost martenzitické korozivzdorné oceli ukázal [27], že v případě zpracování v inertní atmosféře je možné dosáhnout zvýšení korozní odolnosti. Důlkovací potenciál je posunutý z 0,19 V (původní povrch) na 0,25 V (zpracovaný povrch).

#### 2.5.5. Kombinované metody

Natavením vrstvy Cr-CrB<sub>2</sub> na ocel AISI 4340 nebo WC na slitinu 2024 hliníku [28] je možné vytvořit značení s vyšší korozní a erozní odolností než má základní materiál nebo laserové značení na základní materiál.

#### 2.6. Měření teplot při pulzním laserovém ohřevu

Znalost teplot při laserovém ozáření materiálu je důležitá pro pochopení dějů, ke kterým při laserovém zpracování v materiálu dochází. Pro měření teplotního pole během pulzního laserového ohřevu povrchu se používají různé experimentální metody založené na odlišných fyzikálních principech. Používají se často postupy,

kteře kombinují několik metod zároveň, aby bylo možné výsledky porovnat a ověřit. Příkladem je [29] zabývající se detailním studiem mechanismů fázové transformace při pulzním laserem indukované amorfizaci a rekrytalizaci křemíkových vrstev na SiO substrátu.

### **2.6.1. Rozdělení metod pro časově rozlišené měření teploty povrchu**

Metody pro časově rozlišené měření teploty povrchu lze rozdělit podle několika kritérií, kterými jsou princip metody, použitý detektor, rychlost odezvy, teplotní rozsah, výstup metody.

Z pohledu principu se používají metody založené na měření elektrické vodivosti [30], měření odrazivosti nebo průchodu měřicího laseru [31], měření vyzařování ve VIS, NIR nebo IR oblasti [32], [33] [34], [35], [36], [37], detekci Ramanova záření vybuzeného zkušebním laserem [38] nebo RTG difrakci [39]. Detektory jsou používány tepelné [35], fotodetektory [40], detektory RTG záření [39], spektrometry [40], nebo CCD kamery [41].

Metody lze jiným způsobem rozdělit podle doby sledovaného procesu, podle teplotního rozsahu nebo podle prostorového rozlišení. Pro měření v řádu 1 ns se používají metody měření elektrické vodivosti [30] nebo metody měření odrazivosti/propustnosti s využitím chlazených IR detektorů [42]. K měření v řádu 10 ns jsou používány metody s pyrometrickým senzorem [32]. Metodami využívajícími CCD kamer [41] jsou měřeny procesy v řádu 1 us. Pyrometry či RTG se měří děje v řádu 1 ms. Z pohledu teplotního rozsahu jsou v teplotách od 350 do 4700 K používána pyrometrická měření, od 1000 do 6000 K Ramanova spektroskopie a od 800 do 140 000 K spektrální pyrometrie.

Metody zkoumají zejména délku jednotlivých procesů, tj. ohřevu, fázových přeměn a jejich teploty. Výstupem může být doba procesu tavení či určení prahu tavení ( $J \cdot cm^{-2}$ ) – časově rozlišené měření vodivosti, propustnosti, odrazivosti; nebo průběh absolutní teploty povrchu – časově rozlišená pyrometrie, spektrální pyrometrie, Ramanova spektroskopie.

Metody měření se dají rozdělit na kontaktní a bezkontaktní. Kontaktní metody používají senzor v kontaktu s měřeným vzorkem. Bezkontaktní metody využívají měření záření odraženého nebo emitovaného vzorkem.

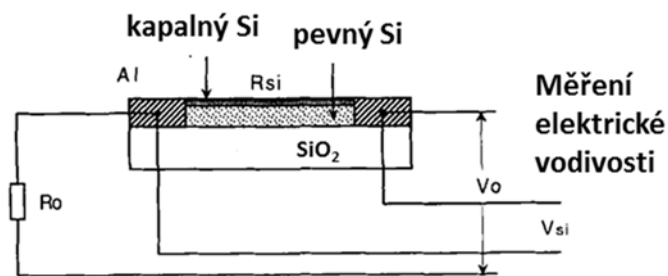
Pro tavení polovodičových materiálů je možné použít: optickou odrazivost, propustnost, elektrickou vodivost a infračervenou pyrometrii, RTG difrakci. Častěji se používá měření časově rozlišené odrazivosti materiálu než měření emise materiálu pomocí pyrometrie nebo dalších radiometrických metod [43].

Pro dosažení řádu mikrosekund a mikrometrů jakékoliv metody s přímým kontaktem mezi vzorkem a detektorem selhávají, neboť samy ovlivňují měřený proces (termočlánky). Standardní pyrometry nebo IR techniky selhávají, protože je třeba znát emisivitu, nebo mají malé prostorové rozlišení [41].

## 2.6.2. Kontaktní metody měření

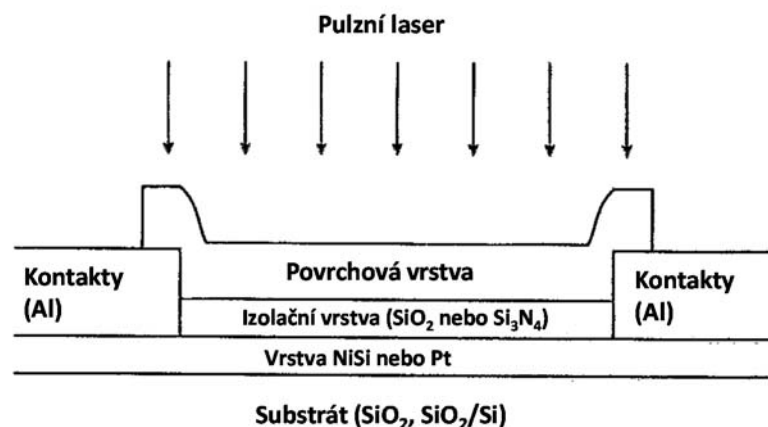
### Měření vodivosti

V práci [30] měřili pomocí metody „měření vodivosti“ délku tavení v rozlišení 1 ns u tenkých polykrystalických vrstev p-Si deponovaných na křemenném skle při ozáření excimerním laserem s vlnovou délkou 248 nm, délkou pulzu 52 ns, hustota energie v pulzu  $0,32 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Schéma vzorku a zapojení je na Obr. 7. Metoda je založená na tom, že když začíná tavení povrchu křemíku, tak elektrický odpor klesá o několik řádů a díky tomu je možné určit začátek a konec tavení na základě měření vodivosti. Současně s elektrickou vodivostí bylo měřeno odražené a propuštěné záření.



Obr. 7: Schematické zobrazení vzorku při měření vodivosti [30].

V práci [44] měřili s použitím tenkovrstvých kovových termistorů z NiSi a Pt povrchové teploty vrstev nanesených přes izolant na vlastní tenké kovové vrstvě termočlánku (Obr. 8). Měření ukázala, že je možné tenkovrstvé termistory použít pro měření teplot až 1700 K u vrstev z polyimidů a křemíkových vrstev. Odezva je dostatečná pro sledování náběhu a poklesu teploty v nanosekundovém rozlišení. Příprava vzorků pro měření je však problematická.



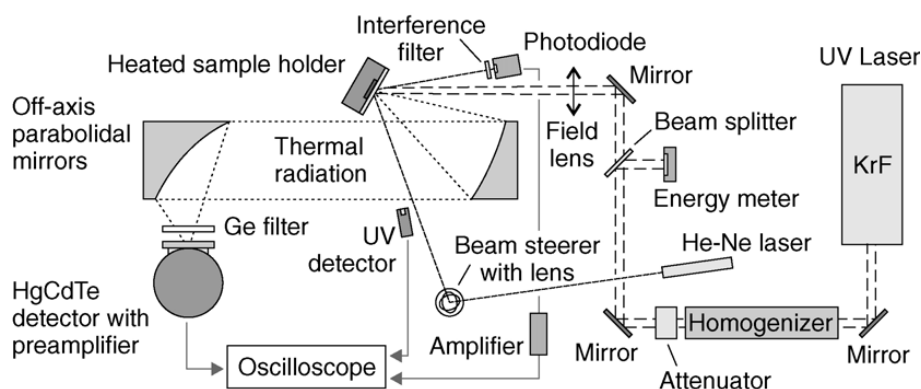
Obr. 8: Schématické zobrazení vzorku pro měření s tenkovrstvými termistory [44].



### 2.6.3. Bezkontaktní metody měření

#### **Rychlá infračervená pyrometrie, měření IR chlazenými detektory HgCdTe**

Práce [36], [37] se zabývají měřením časově rozlišených teplot v nanosekundovém rozlišení při pulzním laserovém ohřevu excimerním laserem s vlnovou délkou 248 nm a délkou pulzu 27 ns s velikostí spotu 2,1×1,8 mm. Měření infračerveného záření (IR) emitovaného vzorkem bylo prováděno pomocí chlazeného HgCdTe detektoru citlivého v rozsahu vlnových délek 1 až 12  $\mu\text{m}$ . Pro oddělení čistě tepelného záření od záření plazmatu byl použit Ge filtr, který nepropustí záření s vlnovými délkami pod 2  $\mu\text{m}$ . Současně byla měřena časově rozlišená odrazivost (TRR) při a po pulzním laserovém ohřevu pomocí He-Ne laseru s měřicí fotodiódou, uspořádání je na Obr. 9. Po provedení kalibrace (pro čisté kovy Cu, Mo, Ni, Ti) je možné měřit absolutní teplotu oceli ČSN 15330 a 17246 nebo oxidu ZnO.

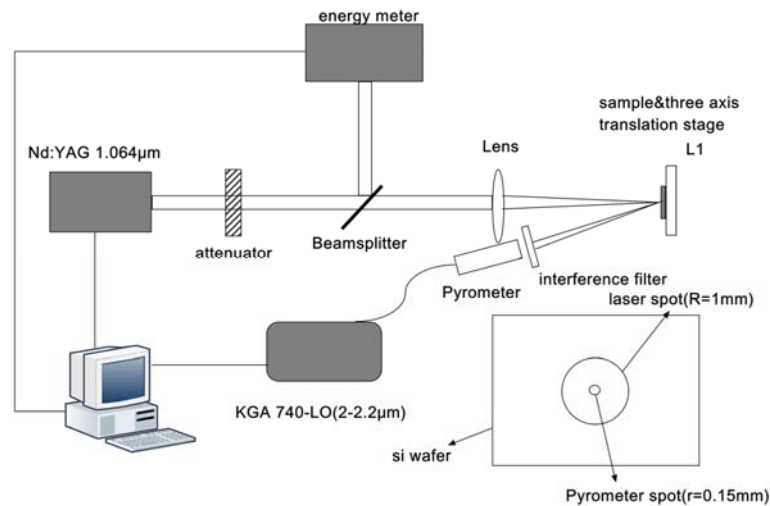


Obr. 9: Schematické uspořádání měřicího systému [36] pro měření IR a TRR signálu.

#### **Časově rozlišená pyrometrie**

Měření teploty povrchu oceli AISI 304L s mikrosekundovým rozlišením při laserovém povlakování je uvedeno v práci [33]. Byl použit pyrometr (12 vlnových délek v rozsahu 1,001 až 1,573  $\mu\text{m}$ ) pro rozsah teplot 900 až 3500 °C. Byl zjišťován vliv časových tvarů pulzů laseru na povrchovou teplotu při ohřevu oceli AISI 304L milisekundovým pulzním laserem Nd:YAG s prostorovým rozlišením 800  $\mu\text{m}$ .

Práce [45] se zabývá měřením časově rozlišené teploty pyrometrem s 10 mikrosekundovým rozlišením při pulzním laserovém ohřevu křemíku milisekundovým laserem s délkou pulzu 0,5 až 2,5 ms a s energií v pulzu 1 až 40 J. Byl použit pyrometr se spektrálním rozsahem 2 až 2,2  $\mu\text{m}$  a s teplotním rozsahem 350 až 3500°C. Průměr spotu laseru 2 mm a průměr spotu snímaného pyrometrem 0,3 mm. Uspořádání měřicího systému je na Obr. 10.



Obr. 10: Uspořádání měřicího systému pro povrchové teploty křemíku s pyrometrem [45].

Měření teplot povrchu při pulzním laserovém ohřevu kovů Al, Zr a  $ZrO_2$  milisekundovým laserem s délkou pulzu 1 až 5 ms, kdy je dosahováno teplot 800 až 4700 K, je představeno v [32]. Prostorové rozlišení pyrometru bylo 300  $\mu\text{m}$  a časové rozlišení bylo přitom 20  $\mu\text{s}$ . Byly pozorovány fázové transformace tavení, tuhnutí a alotropické modifikace. Díky měření na dvou vlnových délkách bylo možné odfiltrout záření plazmatu Al. Jedna vlnová délka 877 nm je citlivá na záření z povrchu materiálu a druhá 666 nm je citlivá na záření plazmatu.

Práce [46] se věnuje měření teploty tavení pro různé krystalografické orientace křemíku. Pro měření byl použit pyrometrický senzor s odezvou 10 ns. Ohřev byl realizován rubínovým laserem se spotem o průměru 3 mm a délkou pulzu 80 ns. Pro zvýšení přesnosti určení teploty byla provedena kalibrace pomocí detekce záření wolframového vlákna žárovky. Naměřené teploty tavení křemíku byly určeny s chybou 15 K, díky chybě kalibrace  $\pm 7$  K a chybě  $\pm 0,02$  v určení emisivity taveného křemíku.

### **Časově rozlišené měření odrazivosti**

Časově rozlišené měření odrazivosti (TRR) během pulzního laserového ohřevu a-Si excimerním KrF laserem s vlnovou délkou 248 nm a délkou pulzu 35 ns je využíváno v [31]. Odrazivost byla měřena s použitím kontinuálního He-Ne laseru s vlnovou délkou 633 nm. Z měření v časovém intervalu 0 až 100 ns byly určeny délky a časy fázových přeměn během pulzního laserového ohřevu.

### **Časově rozlišené měření teploty plazmatu**

Práce [47] se zabývá měřením teploty plazmatu nad povrchem hliníkového terče indukované pulsním Nd:YAG laserem s energií pulzu 190 mJ a délkou pulzu 12 ns. Měření bylo prováděno pomocí spektrometru s časovým rozlišením 5  $\mu\text{s}$ . Časově rozlišená teplota plazmatu byla ze spektrometrického měření odvozena použitím Nelder-Mead fitovacího algoritmu. Teplota se snižuje z 5173 K na 3862 K v čase

10 až 100  $\mu\text{s}$  po laserovém pulzu. Koncentrace elektronů je měřena z rozšíření H- $\beta$  čáry.

### **RTG difrakce**

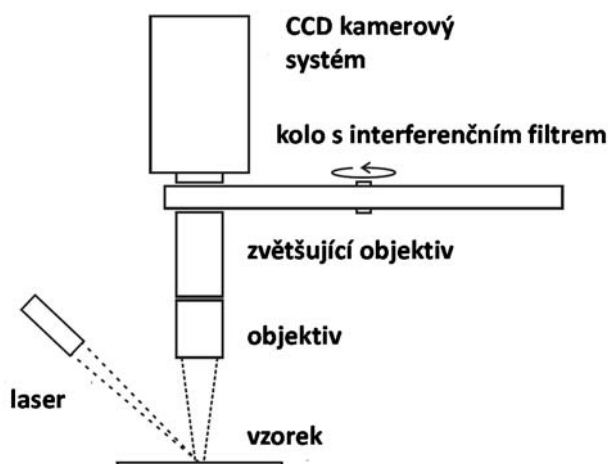
Měření založené na RTG difrakci pro určení času, kdy dochází k tavení povrchu křemíku při ozáření pulzním excimerním laserem s vlnovou délkou 248 nm, bylo použito v [39]. Toto měření umožňuje časové rozlišení v řádu nanosekund. Využívá ztráty krystalinity povrchu v průběhu tavení. V konfiguraci difrakce pod malým úhlem dochází při tavení k vymizení příslušného difrakčního maxima.

### **Spektrální pyrometrie**

Spektrální pyrometrií se zabývá přehledová práce [40]. Použití pole fotodetektorů citlivých v rozsahu 200 až 1100 nm pro určení teploty zářivého zdroje o teplotě 800 K až 140 000 K. Spektrální pyrometrie odstraňuje hlavní nevýhodu optické pyrometrie, tj. nutnost znát přesnou hodnotu emisivity pro měřený materiál a teplotu. Používají se malé difrakční spektrometry UV-VIS-NIR, které díky 100-1000 pixelům umožňují naměřit téměř kontinuální spektrum. V každém měřeném okamžiku je měřeno celé spektrum, poté je provedena korekce spektra záření, pak je provedena reprezentace v souřadnicích s linearizovanou Planckovo křivkou a určení teploty je provedeno ze sklonu rovné části linearizované Planckovy křivky.

### **CCD kamera**

Práce [41] se zabývá měřením teplot při laserovém ohřevu polymerních vrstev s časovým rozlišením 1  $\mu\text{s}$  a prostorovým rozlišením 1  $\mu\text{m}$ . Pro měření byla použita výkonná optika a CCD kamera se zesilovačem a interferenčními filtry pro zvýšení spektrální citlivosti. Uspořádání systému je na Obr. 11. Pro měření tepelné emise v rozsahu viditelného světla je možné získat teplotní profil nabitováním měřeného emisního spektra na Planckův zákon. Kalibrace systému byla provedena pomocí halogenové žárovky se známým spektrem.



Obr. 11: Experimentální uspořádání časově a prostorově rozlišené měření teploty povrchu CCD kamerou.

### **Kombinace mikro RTG difrakce a vysokorychlostní CCD kamery**

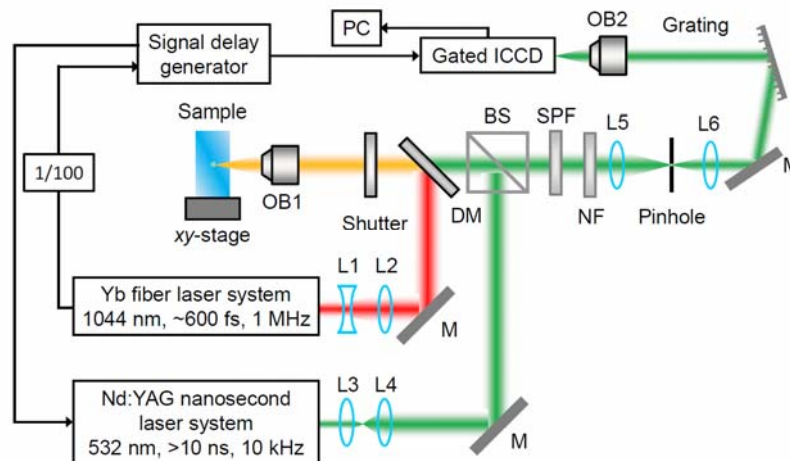
V práci [48] bylo prováděno sledování rychlých procesů tuhnutí v řádu milisekund pomocí kombinace CCD kamery a RTG detektoru. Měření CCD kamerou bylo s frekvencí 500 Hz a měření RTG detektorem bylo s frekvencí 100 Hz. Pro určení teploty pomocí CCD kamery byla provedena kalibrace se stejným nastavením optické cesty (ve stejné konfiguraci), jako v případě měření na Ti bloku s hlubokými kavitami a emisivitou  $\approx 1$ . Titanový blok byl induktivně zahříván ve vakuu a přitom byla přesně měřena teplota pyrometrem s přesností  $\pm 1$  K. Teplota byla po kalibraci měřena s chybou 20 K pro teploty nad 1300 °C.

### **Ramanova spektroskopie**

Ramanova spektroskopie byla využita v práci [38] pro měření dynamiky vývoje teploty při femtosekundovém laserovém mikroobrábění uvnitř skla s vysokou opakovací frekvencí pulzů (1 MHz). Uspořádání měřicího systému je na Obr. 12. Zpětně odražené Stokesovy a anti-Stokesovy signály jsou detekovány ICCD kamerou. Při růstu teploty se zvyšuje především intenzita anti-Stokes Ramanova signálu. Za předpokladu, že rozdělení energie fononů je Boltzmannovské, je pak teplotu možné určit ze vztahu [38]:

$$T = -\left(\frac{h\nu_R}{k_B}\right) / \ln\left(\frac{I_{AS}}{I_S}\right), \quad (10)$$

kde  $I_S$  a  $I_{AS}$  jsou intenzity stokesových a anti-stokesových čar,  $\nu_R$  je Ramanova frekvence a  $k_B$  je Boltzmanova konstanta.

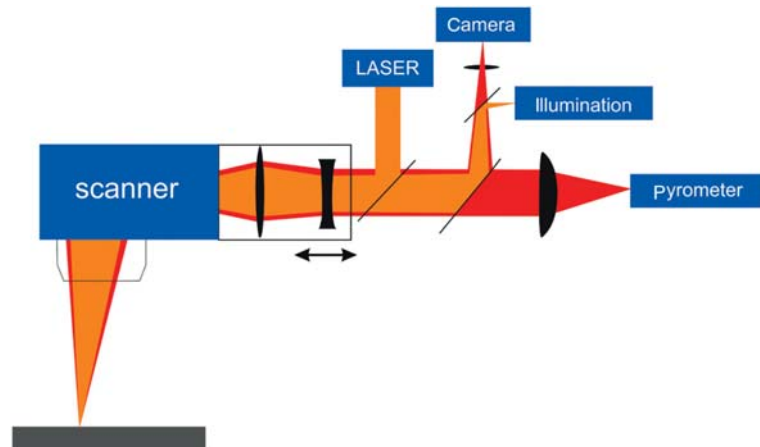


Obr. 12: Schéma systému pro měření teplot Ramanovo spektroskopii [38].

Byla změřena závislost na energii v pulzu a na skenovací rychlosti. Jako čerpací laser pro spektroskopii byl použit laser Nd:YAG, 532 nm 10 ns, 10 kHz, 0,3  $\mu$ J. Měření teploty s rozlišením 10 ns. Budící laser byl femtosekundový s délkou pulzu 600 fs, vlnovou délkou 1044 nm a frekvencí pulzů 1 MHz. Emisivita materiálu se může měnit při vysokých teplotách, ale tento vliv byl eliminován, protože teplota se počítá z poměru obou signálů. Měřené teploty byly 1000 až 6000 K.

### **Měření teplotního pole během 3D prototype procesu – selektivní laserové tavení**

V práci [49] byl využit pyrometr, který snímá pouze oblast tavení o průměru 200  $\mu\text{m}$  skrz procesní optiku (f-theta objektiv a skenovací hlava). Uspořádání systému pro měření je na Obr. 13. Časové rozlišení pyrometru bylo 10  $\mu\text{s}$ , vlnové délky 1,2 až 1,9  $\mu\text{m}$  a měřené teploty 700 až 1400°C. Výsledkem měření je mapa teplot ve zpracovávané oblasti, na jejímž základě lze identifikovat přehřátá místa a optimalizovat proces.



Obr. 13: Uspořádání systému pro měření teplot pyrometrem při procesu selektivního tavení [49].

### **2.7. Shrnutí současného stavu**

Výzkumem vlivu laserového značení na korozní odolnost korozivzdorných ocelí se ve světě zabývá několik pracovišť [17] až [28]. Hlavní pozornost je přitom věnována ocelím AISI 304 a AISI 316L. V publikovaných pracích jsou uváděny výsledky korozní odolnosti po laserovém značení provedeném s použitím určitých systémů a vybraných parametrů. Nejčastěji jsou uváděny výsledky korozní odolnosti v závislosti na překryvu pulzů nebo celkové vložené tepelné energii. Málo zmiňovaný a diskutovaný je vliv jednotlivých parametrů laserového značení (frekvence, energie v pulzu, délka pulzu a skenovací rychlosti) a jejich kombinace.

Práce zabývající se nanosekundovým laserovým značením uvádějí, že korozní odolnost závisí na tloušťce vrstvy. Vrstvy je tak možné rozdělit podle tloušťky na vrstvy, které substrát před korozí chrání (tloušťka 100 až 150 nm) a na vrstvy, které substrát před korozí nechrání (tloušťky menší než 100 nm a větší než 200 nm).

Více prací se zabývá vlivem změny fázového složení povrchu materiálu působením laseru. Publikace uvádějí, že při působení nanosekundového laseru může v závislosti na překryvu pulzů docházet k vymizení martenzitické fáze nebo ke zvyšování obsahu delta-feritické fáze.

Některé práce přímo uvádějí (a z jiných prací je možné stanovit hypotézu), že pro dosažení korozně odolného laserového značení je vhodný pouze ohřev s oxidací bez tavení povrchu materiálu.

Pro výzkum dějů při laserovém ozáření materiálu se využívá různých měřicích metod, kontaktních či bezkontaktních. Z literatury vyplývá, že je možné vyvinout metodu, kterou lze měřit teplotu při nanosekundovém laserovém značení. V nalezené literatuře však žádná z uvedených metod nebyla použita přímo pro výzkum laserového značení a časově rozlišené měření teploty při tomto procesu.

### 3. Cíle

Cíle práce vycházejí z rozboru současného stavu řešené problematiky ve světě. Disertační práce se zabývá výzkumem vlivu pulzního laseru na korozní odolnost korozivzdorných ocelí. Je zaměřena na fyzikální procesy laserového značení, při kterých dochází k ovlivnění povrchu materiálu, ke vzniku tenkých oxidických vrstev a k ovlivnění korozní odolnosti. Cíle práce jsou zvoleny s ohledem na dostupné technické vybavení laserových a měřicích systémů.

Cílem práce je:

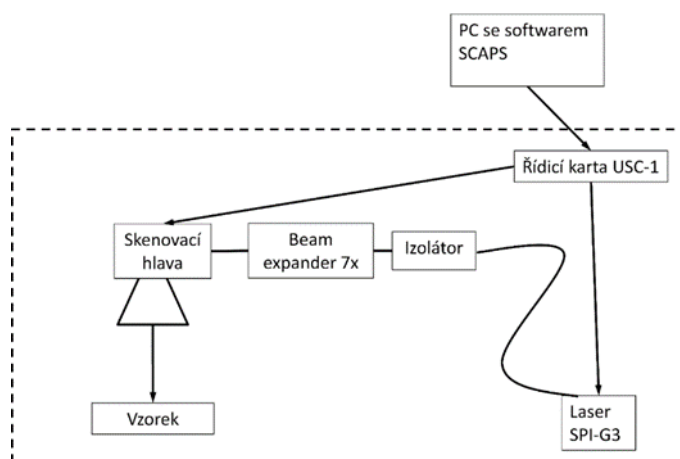
1. Systematickým přístupem ověřit vliv jednotlivých parametrů laserového procesu na vznik oxidické vrstvy, na fázové složení povrchu materiálu a na korozní odolnost.
2. Vyvinout vhodnou metodu pro časově rozlišené měření teploty v řádu nanosekund pro použití k bezkontaktnímu měření při působení pulzního laseru na materiál.
3. Využít této nové měřicí metody k výzkumu tepelných procesů probíhajících v povrchu materiálu při laserovém značení a potvrdit hypotézu o korelaci průběhu teploty a výsledné korozní odolnosti laserem ovlivněných povrchů.

## 4. Metody zpracování

Popsány jsou metody a experimentální vybavení použité pro řešení disertační práce. Na úvod jsou představeny využívané laserové systémy, následuje stručný přehled metod použitých k analýzám zpracovaných vzorků. Větší prostor je věnován představení vyvinuté metody měření teplot v nanosekundovém rozlišení. Na závěr je uveden popis vzorků a postupů jejich laserového zpracování a analýz.

### 4.1. Laserové systémy

Pro laserové zpracování byly použity laserové systémy tvořené vláknovým laserem se skenovací hlavou a f-theta objektivem. Byly použity lasery anglické firmy *SPI série G3*, které pro generování laserového záření využívají optická vlákna dopované Yterbiem. Lasery emitují laserové záření o vlnové délce 1064 nm a polarizace výstupního záření je náhodná. Laserové záření je vedeno optickým vláknem přes izolátor do expanderu a skenovací hlavy, uspořádání je ukázáno na Obr. 14. Použité systémy byly v uspořádání pro laserové značení. Proto byly vybaveny skenovací hlavou s f-theta objektivem, která zajišťuje polohování zaostřeného laserového svazku v ohniskové rovině.



Obr. 14: Schéma laserového systému použitého pro zpracování vzorků.

Pro laserové zpracování byly použity tři odlišné systémy:

- i) SPI G3-HS 20 W se skenovací hlavou Scancube 10 s f-theta objektivem  $f = 160$  mm,
- ii) SPI G3-HM 30 W (Obr. 15) se skenovací hlavou Scancube 10 s f-theta objektivem  $f = 163$  mm,
- iii) SPI G3-HM 40 W (Obr. 17 a Obr. 16) se skenovací hlavou Scancube 10 s f-theta objektivem  $f = 254$  mm/420 mm.

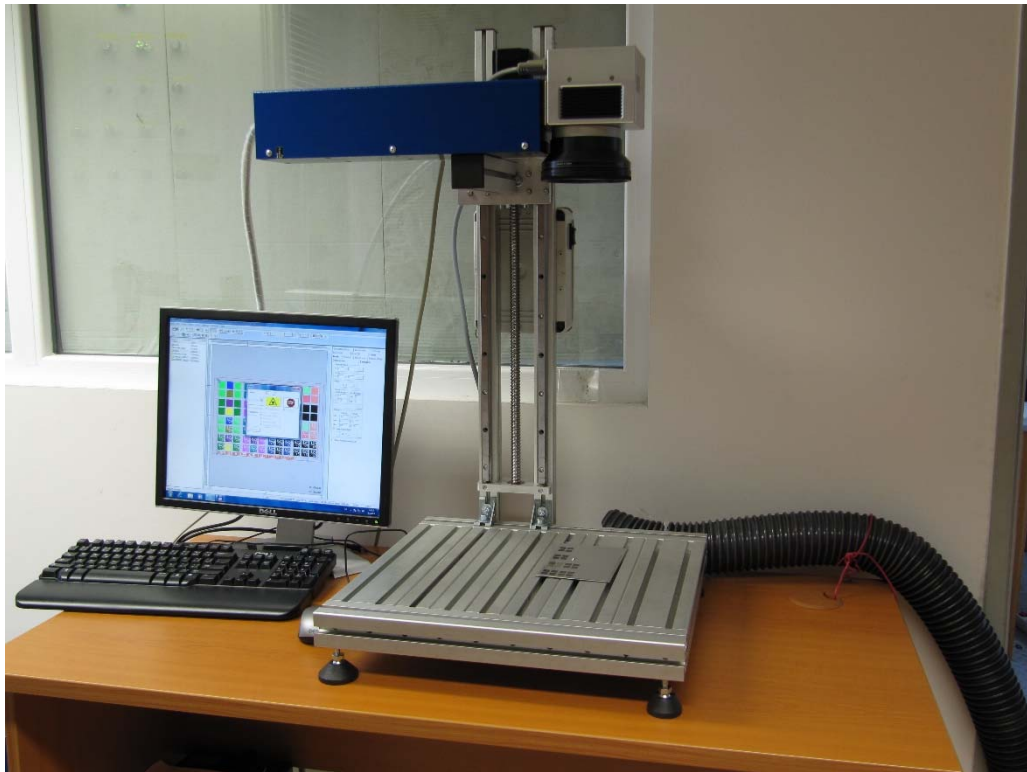




*Obr. 15: Laserový systém SPI G3-HM 30 W se skenovací hlavou Scancube 10 s f-theta objektivem 163 mm a laserový modul SPI HM30 W.*



*Obr. 16: Laserový systém SPI G3-HM 40 W se skenovací hlavou Scancube 10 s f-theta objektivem 254 mm a stacionární průmyslová automatická infračervená kamera FLIR A320.*



*Obr. 17: Laserový systém SPI G3-HM 40 W se skenovací hlavou Scancube 10 s f-theta objektivem 420 mm.*

Technická specifikace laserů je uvedena v Tab. 1. Laserové systémy se liší zejména maximálním průměrným výkonem laserového modulu a kvalitou laserového svazku. Ve všech případech je použita shodná skenovací hlava scanCUBE 10 s různými f-theta objektivy s ohniskovými vzdálenostmi 160, 163, 254 a 420 mm.

Výsledná velikost laserového spotu v ohnisku f-theta objektivu je pro každý laserový systém dána charakterem výstupního laserového svazku a optickou konfigurací. Velikost spotu  $s$  ( $1/e^2$ ) je dána vztahem

$$s = \frac{\lambda f M^2 K}{d}, \quad (11)$$

kde  $\lambda$  je vlnová délka laseru,  $f$  je ohnisková vzdálenost,  $M^2$  kvalita svazku,  $K$  je korekční faktor (1,5 až 2,0 v závislosti na f-theta objektivu) a  $d$  je průměr svazku před fokusací.

Tab. 1: Technická specifikace použitých laserových systémů

Laserový systém	20 W vláknový laser SPI	30 W vláknový laser SPI	40 W vláknový laser SPI
Označení	SPI G3-HS 20W	SPI G3-HM 30W	SPI G3-HM 40W
Vlnová délka	1064 ± 5 nm	1062 ± 3 nm	1062 ± 3 nm
Maximální průměrný výkon	20 W	30 W	40 W
Kvalita svazku M <sup>2</sup>	1,98	2,6	3,35
Maximální energie v pulzu	0,80 mJ	1,0 mJ	1,25 mJ
Délka pulzu	9 – 200 ns	9 – 200 ns	9 – 200 ns
Průměr výstupního svazku	1,24 mm	1,24 mm	1,04 mm
Délka optického vlákna	3 m	3 m	3 m
Průměr laserového svazku na výstupu z expanderu	8,68 mm	8,68 mm	9,05 mm
Stabilita výkonu	2,90%	2%	2%
Rozsah opakovacích frekvencí pulzů	1-500 kHz	1-500 kHz	1-500 kHz
Provozní režim	Pulzní nebo kontinuální	Pulzní nebo kontinuální	Pulzní nebo kontinuální
Hmotnost	5 kg	6 kg	6 kg
Rozměry	352x198x77 mm	352x198x77 mm	352x198x77 mm
Chlazení	vzduchem	vzduchem	vzduchem
<b>Skenovací hlava SCANLAB scanCube10</b>			
Velikost vstupní apertury	10 mm	10 mm	10 mm
Ohnisková vzdálenost objektivu	160 mm	163 mm	254 mm / 420 mm
Průměr laserového svazku v ohniskové rovině	65 mikrometrů	78 mikrometrů	152 mikrometrů / 248 mikrometrů
Velikost skenovacího pole	110 x 110 mm	110 x 110 mm	160 x 160 mm / 290 x 290 mm
Maximální rychlost skenování	10 m·s <sup>-1</sup>	10 m·s <sup>-1</sup>	10 m·s <sup>-1</sup>
Hmotnost	1 kg (bez objektivu)	1 kg (bez objektivu)	1 kg (bez objektivu)
Chlazení	vzduchem	vzduchem	vzduchem

Použité laserové systémy využívají shodnou skenovací hlavu s vstupní aperturou 10 mm a průměr svazku před fokusací je 8,68 mm a 9,05 mm. Velikost spotu je tak dána především kvalitou výstupního laserového svazku a ohniskovou vzdáleností f-theta objektivu v dané konfiguraci.

Pro značení s využitím skenovací hlavy a f-theta objektivu s ohniskovou vzdáleností 160 mm je možné využít rychlost až 10 m·s<sup>-1</sup>. Pro značení vektorů (text) je možné použít rychlost 4 m·s<sup>-1</sup> a vytvořit tak až 1000 znaků za sekundu. Opakovatelnost pozice v pracovním poli 110×110 mm objektivu s ohniskovou vzdáleností 160 mm je 0,5 mikrometru.

Pro zpracování vzorků byly použity rozsahy parametrů uvedené v Tab. 2.

Tab. 2: Rozsahy použitých parametrů pro zpracování vzorků.

Laserný systém	20 W vláknový laser SPI	30 W vláknový laser SPI	40 W vláknový laser SPI 254 mm / 420 mm
Průměrný výkon	4,65 – 17,20 W	28,75 W	17,62 - 29,36 W / 30,75 W
Energie v pulzu	0,03 – 0,09 mJ	0,07 – 0,19 mJ	0,07-0,20 mJ / 0,21-1,0 mJ
Délka pulzu	9 – 200 ns	30 – 160 ns	9 – 170 ns / 30 – 250 ns
Hustota energie	1,04 – 2,59 J·cm <sup>-2</sup>	1,51 – 4,03 J·cm <sup>-2</sup>	0,42 – 1,11 J·cm <sup>-2</sup> / 0,42 – 2,12 J·cm <sup>-2</sup>
Výkonová hustota	144,5 – 534,6 kW·cm <sup>-2</sup>	579,2 kW·cm <sup>-2</sup>	99,7 – 166,1 kW·cm <sup>-2</sup> / 63,7 kW·cm <sup>-2</sup>
Pulzní výkonová hustota	6,5 – 230,4 MW·cm <sup>-2</sup>	8,8 – 127,3 MW·cm <sup>-2</sup>	2,44 – 73,9 MW·cm <sup>-2</sup> / 7,49 – 14,15 MW·cm <sup>-2</sup>
Opakovací frekvence pulzů	150 – 400 kHz	150 – 400 kHz	1-500 kHz
<b>Skenování</b>			
Rychlost	400 – 1600 mm·s <sup>-1</sup>	400 – 1600 mm·s <sup>-1</sup>	800 mm·s <sup>-1</sup> / 200 – 1600 mm·s <sup>-1</sup>
Řádkování	1,9 – 111,9 μm	8 – 34 μm	3,9 – 73,4 / 4,8 – 50 μm

## 4.2. Materiálové analýzy

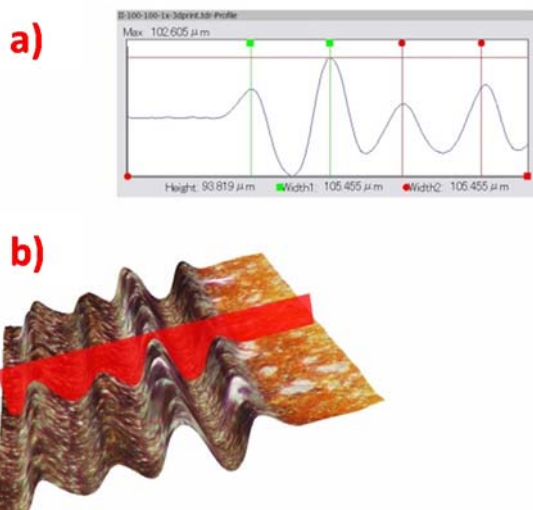
Pro hodnocení stavu povrchu po zpracování povrchu vzorků byla používána světelná mikroskopie. Pro zobrazení povrchu ve velkých zvětšeních s materiálovým kontrastem byla použita řádkovací elektronová mikroskopie. Pro hodnocení změn ve struktuře povrchu materiálu a určení přítomných fází bylo použito RTG difrakce a RTG difrakce pod malým úhlem. Pro určení chemického složení povrchu byla použita Ramanova spektroskopie. Hodnocení korozní odolnosti vzorků po laserovém zpracování bylo provedeno expozicí v kondenzační komoře, solné mlze, metodou cyklické polarizace a elektrochemickou zkouškou stanovení průrazového potenciálu.

### 4.2.1. Měření drsnosti

Pro měření drsnosti povrchu byl použit dotykový profiloměr *Mitutoyo, SurfTest SJ201*. Pro každé pole byla provedena 3 nezávislá měření, ze kterých byl stanoven aritmetický průměr.

### 4.2.2. Světelná mikroskopie

Byl použit 3D mikroskop *Hirox KHX-7700*, který umožňuje postupné snímání obrazů v různých výškových rovinách vzorku a zobrazení povrchu vzorku ve 3D nebo 2D zobrazení metalografických řezů vzorku, Obr. 18.



Obr. 18: Zobrazení povrchu vzorku s rýhami vytvořenými 20 W laserovým systémem s pomocí světelného mikroskopu Hirox KHX7700: a) 2D profil ve vybraném místě, b) 3D zobrazení povrchu vzorku.

#### 4.2.3. Řádkovací elektronová mikroskopie

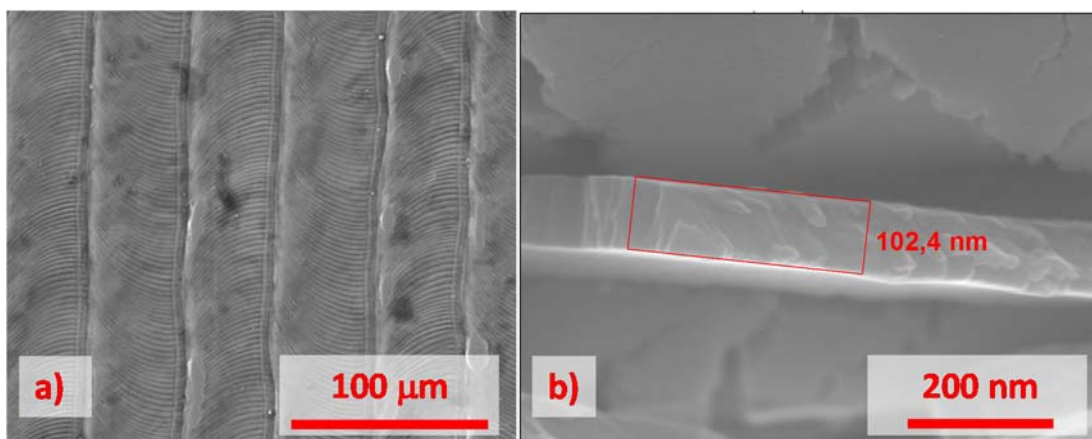
##### SEM1

Byl použit řádkovací elektronový mikroskop *SEM Quanta 200* výrobce *FEI* vybavený EPMA (Electron Probe Micro Analysis) s XL-30 detektorem EDS (Energy Dispersive Spectrometer) chlazeným tekutým dusíkem od výrobce EDAX.

Výhodou ve srovnání se světelným mikroskopem je mnohem větší zvětšení a hloubka ostrosti. Obrazy mohou být získány dvěma detektory: sekundárních elektronů s malou energií pro zkoumání povrchu a tvaru vzorku nebo odražených elektronů s vysokou energií umožňujících zobrazit rozdílné prvkové složení na povrchu vzorku – oblasti s odlišným prvkovým složením se ukazují v odlišných stupních šedi, Obr. 19 a). Měření EDS zachycuje průměrné hmotnostní složení od povrchu do hloubky 1 až 2 mikrometrů, proto zahrnuje například průměr složení oxidické vrstvy o tloušťce několika stovek nanometrů a substrátu.

##### SEM2

Řádkovací elektronový mikroskop *JSM 7600F* výrobce *JEOL* (Japanese Electro-Optic Lenses) s EPMA (Electron Probe Micro Analysis) 50 mm<sup>2</sup> SDD (Silicon Drift Detector) detektorem. Umožňuje získávat snímky s vysokým zvětšením až do 1,000,000 × a lze jej využít pro zobrazení tenkých vrstev s tloušťkou pod 100 nm, Obr. 19 b). Měření bylo prováděno na vzorcích o velikosti 10×10 mm. Kompletní plocha těchto vzorků byla zpracována laserem zkoumanými parametry tak, že skenování bylo prováděno s přesahem přes okraje vzorku. Před měřením tloušťky byla na povrchu vytvořena rýha a tím byl povrch vrstvy narušen.



Obr. 19: a) Zobrazení povrchu oceli AISI304 po laserovém zpracování elektronovým mikroskopem 1, b) snímek oxidické vrstvy ve velkém zvětšení 150.000× elektronovým mikroskopem 2 s měřením tloušťky.

#### 4.2.4. RTG měření

RTG difrakční analýza byla provedena na automatickém práškovém difraktometru Panalytical X'Pert Pro, využívající měděnou RTG lampu ( $\lambda_{CuK\alpha} = 0,154187$  nm) a ultra-rychlý polovodičový detektor PIXcel s vysokou rozlišovací schopností. Pro odstranění nežádoucího fluorescenčního záření byl použit sekundární monochromátor. Pro měření byla použita symetrická geometrie Bragg-Brentano. Měření byla provedena v rozsahu  $2\theta$  až  $100^\circ$ .

K GIXRD difrakční analýze byl použit automatický rentgenový difraktometr *Panalytical X'Pert Pro* s primárním zářením  $\lambda_{CuK\alpha} = 0,154187$  nm. Pro měření byla použita nesymetrická geometrie, kdy je RTG lampa nastavena pod pevným úhlem, v tomto případě  $1^\circ$  a pohybuje se pouze detektor. Tato metoda difrakce pod malým úhlem je vhodná pro měření tenkých vrstev. Byl použit úhel dopadu  $1^\circ$ , který odpovídá hloubce vniku RTG záření 1 mikrometr. Výsledkem měření je difraktogram – závislost naměřené intenzity záření na úhlu měření  $2\theta$ . Tímto měřením je možné určit krystalografickou strukturu povrchu materiálu a určit jednotlivé fáze srovnáním s databází. Měření bylo prováděno na vzorcích o velikosti 20×20 mm: kompletní plocha těchto vzorků byla zpracována laserem zkoumanými parametry. Skenování vzorků bylo prováděno s přesahem přes okraje vzorku.

#### 4.2.5. Ramanova spektroskopie

Byl použit *Dimension-P2 Raman* (Lambda Solutions, USA). Jedná se o metodu vhodnou pro identifikaci látek, při určování jejich složení a struktury. Využívá Ramanův rozptyl, který závisí na vibračních stavech molekul látky, která je analyzována. Při interakci laserového záření s vibračními módy molekul, fonony a ostatními excitacemi v systému, dochází k posunu energie fotonů nahoru (anti-Stokes linie) nebo dolů (Stokesovy linie). Nejčastěji je budícím zářením laserové záření VIS a NIR. Používá se při chemické analýze pevných látek (krystalické i amorfni materiály, kovy, polovodiče, polymery atd.), kapalin (čisté látky, roztoky vodné i



nevodné) a plynů. Dále při analýze povrchů (např. sorbenty, elektrody, senzory) či při analýze biologických systémů (od biomolekul až po organismy).

#### 4.2.6. Expozice vzorků v podmínkách solné mlhy

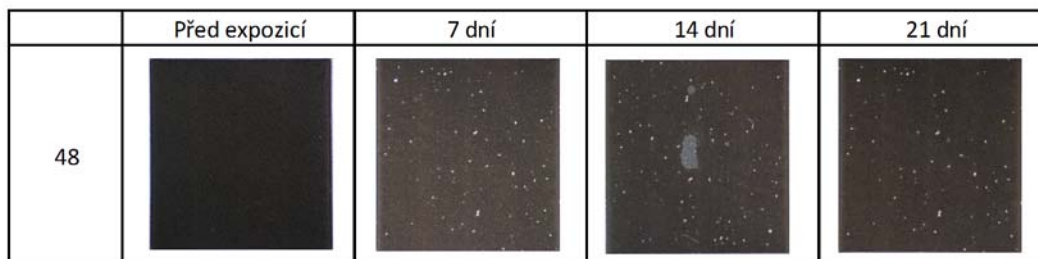
Jedná se o expozici vzorků v podmínkách solné mlhy dle ČSN EN ISO 9227: *Korozní zkouška v umělých atmosférách. Zkoušky solnou mlhou*, při teplotě 35 °C, 100 % relativní vlhkosti a postřiku 5 % roztokem NaCl. Vzorky exponovány po dobu 168 hodin.

#### 4.2.7. Expozice vzorků v podmínkách trvalé kondenzace

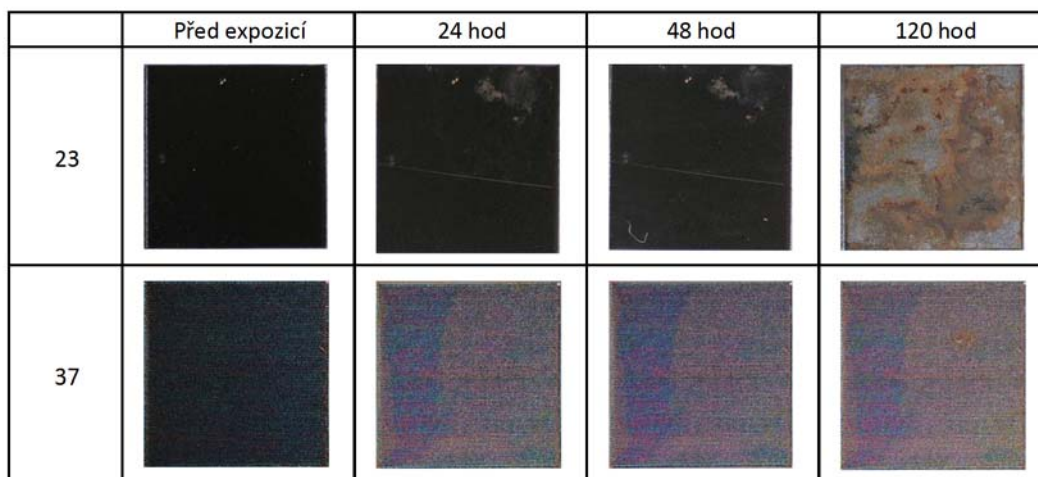
21 denní expozice v podmínkách trvalé čisté kondenzace dle ČSN 03 8131 *Korozní zkouška v kondenzační komoře*, teplota 35 °C, 100 % relativní vlhkost, trvalá kondenzace.

Hodnocení vzorků po korozních zkouškách bylo prováděno vizuálně a světelným mikroskopem. Hodnotí se vzhled po zkoušce, vzhled po odstranění korozních zplodin, počet a rozložení korozních defektů – důlků, trhlin, puchýřů.

Stav jednotlivých polí byl vizuálně hodnocen po jednotlivých dobách expozice: kondenzační zkouška – po 7, 14 a 21 dnech expozice, zkouška solnou mlhou – po 24, 48, 72, 96 a 120 h. Hodnocení bylo provedeno optickým mikroskopem při zvětšení 50×. Vzhled a vývoj korozního napadení jednotlivých laserem vytvořených ploch byl odlišný. Některé plochy (Obr. 20) zesvětlaly rovnoměrně v celé ploše například pole č. 48. Ke koroznímu napadení došlo vlivem působení korozního prostředí u řady ploch (Obr. 21), především ve formě oranžovohnědých bodů a skvrn, které se postupně rozšiřovaly (pole č. 23). U některých ploch došlo nejprve k zesvětlení bodů a skvrn a následně došlo v těchto místech ke koroznímu napadení (pole č. 37). U některých ploch je možné, že by se korozní napadení dále vytvořilo s prodloužením doby expozice.



Obr. 20: Pole č. 48 – zesvětlení v celé ploše v kondenzační komoře po 7, 14 a 21 dnech.



Obr. 21: Pole č. 23 a 37 – korozní napadení v solné mlze po 24, 48 a 120 hod.

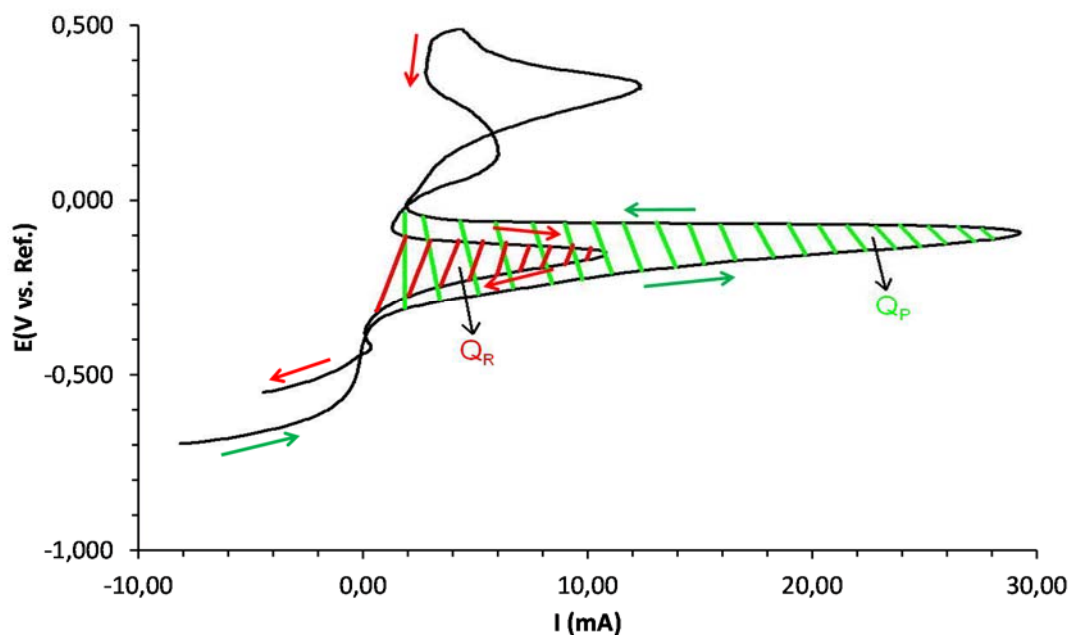
#### 4.2.8. Metoda cyklické polarizace – reaktivační metoda

Metoda cyklické polarizace (EPR-DL) (electrochemical potentiodynamic reactivation double loop) se používá pro vyhodnocení homogenity distribuce chromu. Je standardizována pro hodnocení náchylnosti korozivzdorných ocelí k mezikrystalové korozi. Zkušební podmínky jsou definovány v normě ASTM-G108 [50]. Byl použit zkušební roztok  $0,001 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1} \text{ NH}_4\text{SCN}$  s  $0,5 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ . Expozice byla provedena pomocí přítlačné cely, tj. exponovaná plocha vzorku byla  $0,4 \text{ cm}^2$ . V tříelektrodovém zapojení byla použita jako referenční elektroda standardní kalomelová elektroda (SKE), jako protielektroda platinový drát. Nastavené parametry měření byly  $-0,05$  až  $0,8 \text{ V}$ , rychlost polarizace  $1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ .

Reaktivační metoda byla provedena na vzorcích Deska 4 a Hranol (oba typy vzorků ocel AISI 316L) po ovlivnění laserem vybranými parametry. Z naměřených křivek byly vyhodnoceny hodnoty repasivačního a pasivačního náboje a jejich poměr.

Ocel je ve zkušebním roztoku aktivní, případně se aktivuje katodickou polarizací na začátku. Následnou anodickou polarizací je povrch pasivován. Při zpětné polarizaci se zaktivují pouze ochuzené zóny o chrom ať už v blízkosti hranic zrn nebo celoplošně. Velikost reaktivačního píku je ovlivňována zejména plochou ochuzených oblastí, obsahem chromu v nich a rychlostí polarizace. Z potenciodynamické křivky (Obr. 22) je vyhodnocen poměr  $Q_r$  ku  $Q_p$ , tj. poměr reaktivačního a pasivačního náboje. Čím vyšší je tento poměr, tím je náchylnost zpracovaného povrchu ke korozi vyšší.

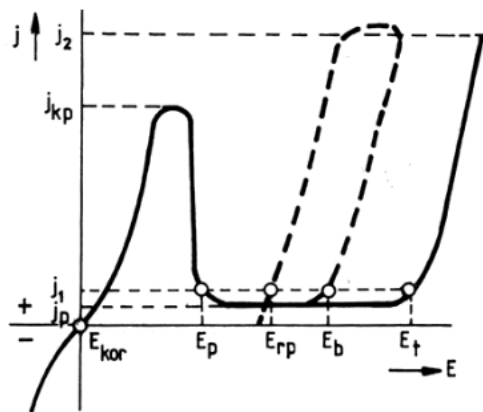




Obr. 22: Záznam EPR-DL metody a hodnotící kritéria [51]

#### 4.2.9. Elektrochemická zkouška stanovení průrazového potenciálu

Vzorky byly exponovány ve zkušebním roztoku NaCl o koncentraci  $29,23 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$  ( $0,5 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ). V tříelektrodovém zapojení byla použita jako referenční elektroda standardní kalomelová elektroda, jako protielektroda platinový drát. Z naměřených potenciodynamických křivek byla odečtena hodnota korozního potenciálu a hodnota průrazového potenciálu při proudové hustotě  $0,1 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ . Příklad potenciodynamické křivky s vyznačenými parametry je na Obr. 23. Korozní potenciál ( $E_{kor}$ ) charakterizuje elektrochemickou ušlechtilost rozhraní kovového materiálu s okolním prostředím. V intervalu mezi pasivačním ( $E_p$ ) a transpasivačním potenciálem ( $E_t$ ) zůstává proudová hustota konstantní. Bodová koroze (pitting) je charakterizována tzv. průrazovým  $E_b$  a repasivačním potenciálem  $E_{rp}$ . Čím je kov v daném prostředí odolnější vůči bodové korozi, tím jsou tyto potenciály kladnější. Překročením  $E_b$  se lokálně porušuje pasivní vrstva a na velmi malé ploše dochází k aktivnímu rozpouštění kovu, tj. začnou se objevovat důlky a rozšiřovat se.  $E_{rp}$  je potenciál, dosažený polarizací záporným směrem od  $E_b$ , při kterém se povrch kovu znovu zapasivuje. Hodnoty se většinou určují pro smluvní proudovou hodnotu  $j_l$  ( $0,1$  až  $1,0 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ ). Charakteristické hodnoty potenciodynamické závislosti jsou kritická pasivační proudová hustota  $j_{kp}$  (proud potřebný k zapasivování jednotky povrchu kovu), pasivní proudová hustota  $j_p$ , která obvykle odpovídá korozní rychlosti pasivního kovu (je silně závislá na čase a částečně i na potenciálu). Pro prakticky využitelné systémy dosahuje pasivní proudová hustota hodnot  $10^{-4}$  až  $10^{-1} \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ .



Obr. 23: Charakteristické parametry potenciodynamické křivky. [52]

### 4.3. Měření teplot termovizními systémy

Měření teplotního pole povrchu vzorků v průběhu laserového značení bylo provedeno s použitím dvou termovizních systémů:

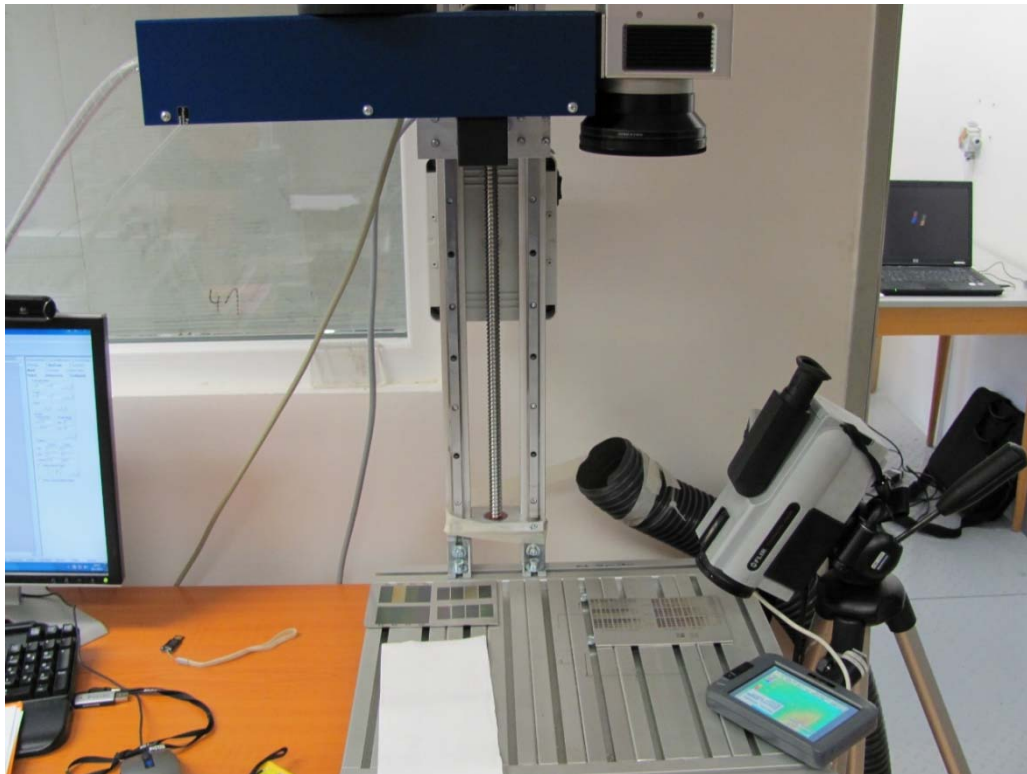
Systém *ThermaCAM SC2000*

Mobilní infračervená kamera (Obr. 24) s rozlišením 320×240 pixelů s možností měření do 2000 °C. Rozsah teplot použitý pro měření byl 80 až 500 °C a byl použit mikroobjektiv pro snímání značené oblasti, pracovní vzdálenost od vzorku 4 až 10 cm, snímaná oblast 34×25 mm. Teplota okolí byla 25 °C a propustnost atmosféry byla nastavena 0,99. Emisivity ploch při 120 °C byly stanoveny s použitím plošného tepelného zdroje pomocí metody známé teploty [53].

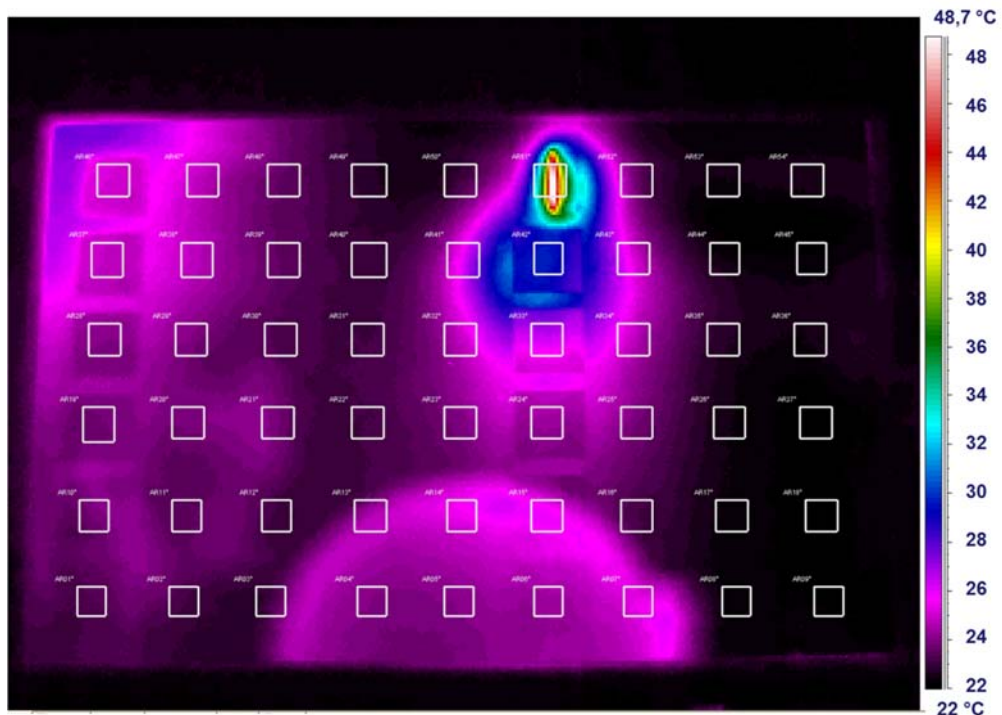
Systém *FLIR A320*

Stacionární průmyslová automatická infračervená kamera (Obr. 16) s detektorem o rozlišení 320×240 pixelů s možností měření teplot až do +1200 °C. Rozsah použitý pro měření 0 až 350 °C, vzdálenost od vzorku 400 mm. Teplota okolí byla 20 °C a propustnost atmosféry byla nastavena 0,99. Emisivity ploch při 180 °C byly stanoveny s použitím plošného tepelného zdroje pomocí metody známé teploty.

Výsledkem měření je časový průběh teplotního pole vzorku během laserového značení (Obr. 25), ze kterého byla vyhodnocena maximální teplota jednotlivých značených ploch během laserového značení.



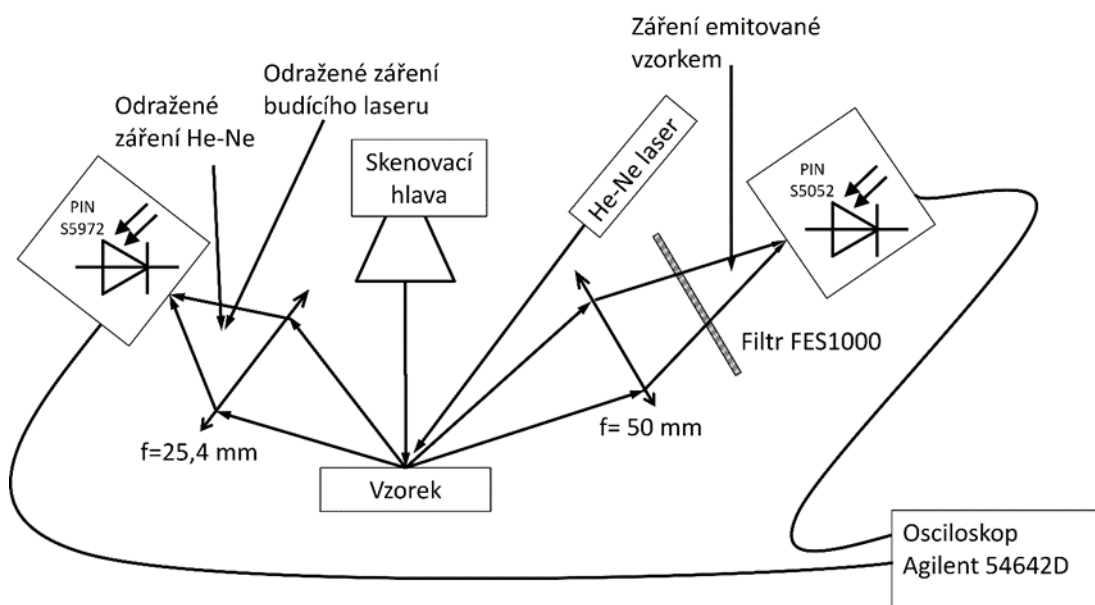
Obr. 24: Měření teplotního pole systémem ThermoCAM SC2000 při laserovém značení.



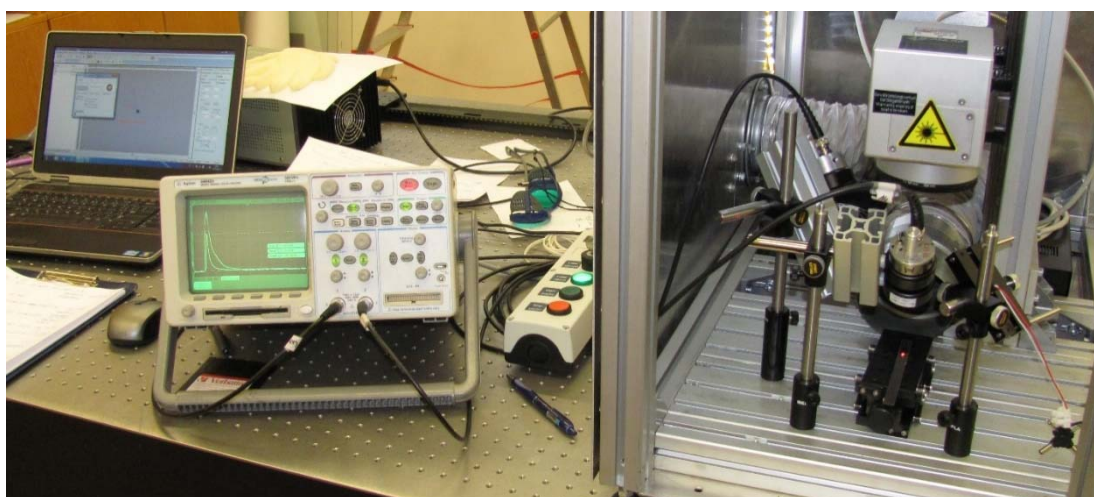
Obr. 25: Teplotní pole vzorku při značení 40 W laserovým systémem měřené systémem FLIR A320 s vyznačenými oblastmi, ve kterých byla vyhodnocována teplota.

#### 4.4. Měření teplot v nanosekundovém rozlišení

Pro zachycení časového průběhu fázových a strukturních změn materiálu probíhajících v řádu nanosekund byla vyvinuta metoda pro měření teploty povrchu s tímto časovým rozlišením. Teplota je měřena na základě emitovaného záření vzorkem po ozáření pulzním laserem. Zároveň je měřena časově rozlišená odrazivost vzorku (TRR) nebo odražené záření budícího laseru. Schéma uspořádání měřicího systému je na Obr. 26 a sestavené zařízení je pak na Obr. 27.



Obr. 26: Schematické znázornění experimentálního uspořádání metody měření odraženého a emitovaného záření vzorkem při ozáření laserovým systémem.

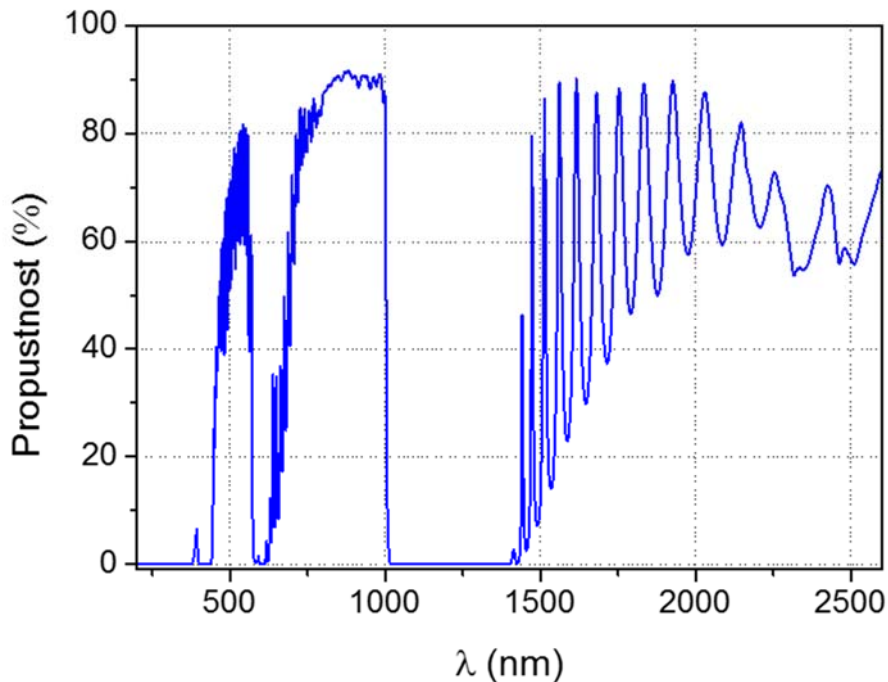


Obr. 27: Fotografie uspořádání při měření odraženého a emitovaného záření vzorkem při ozáření laserovým systémem.

#### 4.4.1. Uspořádání metody – emitované záření

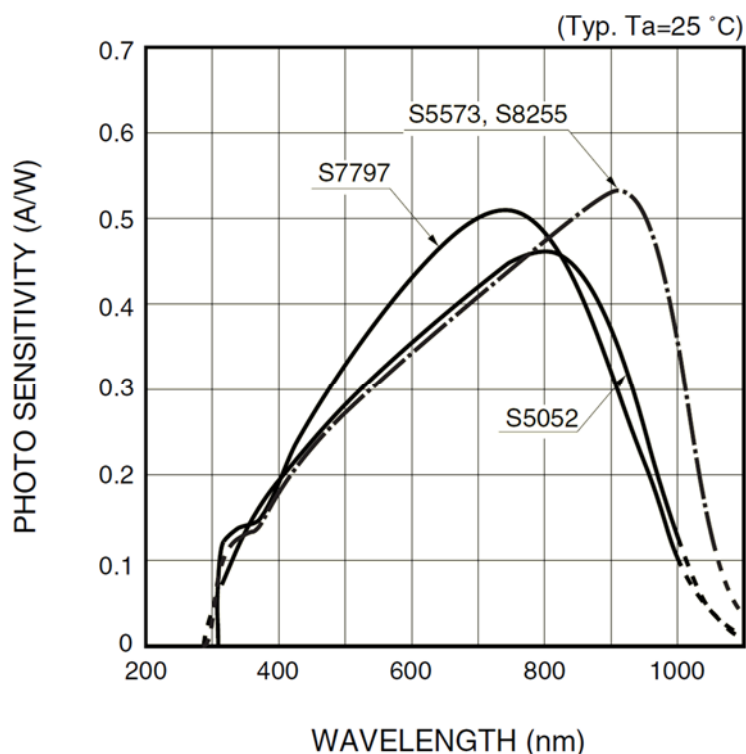
Pro měření emitovaného záření je využita soustava detektor-filtr-fokusační čočka (viz schéma na Obr. 26 a zařízení na Obr. 27). Jako detektor je použita křemíková PIN fotodioda. Vzorek o rozměru 80×10×1 mm je umístěn v pracovní vzdálenosti této optické soustavy. Vzorek je současně v ohniskové rovině skenovací hlavy použitého laserového systému.

Záření emitované povrchem ohřátého vzorku je fokusováno na PIN fotodiodu fokusační čočkou s ohniskovou vzdáleností 50 mm. Odraz pulzního budícího laseru je eliminován použitím filtru *FES1000*, jehož propustnost je větší než 90 % pro vlnové délky v rozsahu 700 až 1000 nm (Obr. 28) a optická hustota (OD) pro vlnovou délku budícího laseru 1064 nm je větší než 5.

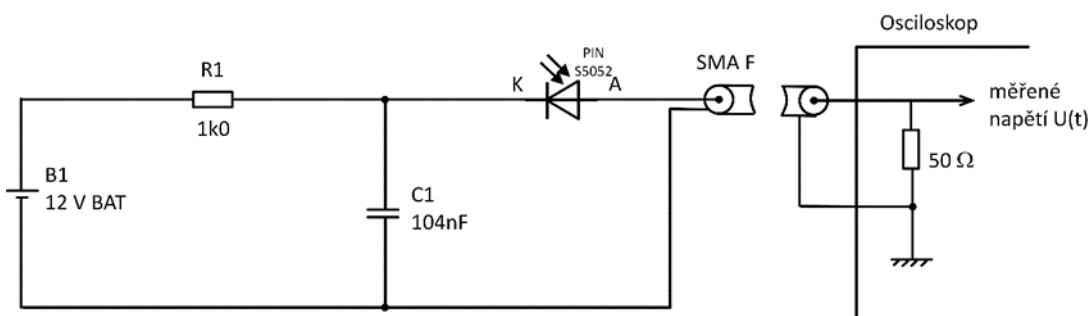


Obr. 28: Spektrální propustnost filtru *FES 1000*, [54]

Jako detektor je použita PIN dioda *Hamamatsu S5052* s odezvou 500 MHz a spektrální citlivostí v rozsahu 300 až 1100 nm na Obr. 29. Je využito zapojení se záporným předpětím diody, kdy je na diodu přivedeno externí napětí (baterie) v závěrném směru. Díky připojenému vnějšímu potenciálu se zvětšuje vyprázdňená oblast PIN přechodu a klesá kapacita PIN diody. Použití diody v tomto režimu je výhodné při měření rychlých průběhů světelného signálu, kde je kritická kapacita PN přechodu, kterou je možné tímto způsobem výrazně snížit. Nevýhodou ale je vzrůst šumu diody, který je způsoben převážně vytrháváním volných nosičů z nečistot v substrátu diody. Použité zapojení diody je na Obr. 30.



Obr. 29: Spektrální citlivost diody Hamamatsu S5052 [55]



Obr. 30: Schéma použitého elektrického zapojení PIN diody Hamamatsu S5052.

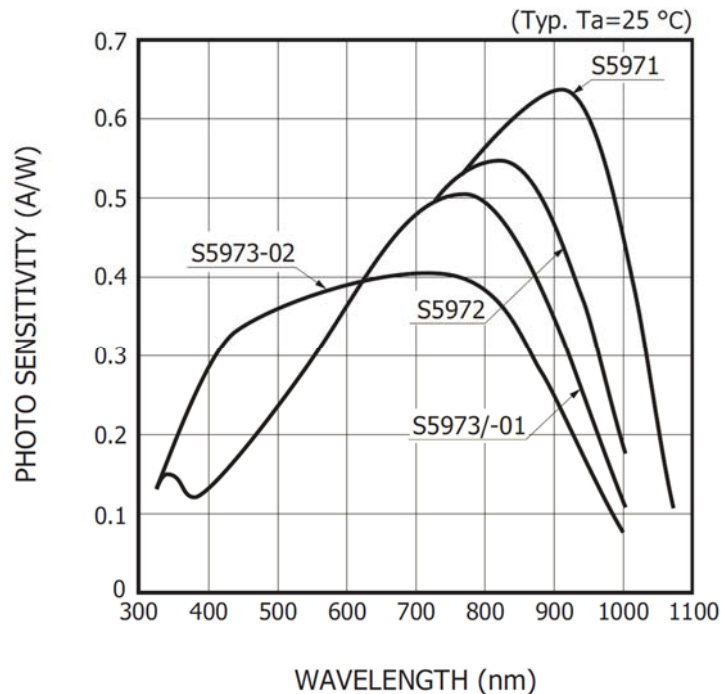
Osciloskop Agilent 54642D je připojen koaxiálním kabelem k výstupnímu SMA F konektoru, je impedančně přizpůsoben na  $50\ \Omega$ , což umožňuje rychlejší odvedení náboje z parazitní kapacity diody a tím i snímání rychlejších dějů. Výsledkem měření je časová závislost napětí v čase měřené osciloskopem, která je odezvou na emisi povrchu vzorku.

#### 4.4.2. Uspořádání metody – časově rozlišená odrazivost

Pro měření průběhu odrazivosti je využíváno uspořádání s He-Ne laserem a měřením jeho paprsku odraženého od povrchu vzorku pomocí soustavy detektor-fokusační čočka. Vzorek ohříváný pulzním laserem je umístěn v pracovní vzdálenosti této měřicí soustavy He-Ne laser - vzorek - fokusační čočka - detektor (viz schéma na Obr. 26 a zařízení na Obr. 27).



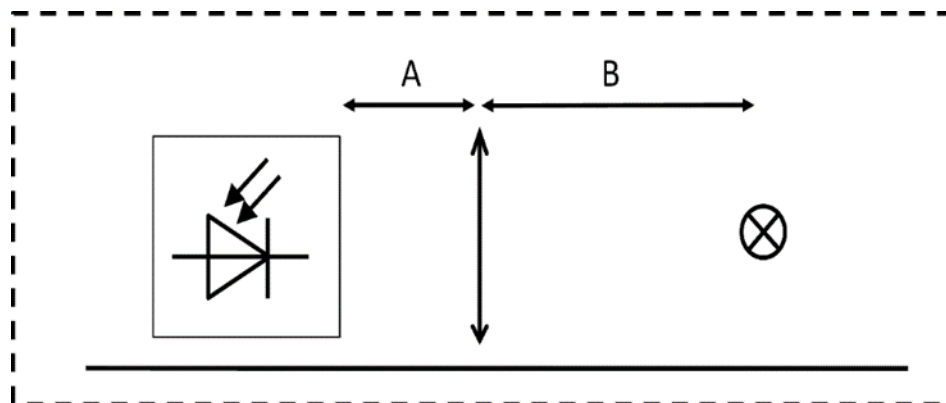
Jako detektor je použita PIN dioda *Hamamatsu S5972* a k fokusaci záření je použita čočka s ohniskovou vzdáleností 50 mm. Dioda je zapojena v zapojení se záporným předpětím a osciloskopem je měřen časový průběh napětí, které je výstupním signálem. Graf spektrální citlivosti diody je na Obr. 31.



Obr. 31: Spektrální citlivost diody *Hamamatsu S5972*. [56]

#### 4.4.3. Nastavení pracovní vzdálenosti detektorů

Pro obě konfigurace (pro měření emitovaného i odraženého záření) je nezbytné nalézt optimální vzdálenosti *A* (PIN dioda – fokusační čočka) a *B* (fokusační čočka – vzorek). Nastavení se provádělo pomocí vlákna žárovky (zdroj) a proměření odezvy PIN diody v závislosti na vzdálenostech *A* a *B*. Pracovní vzdálenost *A* byla nalezena v maximu odezvy PIN diody pro zvolenou vzdálenost *B*. Schéma držáku čočky s PIN diodou s označenými pracovními vzdálenostmi je na Obr. 32.

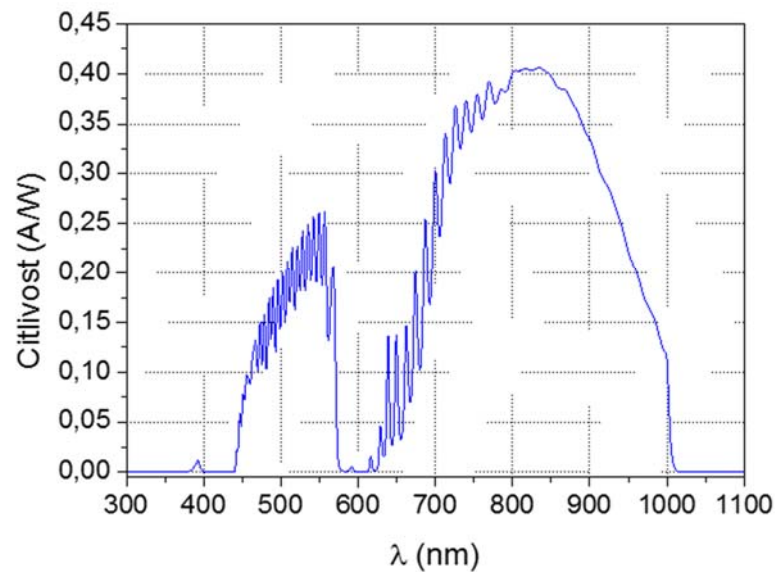


Obr. 32: Schéma držáku čočky s PIN diodou a označení měřených vzdáleností.

#### 4.4.4. Kalibrace měření teploty

Pro využití sestaveného měřicího systému ke kvantitativnímu měření teploty laserem ohřívaného povrchu materiálu je třeba provést kalibraci. Kalibrace se provádí následujícím postupem:

- Spektrální citlivost detektoru S5052 s filtrem FES1000 (Obr. 33), dostaneme vynásobením citlivosti diody S5052 a propustnosti filtru FES1000 pro vlnové délky z rozsahu 300-1100 nm.



Obr. 33: Spektrální citlivost detektoru S5052 s filtrem FES1000.

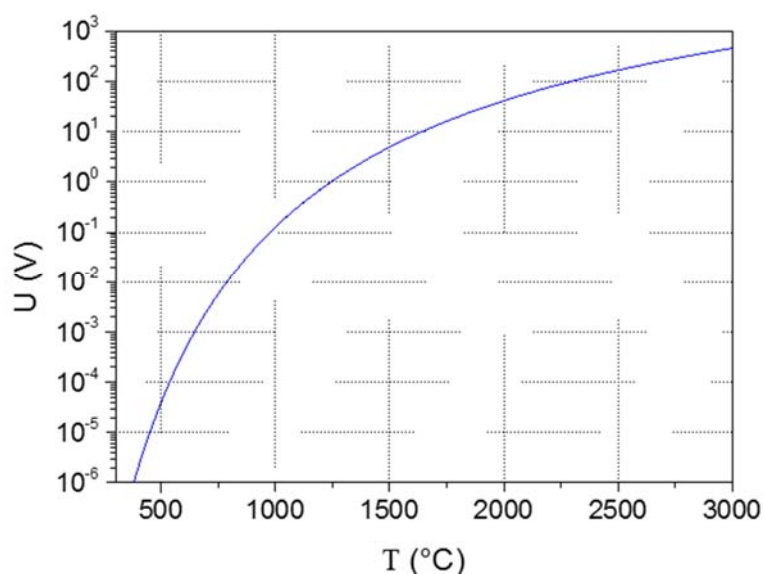
Postup stanovení funkce  $T(U_1)$  pro stanovení absolutní teploty z měřeného napětí:

- Křivka citlivosti detektoru proudová  $y(\lambda)$  [A/W] se získá interpolací spektrální citlivosti detektoru S5052 s filtrem FES1000 s krokem 1 nm v rozsahu 286 až 1100 nm.
- Křivka citlivosti detektoru napěťová  $y_V(\lambda)$  [V/W] se získá z křivky  $y(\lambda)$  a jejím vynásobením zesílením soustavy detektoru.
- Teoretická kalibrační křivka  $U_0(T)$  se pro teploty v rozsahu 300 až 10 000 K určí numerickým výpočtem integrálu spektrální výkonové hustoty, dané Planckovým zákonem pro všechny vlnové délky pro teploty  $T$  z daného rozsahu, násobené napěťovou křivkou citlivosti detektoru  $y_V(\lambda)$ , a násobeným plochou detektoru  $S$ :

$$U_0(T) = S \int y_V(\lambda) \frac{2\pi c^2 h \lambda^{-5}}{\exp\left(\frac{ch}{\lambda k T}\right) - 1} d\lambda \quad (12)$$

Pro získání hladké kalibrační křivky (Obr. 34) se jednotlivé body proloží spline funkcí.



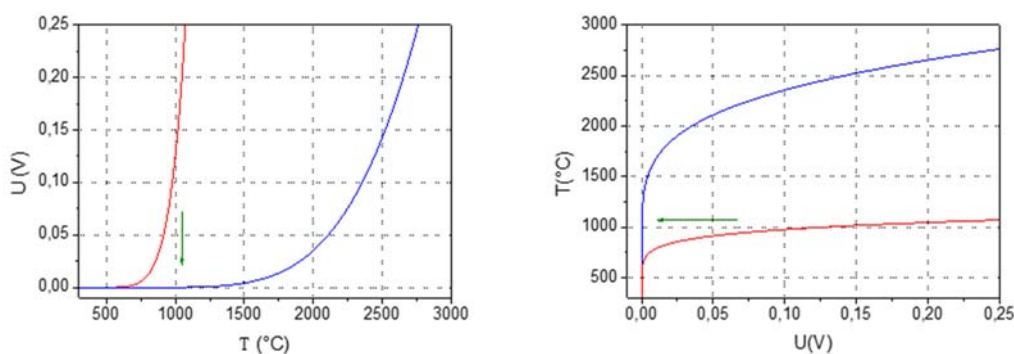


Obr. 34: Kalibrační křivka diody S5052 s filtrem FES1000 (až na násobící konstantu)

- K získání závislosti  $U_1(T)$ , která zohlední geometrické uspořádání, optickou konfiguraci systému a emisivitu, je použita násobící konstanta  $k$ . Konstanta  $k$  je získána z měření, kdy známe absolutní teplotu vzorku (teplota fázové přeměny materiálu):

$$U_1(T) = k \cdot U_0(T) \tag{13}$$

- Funkce pro stanovení absolutní teploty z měřeného napětí  $T(U_1)$  (Obr. 35) se získá numerickou inverzí funkce  $U_1(T)$ .



Obr. 35: Teoretická kalibrační křivka (červeně) a fitovaná závislost pomocí násobící konstanty (modře). Výsledná funkce pro určení absolutní teploty (vpravo).

#### 4.4.5. Výsledky nastavení pracovní vzdálenosti detektorů

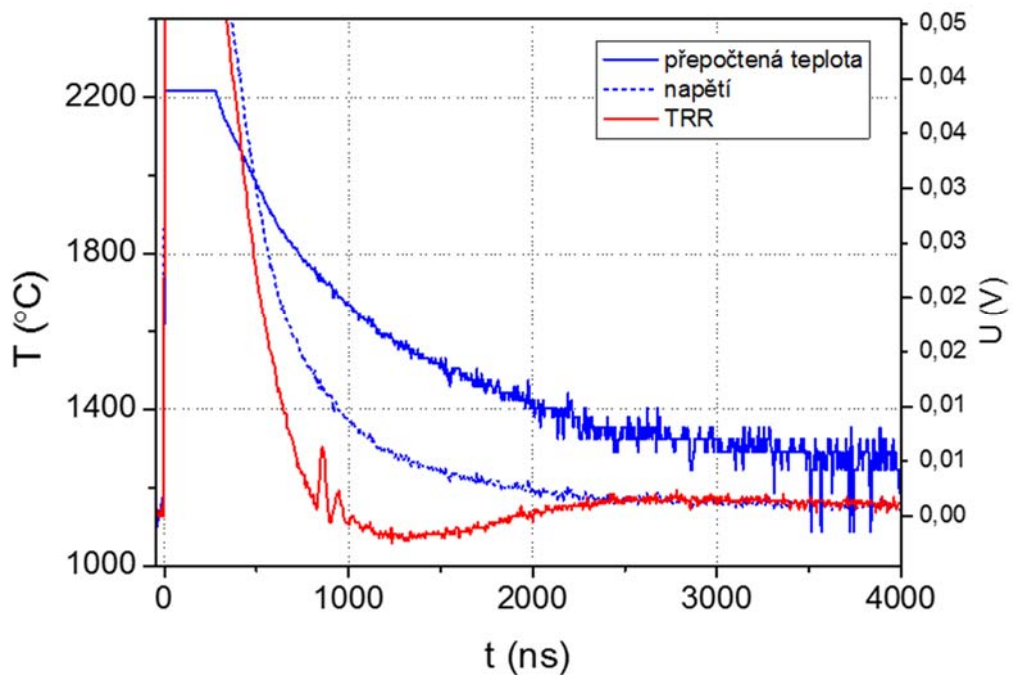
Pro obě konfigurace – pro detekci emitovaného i odraženého záření byly nastaveny optimální vzdálenosti A (PIN dioda – fokusační čočka) a B (fokusační čočka – vzorek), popsané v kapitole 4.4.3. Výsledky nastavení vzdáleností jsou uvedené v Tab. 3.

Tab. 3: Nastavené pracovní vzdálenosti detektorů

	A[cm]	B[cm]
Emitované záření	9,0	7,0
Odražené záření	2,4	10,0

#### 4.4.6. Převod měřeného napětí na teplotu, výsledky kalibrace měření

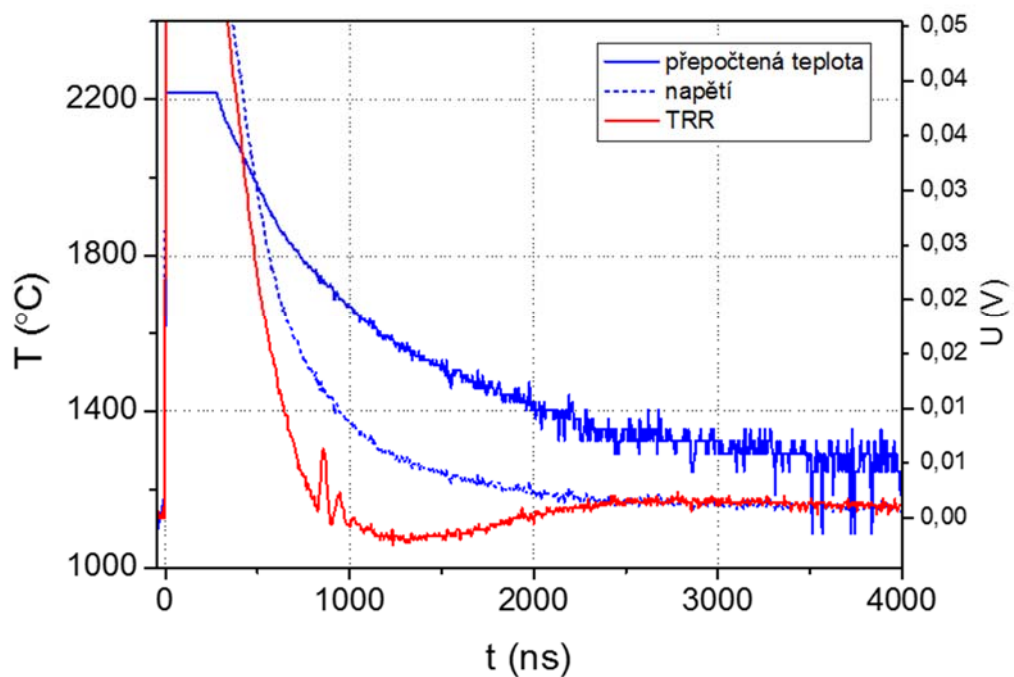
Pro určení násobící konstanty  $k$  ve vztahu ( 13 ) pro převod měřeného napětí na teplotu bylo provedeno měření, ze kterého byla vyhodnocena prodleva tuhnutí na známé teplotě. Prodleva v čase 2300 až 2700 ns je vidět na měřeném průběhu napětí detektoru emise IR i na detektoru TRR signálu, které jsou zobrazeny na



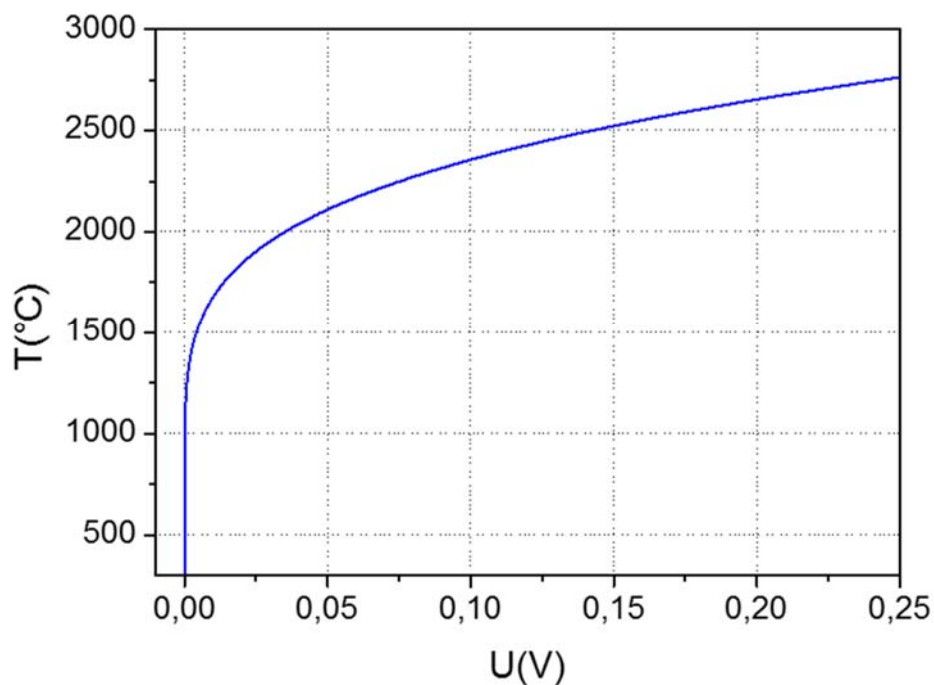
Obr. 37. Shoda těchto dvou měření potvrzuje, že v tomto časovém úseku dochází k fázové přeměně, tuhnutí. Na základě známé teploty tavení použitého materiálu Deska 1 (1427 °C), byla provedena kalibrace podle postupu popsaného v kapitole 4.4.4. Byla určena závislost

$$U_1(T) = 0,0021 \cdot U_0(T) \quad (14)$$

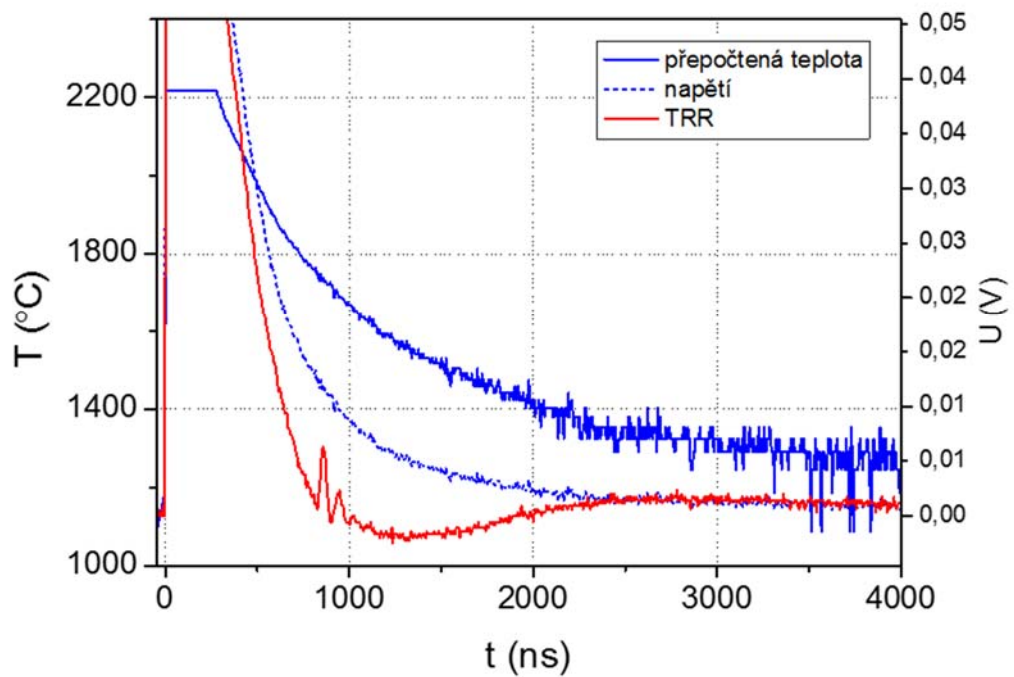
a provedena numerická inverze této funkce (Obr. 36) ke stanovení absolutní teploty z měřeného napětí. Na



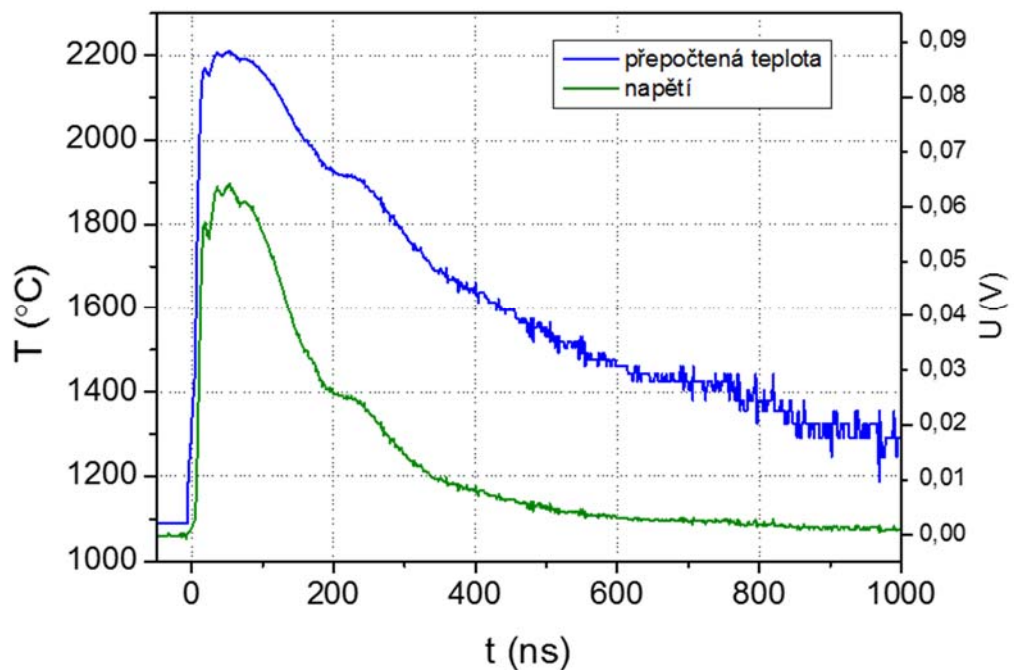
Obr. 37 je přepočtený průběh teploty určený pomocí funkce  $T(U_1)$ . Na Obr. 38 jsou naměřené průběhy teploty pro pulz s délkou 200 ns a energií 0,30 mJ, kde je vidět prodleva tuhnutí v čase 600 až 750 ns po začátku pulzu.



Obr. 36: Funkce  $T(U_1)$  pro určení absolutní teploty z měřeného napětí.



Obr. 37: Měřené časové průběhy napětí emise IR záření a TRR společně s průběhem teploty přepočtené podle kalibrační křivky pro délku pulzu 200 ns, energii v pulzu 0,68 mJ a  $P_{pd} = 102,8 \text{ MW}\cdot\text{cm}^{-2}$ , frekvence 25 kHz, skenovací rychlost  $800 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ .



Obr. 38: Měřené časové průběhy napětí emise IR záření společně s průběhem teploty přepočtené podle kalibrační křivky pro délku pulzu 200 ns, energii v pulzu 0,30 mJ a  $P_{pd} = 45,7 \text{ MW}\cdot\text{cm}^{-2}$ , frekvence 25 kHz, skenovací rychlost  $800 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ .

## 4.5. Popis vzorků

### 4.5.1. Výběr ocelí

Pro provedení experimentů byly vybrány dva typy austenitických korozivzdorných ocelí. Tyto materiály byly vybrány, protože mají široké aplikační možnosti v laserovém značení. Důvodem pro výběr byl také závěr z hodnocení současného stavu, kde se ukázalo, že těmto materiálům se z pohledu laserového značení a koroze věnuje převážná část publikací. Díky tomu je možné získané výsledky porovnat s již publikovanými výsledky a případně uplatnit v aplikační praxi.

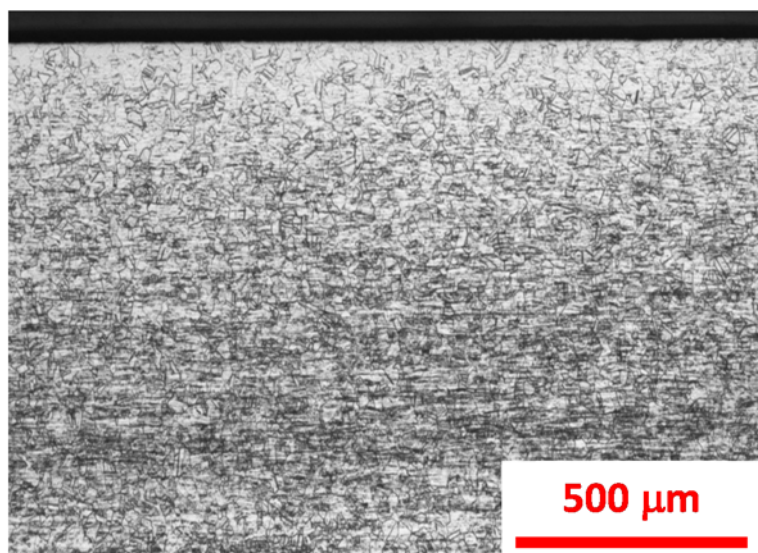
**Ocel AISI 304** je používána pro běžné produkty k obecnému použití (gastronomická zařízení, vnější konstrukce, externí architektura, vodárny), mimo svařovaných konstrukcí s provařením přes 5 mm průvaru. U takových konstrukcí je po svaření nutné žihání s následným tryskáním a mořením. Chemické složení vyhovuje normě pro použití výrobků pro potraviny a pitnou vodu. Maximální teplota 450 °C.

Tato ocel je leštitelná, nemagnetická a nekalitelná. Má sklon ke zpevnování za studena při tažení, nebo při třískovém obrábění nevhodnými řeznými podmínkami. Zpevnění vzniká přetvořením austenitu na deformační martenzit, který zvýší pevnost, sníží tažnost a způsobí magnetovatelnost. Deformační i zbytkový martenzit lze odstranit žiháním. Tyto změny struktury nemají vliv na korozní odolnost materiálu a svařitelnost. Snímek řezu základního materiálu je na Obr. 39.

Tato ocel odolává proti korozi v prostředích běžného typu (voda, slabé alkálie, slabé kyseliny, průmyslové a velkoměstské atmosféry). Je náchylná k mezikrystalové korozi v oblasti tepelného ovlivnění, např. u svarů vznikají CrC již od teploty 450 °C.

**Ocel AISI 316L** se používá pro svařované konstrukce v agresivním prostředí průmyslového typu, v přímořském prostředí nebo chemicky upravením prostředí bazénů. Lze ji použít pro styk s potravinami a pokrmy. Použití pro styk s pitnou vodou je omezeno hraničním obsahem Ni.

Při leštění je obtížné dosáhnout zrcadlového lesku. Tato ocel je nemagnetická a nekalitelná. Má sklon ke zpevnování za studena při tváření, nebo při třískovém obrábění nevhodnými řeznými podmínkami. Tento jev nemá vliv na korozní odolnost. Je odolná proti korozi v průmyslovém prostředí, zvláště odolná je proti důlkové korozi v přítomnosti chloridů. Méně vhodná je pro kyselinu dusičnou a její výpary. Není náchylná k mezikrystalické korozi v oblastech tepelného ovlivnění.



Obr. 39: Snímek mikrostruktury dokládá morfologii austenitických zrn ovlivněnou tvářecím procesem při výrobě polotovaru základního materiálu Deska 1.

#### 4.5.2. Materiál a rozměry vzorků

Experimenty byly prováděny na následujících typech vzorků:

- Deska 1: Ocel DIN 1.4301 (AISI 304), výrobce *SUDEX*, rozměry 150×100×1,5 mm. Materiál válcovaný za studena, mořený a pasivovaný povrch s kvalitou 2B – matný. Chemické složení dle normy je uvedené v Tab. 4.
- Deska 2: Ocel DIN 1.4301 (AISI 304), výrobce *ThyssenKrupp* rozměry 150×100×1,0 mm. Materiál válcovaný za studena, 2R – lesklý. Chemické složení (stanoveno na VŠCHT) je uvedené v Tab. 4.
- Deska 3: Ocel DIN 1.4301 (AISI 304), výrobce *ThyssenKrupp* rozměry 50×30×1,0 mm. Materiál válcovaný za studena, 2R – lesklý (Tab. 4).
- Deska 4: Ocel DIN 1.4404 (AISI 316L), VŠCHT - deska, rozměry 30×50×2,5 mm, povrch mořený. Chemické složení (stanoveno na VŠCHT) je uvedené v Tab. 4.
- Hranol: Ocel DIN 1.4404 (AISI 316L), VŠCHT – hranol, rozměry (75-80)×(20-25)×8,8 mm, povrch broušený. Chemické složení stanovené na VŠCHT je uvedené v Tab. 4.

Tab. 4: Označení a normy pro použité materiály, chemické složení

Typ	DIN	AISI	ČSN	Povrch	C	Si	Mn	P	S	N	Cr	Ni	Mo
Deska 1	1.4301	304	17240	2B	≤0,07	≤1,00	≤2,00	≤0,045	≤0,015	≤0,11	17,5-19,5	8,0-10,5	-
Deska 2, 3	1.4301	304	17240	2R	0,03	0,3	1,2	-	-	-	17,2	9,3	0,2
Deska 4	1.4404	316L	17349	Mořený	-	0,4	0,7	-	-	-	15,9	11,2	1,8
Hranol	1.4404	316L	17349	Broušený	-	0,5	1,4	-	-	-	16,7	12,2	1,8

### 4.5.3. Zpracování vzorků

Přehled zpracování jednotlivých vzorků laserovými systémy a provedených analýz je uveden v Tab. 5. Všechny vzorky byly před zpracováním lasery očištěny izopropylalkoholem.

Tab. 5: Přehled zpracování a analýz vzorků.

		Deska 1 (304)	Deska 2 (304)	Deska 3 (304)	Deska 4 (316L)	Hranol (316L)
Laserové systémy	20 W vláknový laser SPI/f160 mm	✓	✓	✓	✓	✓
	30 W vláknový laser SPI/f163mm	✓				
	40 W vláknový laser SPI/f420mm	✓				
	40 W vláknový laser SPI/f254mm	✓				
Korozní testy	Solná mlha	✓	✓			
	Kondenzační komora	✓				
	Bodová koroze			✓	✓	
	Reaktivační metoda				✓	✓
Metalografie	Optická mikroskopie	✓	✓			
	SEM	✓	✓	✓	✓	✓
	EDX	✓				
	Drsnost	✓				
RTG	GIXRD	✓	✓			
	RTG	✓	✓	✓	✓	✓
Termovize		✓				
Raman				✓	✓	✓
Měření teplot v nanosekundovém rozlišení				✓		

### 4.6. Postup zpracování vzorků a analýz

Experimenty provedené v disertační práci jsou rozděleny do pěti sérií. Tyto série se liší použitým laserovým systémem a způsobem vyhodnocení zpracovaných vzorků.

#### 4.6.1. Série 1 (30 W laser)

Série 1 se vzorky typu Deska 1 byla zpracována 30 W laserem. Na vzorcích bylo volbou technologických parametrů laserového značení vytvořeno celkem 72 odlišně

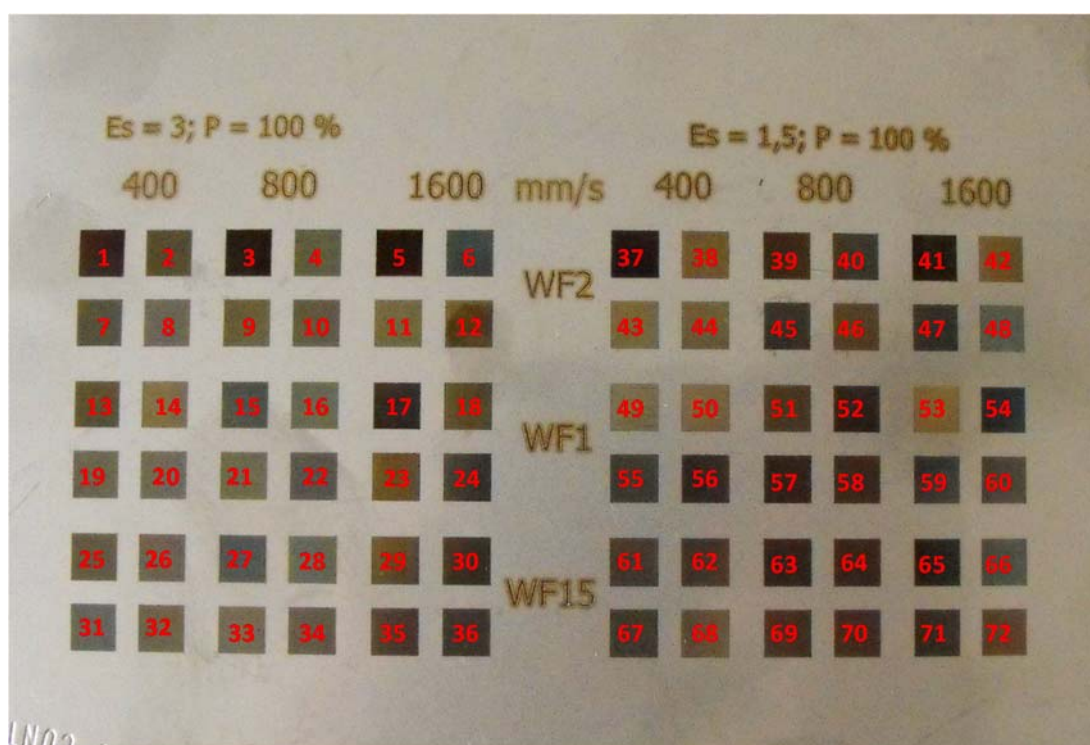


ovlivněných ploch (viz. Tab. 6). Vzorek po laserovém značení je na Obr. 40, kde jsou jednotlivá pole očíslována pro potřeby dalších analýz.

Tab. 6: Matice parametrů vytvořená na zkušebních vzorcích 30 W laserem s 160 mm objektivem.

Es = 3 J·mm <sup>-2</sup>						Es = 1,5 J·mm <sup>-2</sup>						
400 mm·s <sup>-1</sup>		800 mm·s <sup>-1</sup>		1600 mm·s <sup>-1</sup>		400 mm·s <sup>-1</sup>		800 mm·s <sup>-1</sup>		1600 mm·s <sup>-1</sup>		
150 kHz	200 kHz	150 kHz	200 kHz	150 kHz	200 kHz	30 ns	150 kHz	200 kHz	150 kHz	200 kHz	150 kHz	200 kHz
250 kHz	400 kHz	250 kHz	400 kHz	250 kHz	400 kHz		250 kHz	400 kHz	250 kHz	400 kHz	250 kHz	400 kHz
150 kHz	200 kHz	150 kHz	200 kHz	150 kHz	200 kHz	65 ns	150 kHz	200 kHz	150 kHz	200 kHz	150 kHz	200 kHz
250 kHz	400 kHz	250 kHz	400 kHz	250 kHz	400 kHz		250 kHz	400 kHz	250 kHz	400 kHz	250 kHz	400 kHz
150 kHz	200 kHz	150 kHz	200 kHz	150 kHz	200 kHz	160 ns	150 kHz	200 kHz	150 kHz	200 kHz	150 kHz	200 kHz
250 kHz	400 kHz	250 kHz	400 kHz	250 kHz	400 kHz		250 kHz	400 kHz	250 kHz	400 kHz	250 kHz	400 kHz

vybraná čtvercová oblast č. 16



Obr. 40: Vzorek zpracovaný 30 W laserem s 160 mm objektivem s očíslovanými plochami.

Jedna buňka matice je tvořena 4 vyplněnými čtvercovými plochami,  $a = 6$  mm (4 frekvence). Sloupce byly zpracovány rychlostí skenování 400, 800 a 1600 mm·s<sup>-1</sup>.



Průměrný výkon laseru byl 28,9 W pro všechny zpracované plochy. Řádky matice byly zpracovány s délkou pulzu 30, 65 a 160 ns. Na vzorku byly vytvořeny dvě matice pro dvě různé hodnoty energie dodané do jednotky povrchu  $E_s$  (1,5 a 3,0 J·mm<sup>-2</sup>). Například parametry použité pro laserové značení vybraného pole č. 16 - nastavená skenovací rychlost 800 mm·s<sup>-1</sup>, délka pulzu 65 ns, frekvence pulzů 200 kHz a energie v pulzu 3 J·mm<sup>-2</sup>.

Vzdálenost linií  $l_s$  byla určena s použitím vztahu ( 4 ):

$$l_s = \frac{P_{avg}}{v \cdot E_s} [W, mm \cdot s^{-1}, J \cdot mm^{-2}; mm] \quad (15)$$

$$l_s = \frac{28,9}{800 \cdot 3} = 0,012 \text{ mm} \quad (16)$$

Přehled všech parametrů značení je uveden v Příloze 1. Tímto způsobem byly na vzorcích vytvořeny matice čtvercových ploch s proměnnými parametry tak, že bylo možné hodnotit vliv následujících parametrů na korozní odolnost:

- a) Energie dodané do jednotky plochy povrchu,  $E_s$  [J·mm<sup>-2</sup>].
- b) Rychlosti skenování,  $v$  [mm·s<sup>-1</sup>].
- c) Frekvence pulzů,  $F$  [kHz].
- d) Délky pulzu  $t_p$  [ns].

Stejnými parametry byly vytvořeny čtyři vzorky:

- Dva identické vzorky byly použity pro korozní testy v podmínkách solné mlhy a kondenzační komoře. Byl hodnocen stav jednotlivých polí po expozici.
- Jeden vzorek a z něj vybrané kombinace parametrů byly použity pro SEM a EDS analýzy, které ukázaly vliv laserového zpracování na povrchovou mikrostrukturu materiálu a vliv na povrchové chemické složení.
- Jeden vzorek byl použit pro měření drsnosti všech polí.

#### 4.6.2. Série 2 (40 W laser/420 mm objektiv)

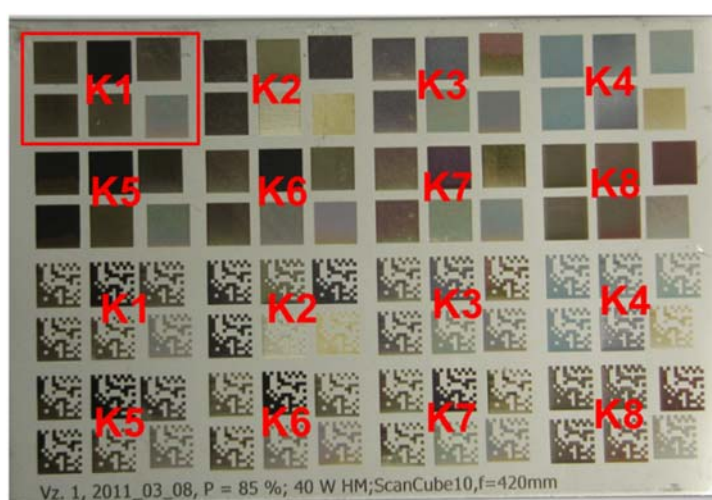
Série 2 se vzorky typu Deska 1 byla zpracována 40 W laserem. Na vzorcích bylo volbou technologických parametrů laserového značení vytvořeno celkem 96 odlišně ovlivněných ploch (Tab. 7) s použitím 8 kombinací parametrů 40 W laseru (Tab. 8). Pro každý parametr K1 až K8 bylo vyznačeno 6 plných ploch a 6 2D matrix kódů: Dvě plochy se základním nastavením pro daný parametr a po jedné značené ploše pro zvýšený výkon o 10 %, snížený výkon o 10 %, vzorek 10 mm pod ohniskovou rovinou, vzorek 10 mm nad ohniskovou rovinou. Vzorek po laserovém značení spolu s označením značených ploch je na Obr. 41.

Tab. 7: Matice parametrů vytvořená na zkušebních vzorcích 40 W laserem s 420 mm objektivem.

K1	K1 +10 %	K1 -10 mm	K2	K2 +10 %	K2 -10 mm	K3	K3 +10 %	K3 -10 mm	K4	K4 +10 %	K4 -10 mm
K1	K1 -10 %	K1 +10 mm	K2	K2 -10 %	K2 +10 mm	K3	K3 -10 %	K3 +10 mm	K4	K4 -10 %	K4 +10 mm
K5	K5 +10 %	K5 -10 mm	K6	K6 +10 %	K6 -10 mm	K7	K7 +10 %	K7 -10 mm	K8	K8 +10 %	K8 -10 mm
K5	K5 -10 %	K5 +10 mm	K6	K6 -10 %	K6 +10 mm	K7	K7 -10 %	K7 +10 mm	K8	K8 -10 %	K8 +10 mm
K1	K1 +10 %	K1 -10 mm	K2	K2 +10 %	K2 -10 mm	K3	K3 +10 %	K3 -10 mm	K4	K4 +10 %	K4 -10 mm
K1	K1 -10 %	K1 +10 mm	K2	K2 -10 %	K2 +10 mm	K3	K3 -10 %	K3 +10 mm	K4	K4 -10 %	K4 +10 mm
K5	K5 +10 mm	K5 -10 mm	K6	K6 +10 %	K6 -10 mm	K7	K7 +10 %	K7 -10 mm	K8	K8 +10 %	K8 -10 mm
K5	K5 -10 %	K5 +10 mm	K6	K6 -10 %	K6 +10 mm	K7	K7 -10 %	K7 +10 mm	K8	K8 -10 %	K8 +10 mm

Tab. 8: Parametry zpracování pro 40 W laser s 420 mm objektivem.

Parametr č.	Es [J·mm <sup>-2</sup> ]	Rychlost [mm·s <sup>-1</sup> ]	Frekvence [kHz]	Délka pulzu [ns]	Vzdálenost linií [mm]	Výkon [W]
K1	4	1600	30	250	4,8	30,75
K2	1,5	400	30	250	50	30,75
K3	4	1600	75	60	4,8	30,75
K4	4	1600	150	30	4,8	30,75
K5	4	800	30	250	9,6	30,75
K6	4	800	50	170	9,6	30,75
K7	3	800	75	60	12,8	30,75
K8	3,1	200	41	170	50	30,75



Obr. 41: Vzorek zpracovaný 40 W laserem s 420 mm objektivem s označenými plochami.

V sérii 2 bylo vytvořeno šest identických vzorků:

- pět vzorků bylo použito pro korozní testy v podmínkách solné mlhy. Byl hodnocen stav jednotlivých polí po expozici.

Během značení bylo prováděno termovizní měření s použitím systému *ThermaCAM SC2000*, s cílem zjistit teplotu během značení jednotlivých ploch s různou kombinací parametrů.

- jeden vzorek a z něj 3 vybrané kombinace parametrů (K2, K4 a K5) byly použity pro SEM a EDS analýzu, které ukázaly vliv laserového zpracování na povrchovou mikrostrukturu materiálu a vliv na chemické složení povrchu. Pro tyto 3 kombinace parametrů bylo také provedeno GIXRD měření.

#### 4.6.3. Série 3 (40 W laser/254 mm objektiv)

V sérii 3 byly vzorky typu Deska 1 zpracovány identicky tak, že na nich bylo vytvořeno 54 ploch s použitím 54 kombinací parametrů 40 W laseru (Tab. 9). Skenovací rychlost byla  $800 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ , frekvence 150, 250 a 400 kHz, délka pulzu 9, 30 a 160 ns. Vzorek po laserovém značení spolu s označenými plochami je na Obr. 42.

Tab. 9: Matice parametrů a číslování ploch pro 40 W laser s 254 mm objektivem.

$E_s [\text{J}\cdot\text{mm}^{-2}]$	150 kHz			250 kHz			400 kHz		
3	46	47	48	49	50	51	52	53	54
2,5	37	38	39	40	41	42	43	44	45
2	28	29	30	31	32	33	34	35	36
1,5	19	20	21	22	23	24	25	26	27
1	10	11	12	13	14	15	16	17	18
0,5	1	2	3	4	5	6	7	8	9
	160 ns	30 ns	9 ns	160 ns	30 ns	9 ns	160 ns	30 ns	9 ns

Během značení bylo prováděno termovizní měření s cílem zjistit teplotu během značení jednotlivých ploch s různou kombinací parametrů.

Vytvořeny byly 2 identické vzorky a oba byly použity pro korozní testy v podmínkách solné mlhy. Byl hodnocen stav jednotlivých polí po expozici. Další analýzy na nich nebyly prováděny.

Es [J.mm <sup>-2</sup> ]	150 kHz			250 kHz			400 kHz		
3	46	47	48	49	50	51	52	53	54
2,5	37	38	39	40	41	42	43	44	45
2	28	29	30	31	32	33	34	35	36
1,5	19	20	21	22	23	24	25	26	27
1	10	11	12	13	14	15	16	17	18
0,5	1	2	3	4	5	6	7	8	9
	160 ns	30 ns	9 ns	160 ns	30 ns	9 ns	160 ns	30 ns	9 ns

Obr. 42: Vzorek zpracovaný 40 W laserem s 254 mm objektivem s číslováním ploch 1-54.

#### 4.6.4. Série 4 (20 W laser/160 mm objektiv)

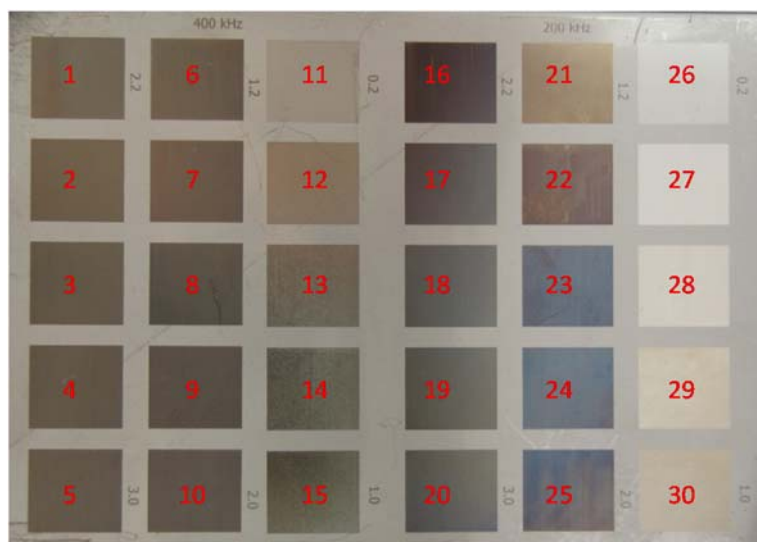
Jeden vzorek typu Deska 1 byl zpracován tak, že na něm bylo vytvořeno 30 ploch s použitím 30 kombinací parametrů 20 W laseru (Tab. 10). Vzorek po laserovém značení spolu s označenými plochami je na Obr. 43. Skenovací rychlost byla 800 mm·s<sup>-1</sup>, frekvence 200 a 400 kHz, délka pulzu 160 ns a průměrný výkon 17,9 W.

Tab. 10: Matice parametrů vytvořená na zkušebním vzorku 20 W laserem s 160 mm objektivem, číslo pole/Es.

400 kHz			200 kHz		
1/2,2	6/1,2	11/0,2	16/2,2	21/1,2	26/0,2
2/2,4	7/1,4	12/0,4	17/2,4	22/1,4	27/0,4
3/2,6	8/1,6	13/0,6	18/2,6	23/1,6	28/0,6
4/2,8	9/1,8	14/0,8	19/2,8	24/1,8	29/0,8
5/3,0	10/2,0	15/1,0	20/3,0	25/2,0	30/1,0

Byl hodnocen stav jednotlivých polí po expozici. Byla provedena optická mikroskopie a SEM řezů vybraných ploch, pomocí kterých byla stanovena hloubka ovlivnění materiálu laserovým zpracováním.

Byla provedena RTG analýza pro zjištění vlivu parametrů zpracování na fázové složení materiálu.



Obr. 43: Vzorek zpracovaný 20 W laserem s 160 mm objektivem s číslováním ploch 1-30.

#### 4.6.5. Série 5 (20 W laser/160mm objektiv)

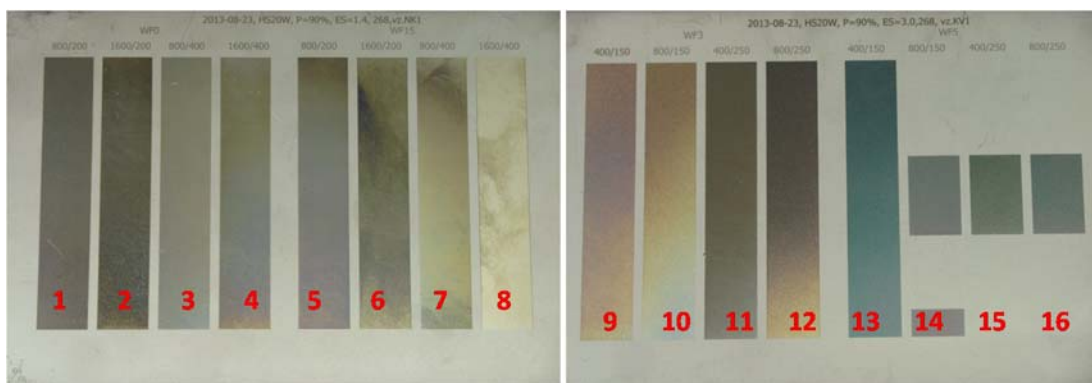
V rámci páté série experimentů byly využívány vzorky typu Deska 1 a Deska 2, Deska 3, Deska 4 a Hranol.

Byly zpracovány dva identické vzorky od typu Deska 1 a Deska 2 tak, že na každém bylo vytvořeno 8 ploch s použitím 16 kombinací parametrů 20 W laseru (Tab. 11). Vzorky po laserovém značení spolu s označenými plochami jsou na Obr. 44. Všechny vzorky byly exponovány v podmínkách solné mlhy. Byl hodnocen stav jednotlivých polí po expozici.

Tab. 11: Matice parametrů vytvořené na zkušebních vzorcích Deska 1 a Deska 2 20 W laserem s 160 mm objektivem s číslováním polí.

Es = 1,4 J·mm <sup>-2</sup>							
200 ns				160 ns			
200 kHz		400 kHz		200 kHz		400 kHz	
800 mm·s <sup>-1</sup>	1600 mm·s <sup>-1</sup>	800 mm·s <sup>-1</sup>	1600 mm·s <sup>-1</sup>	800 mm·s <sup>-1</sup>	1600 mm·s <sup>-1</sup>	800 mm·s <sup>-1</sup>	1600 mm·s <sup>-1</sup>
1	2	3	4	5	6	7	8

Es = 3,0 J·mm <sup>-2</sup>							
15 ns				9 ns			
150 kHz		250 kHz		150 kHz		250 kHz	
400 mm·s <sup>-1</sup>	800 mm·s <sup>-1</sup>	400 mm·s <sup>-1</sup>	800 mm·s <sup>-1</sup>	400 mm·s <sup>-1</sup>	800 mm·s <sup>-1</sup>	400 mm·s <sup>-1</sup>	800 mm·s <sup>-1</sup>
9	10	11	12	13	14	15	16



Obr. 44: 2 kusy vzorků typu Deska 1 zpracované 16 kombinacemi parametrů, vlevo  $E_s = 1,4 \text{ J}\cdot\text{mm}^{-2}$ , vpravo  $E_s = 3,0 \text{ J}\cdot\text{mm}^{-2}$ .

Na základě výsledků korozní zkoušky byly vybrány tři kombinace parametrů laserového zpracování - pole číslo 3, 12 a 11 označené NRA (nekorodující), RA (korodující) a RA3 (korodující) pro další analýzy a pro měření teplot metodou s nanosekundovým rozlišením. Přehled parametrů je v Tab. 12.

Tab. 12: Vybrané kombinace parametrů pro měření teplot s nanosekundovým rozlišením.

Číslo pole	Označení	$E_s$ [J/mm <sup>2</sup> ]	Skenovací rychlost [mm/s]	Frekvence [kHz]	Délka pulzu [ns]	Řádkování [μm]	Výkon [W]	Ppd [MW·cm <sup>-2</sup> ]	$E_p$ [mJ]
3	NRA	1,4	800	400	200	15,4	17,2	6,6	0,043
12	RA	3	800	250	15	7,2	17,2	138,5	0,069
11	RA3	3	400	250	15	14,3	17,2	138,5	0,069

Byla provedena GIXDR analýza fázového složení vybraných ploch (kombinací parametrů). Použitím SEM byla změřena tloušťka oxidické vrstvy pro tytéž plochy.

Třemi vybranými kombinacemi parametrů byly zpracovány oboustranně vzorky typu Deska 3, Deska 4 a Hranol. Vzorky byly analyzovány Ramanovo spektroskopii, kterou bylo stanoveno složení oxidické vrstvy.

Pro vzorky Deska 3 a Deska 4 byla hodnocena odolnost k bodové korozi elektrochemickou metodou. Byly naměřeny tři potenciodynamické křivky pro každou ze tří vybraných kombinací parametrů laseru a stanoveny hodnoty průrazového a korozního potenciálu.

Pro vzorky Deska 4 a Hranol byla hodnocena korozní odolnost pomocí reaktivační metody. Pro každou ze tří kombinací parametrů laseru byl stanoven poměr repasivačního a pasivačního náboje a zhodnocena tak korozní odolnost laserem upraveného povrchu.

## 5. Výsledky

Výsledková kapitola disertační práce je rozčleněna do čtyř částí. V první jsou uvedeny výsledky provedených korozních zkoušek. Druhá část je zaměřena na objasnění příčin ovlivnění korozní odolnosti. V druhé části jsou uvedeny výsledky získané analýzami povrchu materiálu a tenkých vrstev po laserovém zpracování. Jedná se o závislost prvkového složení na procesních parametrech působení laseru, hodnocení změn v materiálu pomocí elektronové a optické mikroskopie a vliv parametrů zpracování na fázové složení pomocí RTG. Třetí část uvádí výsledky měření teplot při procesu působení laseru na materiál. Závěrečná čtvrtá část pak shrnuje souvislosti naměřených teplot s korozní odolností zpracovaných vzorků.

### 5.1. Souvislost procesních parametrů a korozní odolnosti

#### 5.1.1. Výsledky korozních zkoušek v umělých atmosférách

Experimenty provedené v sérii 1 až 5 sloužily k ověření vlivu širokého spektra parametrů laserového značení na korozní odolnost.

Stav jednotlivých polí zpracovaných v sérii 1 byl hodnocen po expozici v prostředí solné mlhy a kondenzační komoře. U některých ploch byla zaznamenána barevná změna - zesvětlení a po delší době expozice došlo v některých případech ke koroznímu napadení ploch. Jako vyhovující byly hodnoceny pole, která nekorodovala a nepodléhala ani barevné změně. Korozním zkouškám tak vyhovělo 12 ze 72 kombinací parametrů. Z výsledků korozních zkoušek se nepodařilo stanovit přímou závislost na některém z parametrů, který charakterizuje proces značení. Jedině statistická závislost na hodnotě celkové vložené energie, kdy vyhověly 4 plochy s  $E_s = 3 \text{ J}\cdot\text{mm}^{-2}$  a 8 ploch s  $E_s = 1,5 \text{ J}\cdot\text{mm}^{-2}$ . Úplný přehled parametrů série 1 spolu s výsledky korozních zkoušek jsou uvedeny v Tab. 13.

Pro další série byly prováděny jen korozní zkoušky v prostředí solné mlhy.

Korozní zkoušce nevyhověla žádná z 8 kombinací parametrů série 2. Jednotlivé kombinace parametrů se lišily v míře korozní odolnosti. Pro použitý laserový systém se nepodařilo nalézt parametry s uspokojivými optickými vlastnostmi a úplnou korozní odolností pro korozní zkoušku solnou mlhou. Nejvyšší korozní odolnost měly plochy zpracované parametry K2 a nejnižší korozní odolnost měly plochy zpracované parametry K5. Úplný přehled parametrů série 2 spolu s výsledky korozních zkoušek jsou uvedeny v Příloze 1.

Korozním zkouškám vyhovělo 12 z 54 kombinací parametrů série 3. Z výsledků korozních zkoušek bylo vyhodnoceno, že korozní odolnost roste s délkou pulzu, s klesající hodnotou plošné hustoty pulzního výkonu a s klesající hodnotou celkové vložené energie. Všechny plochy s dobrou korozní odolností (KO) byly značeny nejdelšími pulzy 170 ns. Oblasti s dobrou korozní odolností byly značeny s nejnižšími hodnotami plošné hustoty pulzního výkonu 2,4 a 3,8 MW·cm<sup>-2</sup>. Rozsah použitých hodnot plošné hustoty pulzního výkonu na vzorku byl 2,4 až 71,9 MW·cm<sup>-2</sup>. Rozsah

korozního napadení roste s hodnotou celkové vložené energie  $E_s$ . Úplný přehled parametrů série 3 spolu s výsledky korozních zkoušek jsou uvedeny v Příloze 1.

Tab. 13: Parametry zpracování série 1 a výsledky korozních zkoušek.

Pole č.	$E_s$ [J·mm <sup>-2</sup> ]	Délka pulzu [ns]	Rychlost [mm·s <sup>-1</sup> ]	Frekvence [kHz]	Výkon [W]	$E_p$ [mJ]	Ppd [MW·cm <sup>-2</sup> ]	$E_d$ [J·cm <sup>-2</sup> ]	$I_s$ [μm]	Překryv pulzů [%]	Překryv linií [%]	KO	Kondenzační komora	Solná mlha	Barva kondenzační komora	Barva solná mlha
1	3	30	400	150	28,9	0,193	134,40	4,03	24,1	96,6	69,1	0		120 h	změna	změna
2	3	30	400	200	28,9	0,145	100,80	3,02	24,1	97,4	69,1	0			změna	změna
3	3	30	800	150	28,9	0,193	134,40	4,03	12,0	93,2	84,6	0		120 h	změna	změna
4	3	30	800	200	28,9	0,145	100,80	3,02	12,0	94,9	84,6	1				
5	3	30	1600	150	28,9	0,193	134,40	4,03	6,0	86,3	92,3	0		120 h	změna	změna
6	3	30	1600	200	28,9	0,145	100,80	3,02	6,0	89,7	92,3	0		24 h		
7	3	30	400	250	28,9	0,116	80,64	2,42	24,1	97,9	69,1	0			změna	změna
8	3	30	400	400	28,9	0,072	50,40	1,51	24,1	98,7	69,1	0			změna	
9	3	30	800	250	28,9	0,116	80,64	2,42	12,0	95,9	84,6	1				
10	3	30	800	400	28,9	0,072	50,40	1,51	12,0	97,4	84,6	0			změna	změna
11	3	30	1600	250	28,9	0,116	80,64	2,42	6,0	91,8	92,3	0		24 h		změna
12	3	30	1600	400	28,9	0,072	50,40	1,51	6,0	94,9	92,3	0		24 h		změna
13	3	65	400	150	28,9	0,193	62,03	4,03	24,1	96,6	69,1	0			změna	změna
14	3	65	400	200	28,9	0,145	46,52	3,02	24,1	97,4	69,1	0			změna	změna
15	3	65	800	150	28,9	0,193	62,03	4,03	12,0	93,2	84,6	0				změna
16	3	65	800	200	28,9	0,145	46,52	3,02	12,0	94,9	84,6	0	14 dní			změna
17	3	65	1600	150	28,9	0,193	62,03	4,03	6,0	86,3	92,3	0	21 dní			změna
18	3	65	1600	200	28,9	0,145	46,52	3,02	6,0	89,7	92,3	0		24 h		změna
19	3	65	400	250	28,9	0,116	37,22	2,42	24,1	97,9	69,1	0			změna	změna
20	3	65	400	400	28,9	0,072	23,26	1,51	24,1	98,7	69,1	0	21 dní		změna	změna
21	3	65	800	250	28,9	0,116	37,22	2,42	12,0	95,9	84,6	1				
22	3	65	800	400	28,9	0,072	23,26	1,51	12,0	97,4	84,6	0	21 dní		změna	změna
23	3	65	1600	250	28,9	0,116	37,22	2,42	6,0	91,8	92,3	0		24 h		změna
24	3	65	1600	400	28,9	0,072	23,26	1,51	6,0	94,9	92,3	0				změna
25	3	160	400	150	28,9	0,193	25,20	4,03	24,1	96,6	69,1	0			změna	změna
26	3	160	400	200	28,9	0,145	18,90	3,02	24,1	97,4	69,1	0	14 dní		změna	změna
27	3	160	800	150	28,9	0,193	25,20	4,03	12,0	93,2	84,6	0				změna
28	3	160	800	200	28,9	0,145	18,90	3,02	12,0	94,9	84,6	0			změna	
29	3	160	1600	150	28,9	0,193	25,20	4,03	6,0	86,3	92,3	0				změna
30	3	160	1600	200	28,9	0,145	18,90	3,02	6,0	89,7	92,3	0				změna
31	3	160	400	250	28,9	0,116	15,12	2,42	24,1	97,9	69,1	0			změna	
32	3	160	400	400	28,9	0,072	9,45	1,51	24,1	98,7	69,1	0	14 dní		změna	změna
33	3	160	800	250	28,9	0,116	15,12	2,42	12,0	95,9	84,6	0			změna	změna
34	3	160	800	400	28,9	0,072	9,45	1,51	12,0	97,4	84,6	0			změna	změna
35	3	160	1600	250	28,9	0,116	15,12	2,42	6,0	91,8	92,3	1				
36	3	160	1600	400	28,9	0,072	9,45	1,51	6,0	94,9	92,3	0			změna	změna
37	1,5	30	400	150	28,9	0,193	134,40	4,03	48,2	96,6	38,2	0		120 h	změna	změna
38	1,5	30	400	200	28,9	0,145	100,80	3,02	48,2	97,4	38,2	0			změna	změna
39	1,5	30	800	150	28,9	0,193	134,40	4,03	24,1	93,2	69,1	0			změna	změna
40	1,5	30	800	200	28,9	0,145	100,80	3,02	24,1	94,9	69,1	0				změna
41	1,5	30	1600	150	28,9	0,193	134,40	4,03	12,0	86,3	84,6	0	7 dní	120 h	změna	změna
42	1,5	30	1600	200	28,9	0,145	100,80	3,02	12,0	89,7	84,6	0			změna	
43	1,5	30	400	250	28,9	0,116	80,64	2,42	48,2	97,9	38,2	0			změna	změna
44	1,5	30	400	400	28,9	0,072	50,40	1,51	48,2	98,7	38,2	0			změna	změna
45	1,5	30	800	250	28,9	0,116	80,64	2,42	24,1	95,9	69,1	0		120 h		změna
46	1,5	30	800	400	28,9	0,072	50,40	1,51	24,1	97,4	69,1	1				
47	1,5	30	1600	250	28,9	0,116	80,64	2,42	12,0	91,8	84,6	0			změna	
48	1,5	30	1600	400	28,9	0,072	50,40	1,51	12,0	94,9	84,6	0			změna	
49	1,5	65	400	150	28,9	0,193	62,03	4,03	48,2	96,6	38,2	0			změna	změna
50	1,5	65	400	200	28,9	0,145	46,52	3,02	48,2	97,4	38,2	0	21 dní		změna	změna
51	1,5	65	800	150	28,9	0,193	62,03	4,03	24,1	93,2	69,1	0			změna	změna
52	1,5	65	800	200	28,9	0,145	46,52	3,02	24,1	94,9	69,1	0				změna
53	1,5	65	1600	150	28,9	0,193	62,03	4,03	12,0	86,3	84,6	0			změna	změna
54	1,5	65	1600	200	28,9	0,145	46,52	3,02	12,0	89,7	84,6	0		120 h		
55	1,5	65	400	250	28,9	0,116	37,22	2,42	48,2	97,9	38,2	0	21 dní		změna	změna
56	1,5	65	400	400	28,9	0,072	23,26	1,51	48,2	98,7	38,2	1				
57	1,5	65	800	250	28,9	0,116	37,22	2,42	24,1	95,9	69,1	0			změna	změna
58	1,5	65	800	400	28,9	0,072	23,26	1,51	24,1	97,4	69,1	0			změna	změna
59	1,5	65	1600	250	28,9	0,116	37,22	2,42	12,0	91,8	84,6	0			změna	
60	1,5	65	1600	400	28,9	0,072	23,26	1,51	12,0	94,9	84,6	1				
61	1,5	160	400	150	28,9	0,193	25,20	4,03	48,2	96,6	38,2	0			změna	změna
62	1,5	160	400	200	28,9	0,145	18,90	3,02	48,2	97,4	38,2	0	7 dní		změna	změna
63	1,5	160	800	150	28,9	0,193	25,20	4,03	24,1	93,2	69,1	0			změna	
64	1,5	160	800	200	28,9	0,145	18,90	3,02	24,1	94,9	69,1	1				
65	1,5	160	1600	150	28,9	0,193	25,20	4,03	12,0	86,3	84,6	1				
66	1,5	160	1600	200	28,9	0,145	18,90	3,02	12,0	89,7	84,6	1				
67	1,5	160	400	250	28,9	0,116	15,12	2,42	48,2	97,9	38,2	0	7 dní		změna	změna
68	1,5	160	400	400	28,9	0,072	9,45	1,51	48,2	98,7	38,2	0			změna	změna
69	1,5	160	800	250	28,9	0,116	15,12	2,42	24,1	95,9	69,1	1				
70	1,5	160	800	400	28,9	0,072	9,45	1,51	24,1	97,4	69,1	1				
71	1,5	160	1600	250	28,9	0,116	15,12	2,42	12,0	91,8	84,6	0			změna	
72	1,5	160	1600	400	28,9	0,072	9,45	1,51	12,0	94,9	84,6	0	7 dní		změna	

KO - korozní odolnost, 1 = vyhovující, 0 = nevyhovující

Korozní zkoušce vyhovělo 18 z 30 kombinací parametrů série 4. Výsledky korozních zkoušek neukázaly přímou závislost na některém z parametrů, který charakterizuje



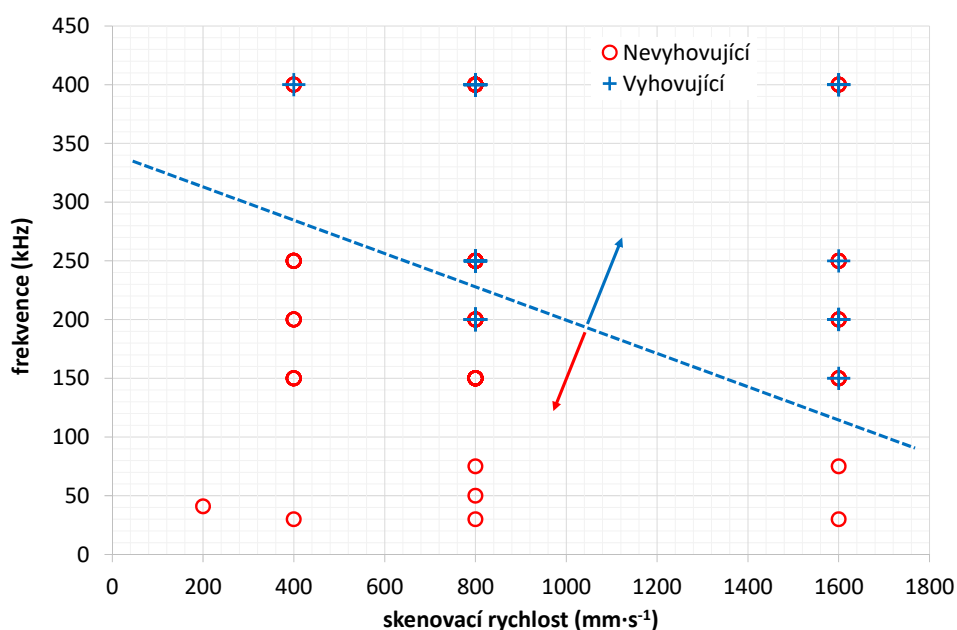
proces značení. Rozsah korozního napadení roste s hodnotou celkové vložené energie  $E_s$ , ale závisí i na ostatních parametrech značení. Úplný přehled parametrů série 4 spolu s výsledky korozních zkoušek jsou uvedeny v Příloze 1.

Z výsledků korozní zkoušky pro sérii 5 je zřejmé rozdělení na dvě skupiny parametrů podle korozní odolnosti. Potvrdila se závislost korozní odolnosti na celkové vložené energii  $E_s$  a na hodnotě plošné hustoty pulzního výkonu  $P_{pd}$  z předchozích sérií. Úplný přehled parametrů série 5 spolu s výsledky korozních zkoušek jsou uvedeny v Příloze 1.

Po zahrnutí výsledků všech provedených korozních zkoušek sérií 1 až 5 v solné mlze byla provedena analýza vlivu jednotlivých parametrů laserového značení na korozní odolnost. Korozním zkouškám bylo celkově v rámci sérií 1 až 5 podrobena 180 kombinací parametrů laserového značení. Z toho 52 kombinací parametrů korozním zkouškám vyhovělo a 128 kombinací korozním zkouškám nevyhovělo. Z výsledků byla hodnocena závislost korozní odolnosti na jednotlivých parametrech laserového značení.

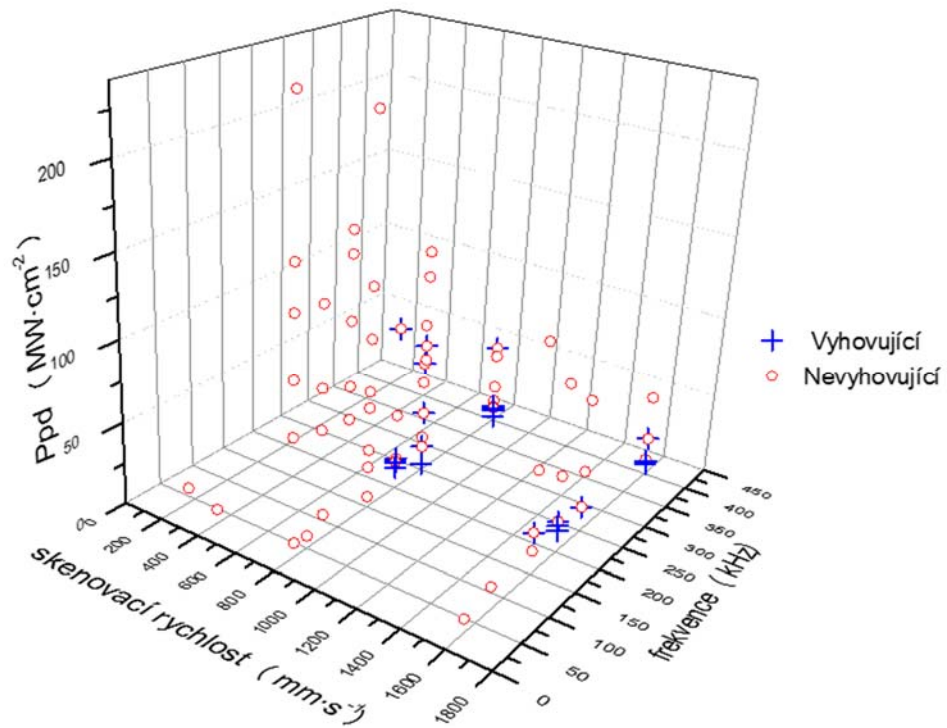
### 5.1.2. Vliv skenovací rychlosti a frekvence pulzů

Výsledky korozní odolnosti testovaných kombinací parametrů v závislosti na skenovací rychlosti a frekvenci pulzů jsou zobrazeny na Obr. 45. Použité frekvence a rychlosti je možné rozdělit na oblast nízkých frekvencí a nízkých skenovacích rychlostí, ve které je korozní odolnost zpracovaných ploch nevyhovující. Vyhodnocená závislost odpovídá výsledkům uváděným v literatuře [22], [5]: vyšší skenovací rychlost vede k lepší korozní odolnosti zpracovaných ploch.



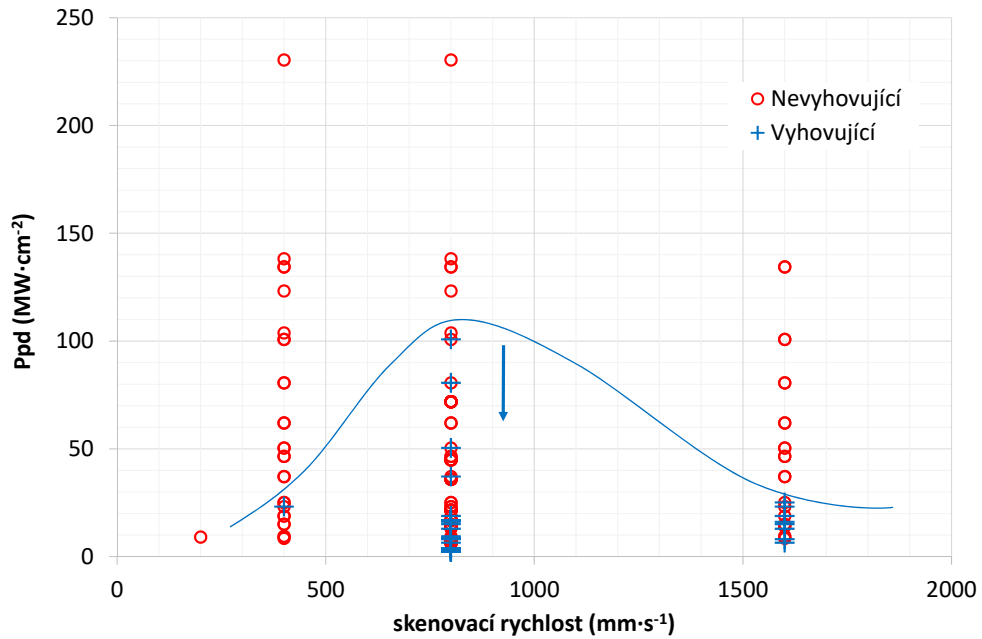
Obr. 45: Hodnocení korozní odolnosti v závislosti na skenovací rychlosti a frekvenci pulzů.

V oblasti vysokých frekvencí a skenovacích rychlostí je možné zaznamenat oba druhy korozní odolnosti a rozhodujícím faktorem je hustota pulzního výkonu  $P_{pd}$ , která zahrnuje energii pulzu, délku pulzu a také plochu spotu. Kompletní závislost na těchto třech parametrech je na Obr. 46. Ze závislosti je možné rozlišit parametry z oblasti vysokých frekvencí a vysokých skenovacích rychlostí. Korozně odolné plochy jsou značené s použitím nízkých hodnot hustoty pulzního výkonu.



Obr. 46: Hodnocení korozní odolnosti v závislosti na skenovací rychlosti, frekvenci a hustotě pulzního výkonu.

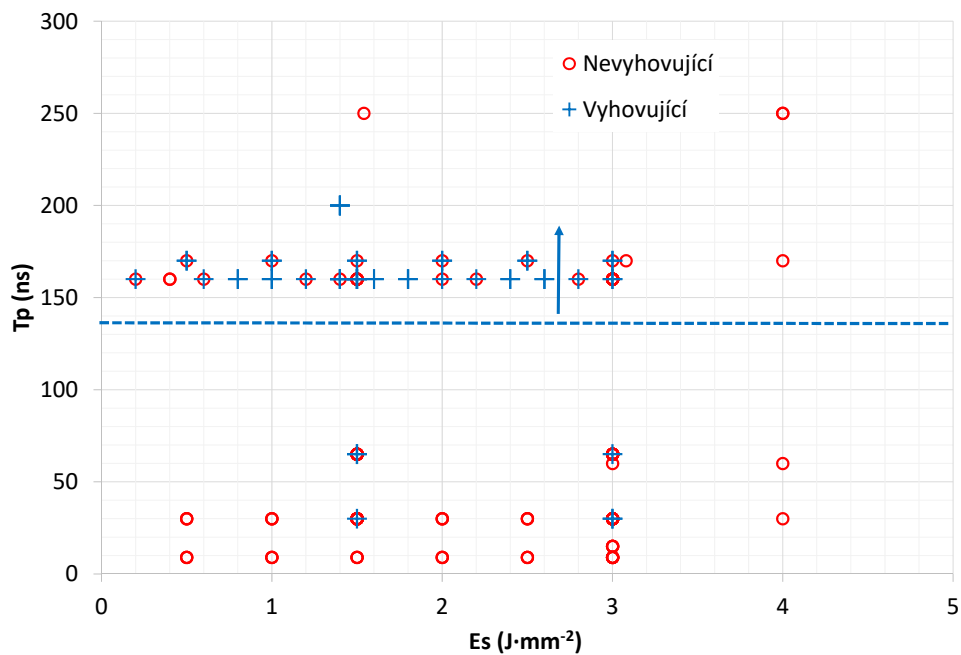
Z výsledků korozní odolnosti zkoušených kombinací parametrů v závislosti na skenovací rychlosti a hustotě pulzního výkonu (Obr. 47) je patrné, že pro vysoké skenovací rychlosti mají korozně odolné kombinace parametry nízké hodnoty hustoty pulzního výkonu.



Obr. 47: Hodnocení korozní odolnosti v závislosti na skenovací rychlosti a hustotě pulzního výkonu.

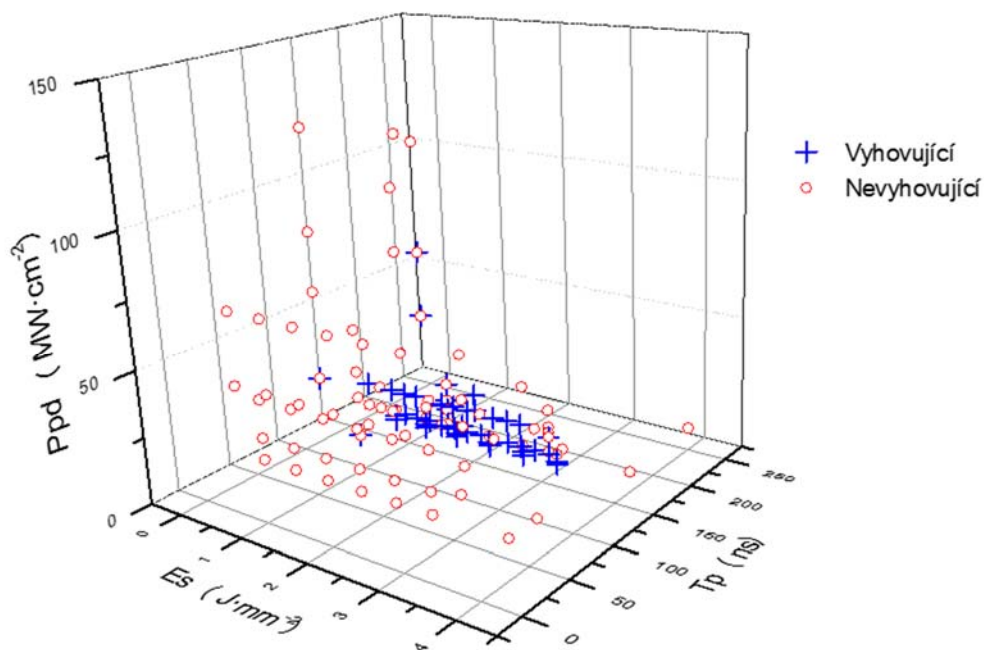
### 5.1.3. Vliv celkové vložené energie a délky pulzu

Výsledky korozní odolnosti testovaných kombinací parametrů v závislosti na celkové vložené energii a délce pulzu jsou zobrazeny na Obr. 48. Korozně odolné plochy jsou vytvořené s použitím celkové vložené energie menší než 4 J·mm<sup>-2</sup>. Tato závislost odpovídá výsledkům uváděným v literatuře [5], [23], kde bylo vyhodnoceno, že pro rostoucí hodnoty celkové vložené energie odolnost proti bodové korozi klesá.



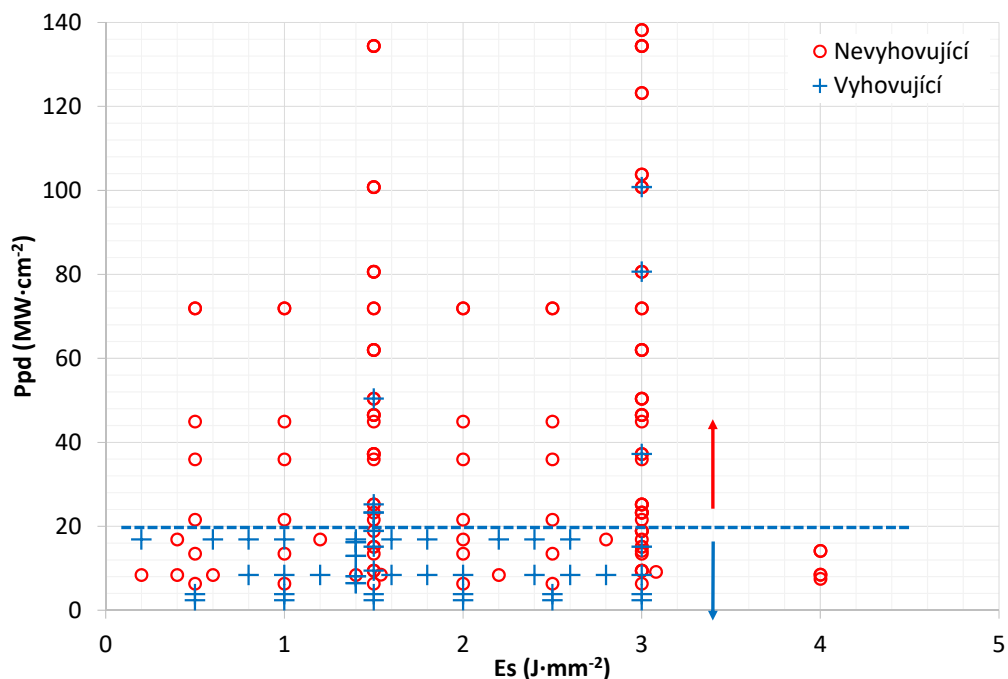
Obr. 48: Hodnocení korozní odolnosti v závislosti na celkové vložené energii a délce pulzu.

Ze závislosti korozní odolnosti na délce pulzu je zřejmé, že plochy značené s pulzy s délkou pod 140 ns mají převážně nevyhovující korozní odolnost. Parametrem, který je možné použít pro rozlišení korozně odolných kombinací parametrů v případě délky pulzu menší než 140 ns je dosažená hustota pulzního výkonu. Zobrazení korozní odolnosti pro použité kombinace celkové vložené energie, délky pulzu a hustoty pulzního výkonu jsou na Obr. 49.



Obr. 49: Hodnocení korozní odolnosti v závislosti na vložené energii a délce pulzu a hustotě pulzního výkonu.

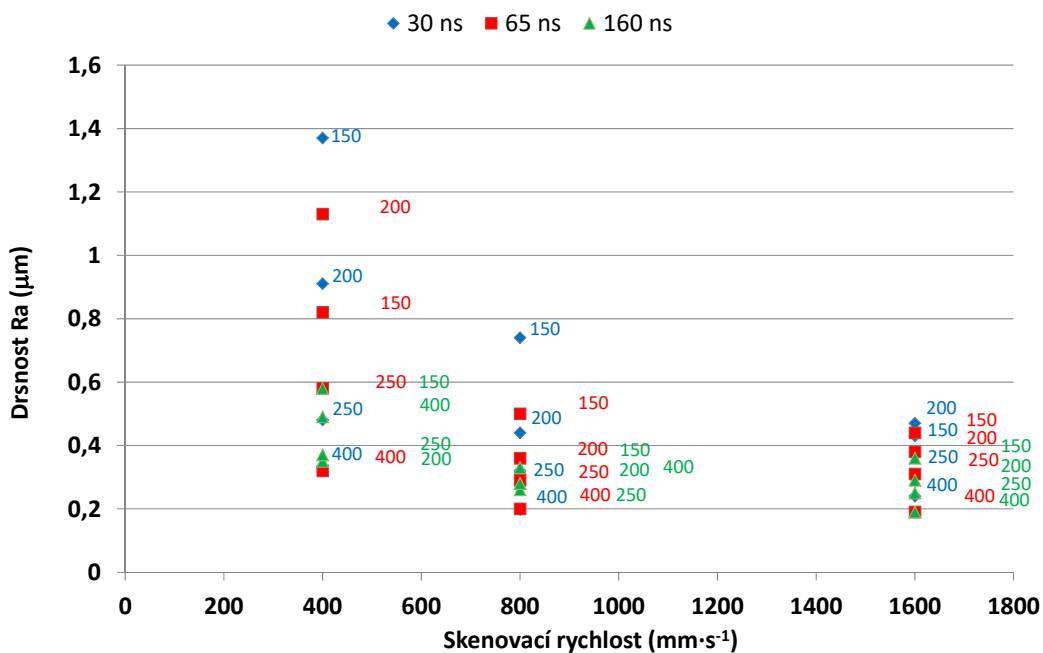
Korozně odolné plochy jsou značené s použitím nižších hodnot hustoty pulzního výkonu. Hranice maximální hustoty pulzního výkonu pro korozně vyhovující plochy je 20 MW·cm<sup>-2</sup>, což je patrné ze závislosti korozní odolnosti na celkové vložené energii a hustotě pulzního výkonu na Obr. 50.



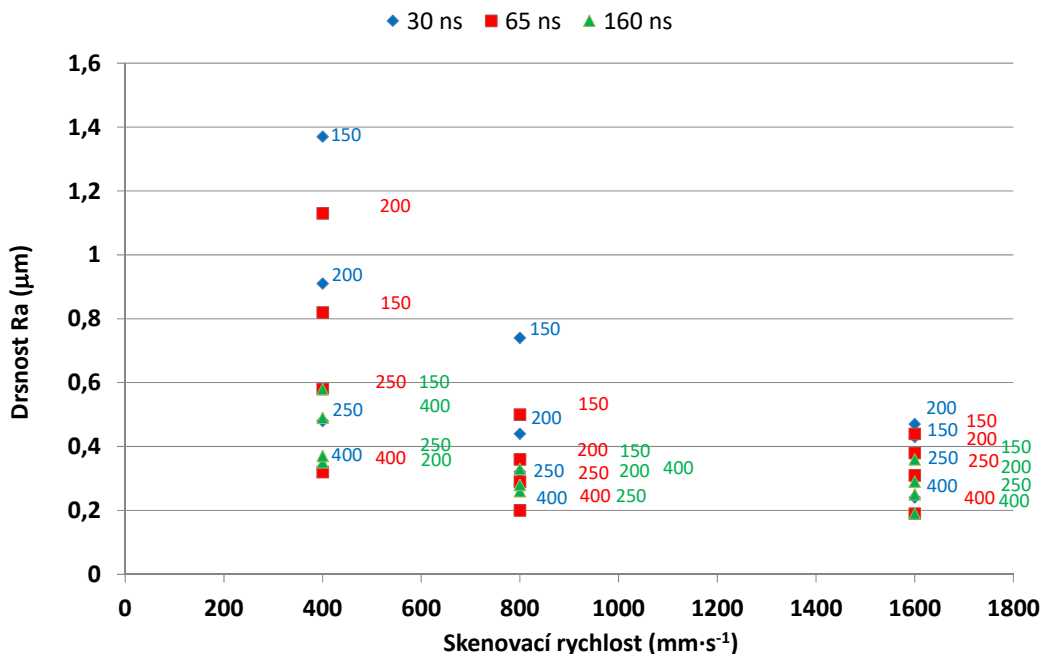
Obr. 50: Hodnocení korozní odolnosti v závislosti na vložené energii a hustotě pulzního výkonu.

#### 5.1.4. Vliv drsnosti povrchu

Měření drsnosti vzorků po laserovém zpracování, jehož výsledky jsou na Obr. 51 a Obr. 52, ukázalo, že drsnost povrchu klesá s rostoucí rychlostí skenování, frekvencí a délkou pulzu.

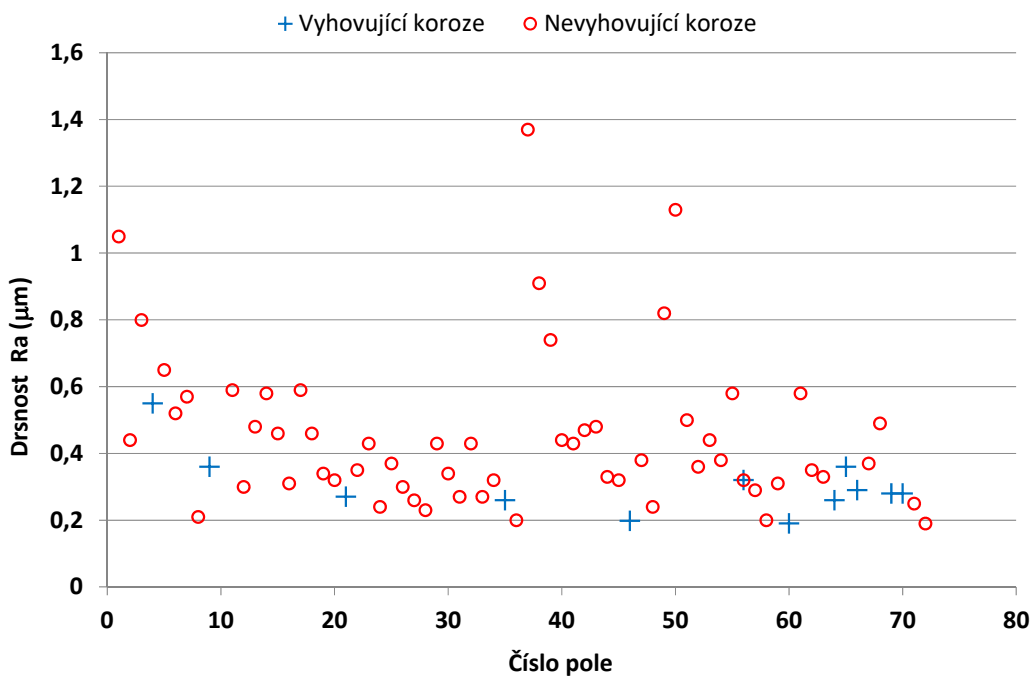


Obr. 51: Měřená drsnost povrchu v závislosti na skenovací rychlosti, frekvenci (150, 200, 250, 400 kHz) a délce pulzu (30, 65 a 160 ns) použitých pro laserové zpracování pro celkovou vloženou energii  $E_s = 1,5 \text{ J}\cdot\text{mm}^{-2}$ .



Obr. 52: Měřená drsnost povrchu v závislosti na skenovací rychlosti, frekvenci (150, 200, 250, 400 kHz) a délce pulzu (30, 65 a 160 ns) použitých pro laserové zpracování pro celkovou vloženou energii  $E_s = 3,0 \text{ J}\cdot\text{mm}^{-2}$ .

Měření drsnosti (Obr. 53) ukázalo, že souvislost korozní odolnosti s drsností povrchu po laserovém značení není výrazná. Vyhovující pole mají spíše nižší drsnost hodnocenou naměřenou střední aritmetickou úchylkou profilu  $R_a$ .



Obr. 53: Korozní odolnost a drsnost povrchu jednotlivých polí.

## 5.2. Objasnění příčin ovlivnění korozní odolnosti

Výsledky ukazují na souvislost procesních parametrů a korozní odolnosti, ale neobjasňují příčiny ovlivnění korozní odolnosti. Pro objasnění příčin ovlivnění korozní odolnosti byly provedeny analýzy prvkového složení, morfologie povrchu, fázového složení povrchu a tloušťky vrstvy pro vybrané parametry, které vykazují různou korozní odolnost.

### 5.2.1. Vliv prvkového složení

Výsledky měření prvkového složení na vzorcích ze série 1 jsou uvedeny v Tab. 14. Na základě získaných výsledků nelze vysledovat žádnou závislost prvkového složení na parametrech laserového značení. Změna prvkového složení dle měřených dat nesouvisí s korozní odolností. U všech zpracovaných ploch došlo k nárůstu obsahu kyslíku.

Tab. 14: Výsledky EDS analýzy pro povrch oceli AISI bez úprav a po značení pro vybrané parametry série 1.

Wt [%]	O	Fe	Cr	Ni	Mn	Si	Cu	V	Koroze
Ocel AISI304		zbytek	17,5-19,5	8-10,5	max. 2	max. 1			
volný povrch	0	71,5	18,3	7,8	1,1	0,5	0,4	0,2	-
Pole 23	4,6	70,7	15,5	7,9	0,5	0,4	0,3	0,1	NOK
Pole 35	4,9	68,4	17,3	7,7	0,7	0,4	0,3	0,2	OK
Pole 37	4,3	68,9	17,6	7,4	0,8	0,5	0,4	0,1	NOK
Pole 48	2	71,5	17,1	8	0,6	0,4	0,4	0,1	OK
Pole 67	0,2	69,8	18,5	7,8	1	0,9	0,4	0,2	NOK

Výsledky měření prvkového složení na vzorcích ze série 2 jsou uvedeny v Tab. 15. Měření prokázalo nárůst množství kyslíku pro parametry K4 a K5 o 3,9 wt% a 6,7 wt% oproti původnímu povrchu. U korozně nejvíce odolné plochy K2 nebylo zvýšení obsahu kyslíku naměřeno. Plochy vytvořené parametry K4 a K5 s výslednou nízkou korozní odolností mají nižší obsah chromu o 0,3 wt% a 1,3 wt% a nižší obsah niklu o 0,4 wt%. Výsledky jsou ve shodě s měřeními uváděným v [57], které ukazují, že při značení dochází ke snížení obsahu chromu a niklu v laserem zpracované oblasti.

Tab. 15: Výsledky EDS analýzy pro povrch oceli AISI bez úprav a po značení parametry K2, K4 a K5.

Wt [%]	O	Fe	Cr	Ni	Mn	Si	Cu	V
Ocel AISI304		zbytek	17,5-19,5	8-10,5	max. 2	max. 1		
volný povrch	0	72,4	18	7,9	1	0,5	0,1	0,2
K2	0	72	18	8,1	0,9	0,5	0,3	0,2
K4	3,9	68,9	17,7	7,5	1	0,5	0,4	0,1
K5	6,7	67,2	16,7	7,5	0,8	0,6	0,4	0,1

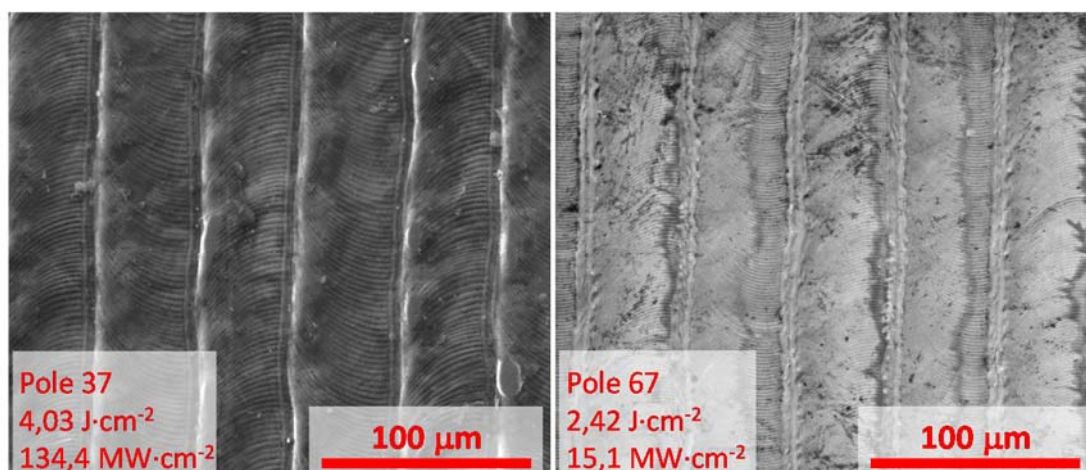
### 5.2.2. Vliv morfologie povrchu

Vliv morfologie povrchu je ukázán na vzorcích série 1 č. 35, 37, 60 a 67 zpracovaných parametry uvedenými v Tab. 16 s různou korozní odolností.

Tab. 16: Parametry zpracování vybraných polí série 1 analyzovaných SEM.

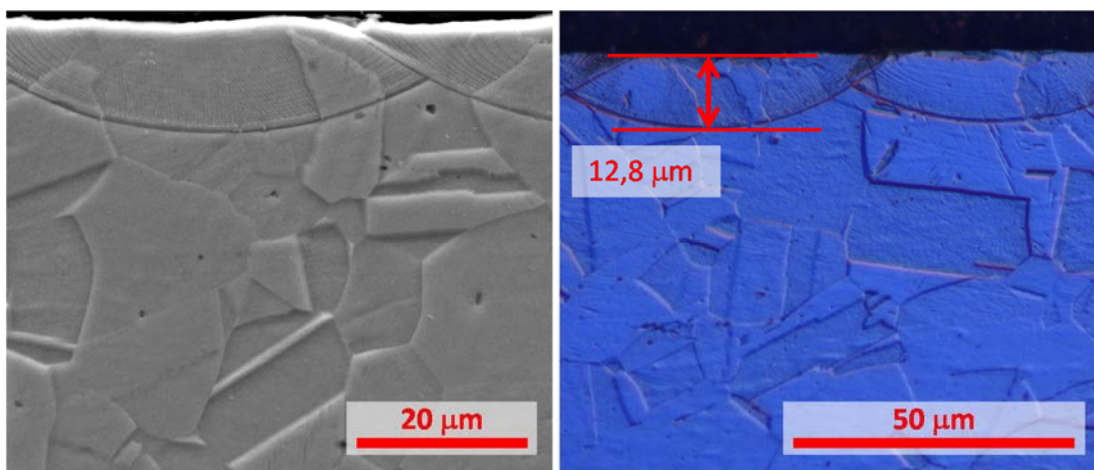
Pole č.	Es [J·mm <sup>-2</sup> ]	Délka pulzu [ns]	Rychlost [mm·s <sup>-1</sup> ]	Frekvence [kHz]	Výkon [W]	Ep [mJ]	Ppd [MW·cm <sup>-2</sup> ]	Ed [J·cm <sup>-2</sup> ]	Is [μm]	Překryv pulzů [%]	Překryv linií [%]	KO
35	3	160	1600	250	28,9	0,12	15,12	2,42	6,02	91,8	92,3	1
37	1,5	30	400	150	28,9	0,19	134,4	4,03	48,17	96,6	38,2	0
60	1,5	65	1600	400	28,9	0,07	23,26	1,51	12,04	94,9	84,6	1
67	1,5	160	400	250	28,9	0,12	15,12	2,42	48,17	98,0	38,2	0

U vybraných polí se sníženou korozní odolností č. 37 a 67 (Obr. 54) je dobře patrný překryv jednotlivých pulzů v rámci linie díky okrajům přetavených oblastí po jednotlivých pulzech. Zpracovaný povrch je přetaven. Vlivem laserového značení dochází k pravidelnému ovlivnění materiálu do hloubky 13 μm pro parametry použité pro pole 67 (Obr. 55).



Obr. 54: Povrch polí č. 37 a 67 s nevyhovující korozní odolností zpracovaných s rozdílnými hodnotami plošné výkonové hustoty a hustoty energie se skenovací rychlostí 400 mm·s<sup>-1</sup>.



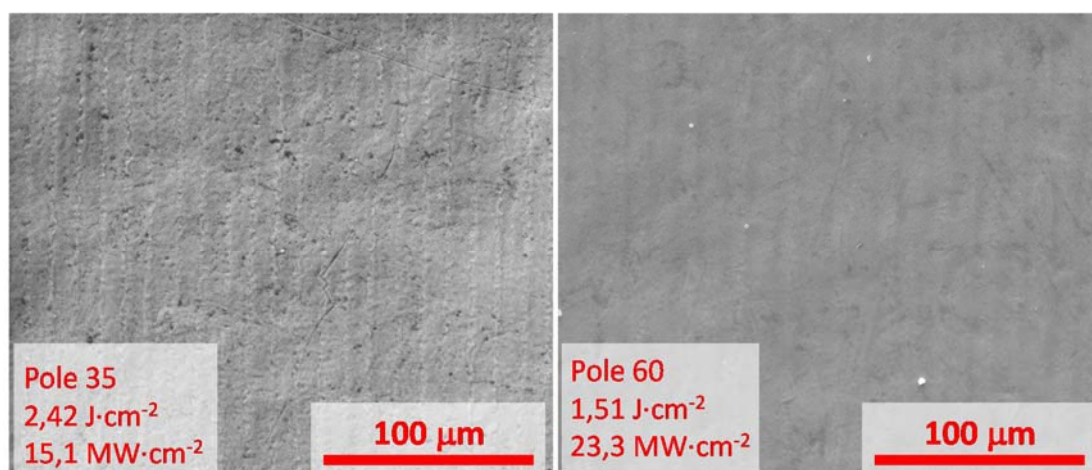


Obr. 55: Snímky příčného řezu vzorku pole č. 67, zobrazení SEM a optickým mikroskopem s naměřenou hloubkou ovlivnění materiálu, příčný řez byl veden kolmo ke směru skenování.

Na snímku na Obr. 55 je vidět několik rozhraní v ovlivněné oblasti. Tato rozhraní souvisí s tím, jak se svazek pohybuje ve směru kolmém k řezu a díky tomu zasahuje ovlivnění s rostoucí vzdáleností od sledovaného řezu do stále menší hloubky.

U vybraných polí s dobrou korozní odolností č. 35 a 60 (Obr. 56) není možné tavení povrchu pozorovat.

Parametry č. 35 a 67 se liší jen rychlostí skenování a celkovou vloženou energií. Přitom výsledky zpracování (Obr. 54 a Obr. 56) jsou velmi odlišné. Korozní odolnost těchto polí je také odlišná. Tyto výsledky naznačují souvislost mezi dosahovanými teplotami povrchu v závislosti na skenovací rychlosti.



Obr. 56: Povrch polí č. 35 a 60 s vyhovující korozní odolností zpracované skenovací rychlostí  $1600 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ .

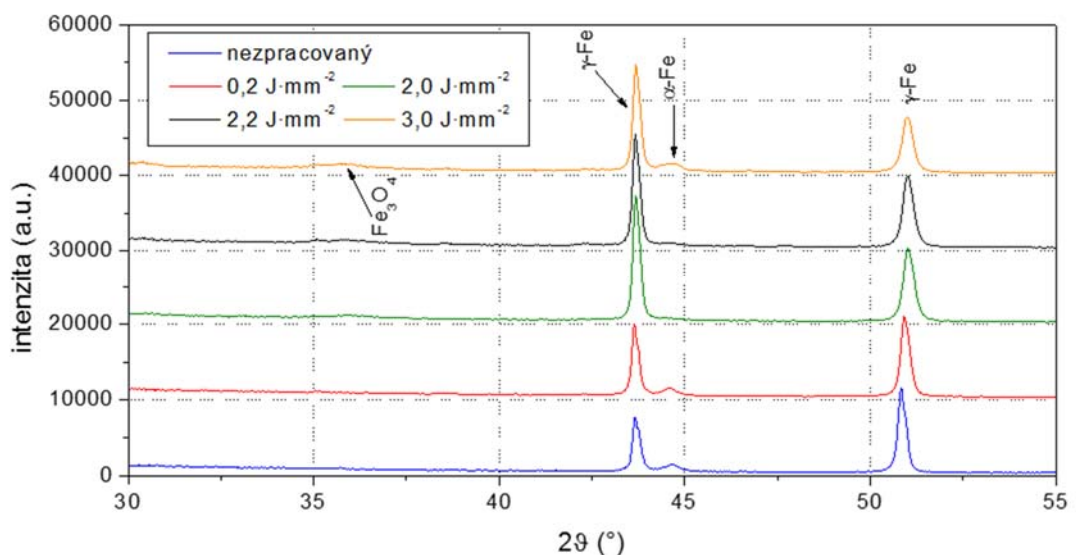
### 5.2.3. Vliv fázového složení

#### **Závislost fázového složení na celkové vložené energii**

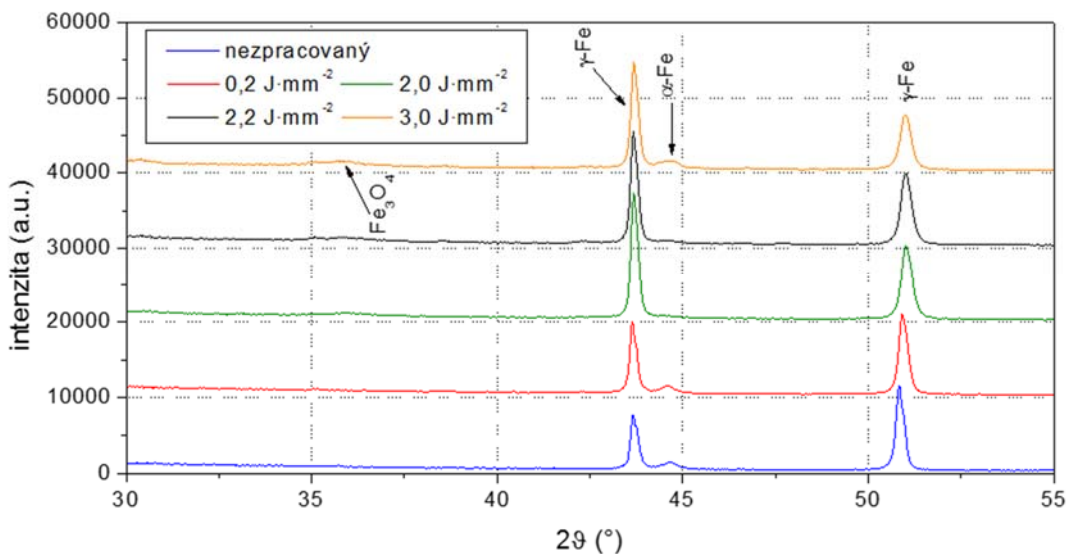
Závislost fázového složení na celkové vložené energii byla zjišťována na základním materiálu Deska1 (AISI 304) a na plochách zpracovaných v sérii 4 (Obr. 57, Obr. 58) s vybranými hodnotami celkové vložené energie pro frekvence 200 a 400 kHz. Značené plochy pro danou frekvenci se lišily pouze řádkováním, které určuje celkovou energii  $E_s$ .

Pro základní materiál byly detekovány dvě fáze s kubickou mřížkou – austenitická (fcc) a feritická/martenzitická (bcc). Pro značené plochy byla navíc detekována oxidická fáze se spinelovou strukturou,  $Fe_3O_4$ . Pro plochy značené s frekvencí 200 kHz se snižuje intenzita feritické/martenzitické fáze s rostoucí vloženou celkovou energií až do  $2,0 \text{ J}\cdot\text{mm}^{-2}$  (Obr. 57). Pro plochy značené s frekvencí 400 kHz se snižuje intenzita feritické fáze do  $1,0 \text{ J}\cdot\text{mm}^{-2}$  (Obr. 58). Oxidická fáze  $Fe_3O_4$  byla detekována pro vložené energie nad  $1,0 \text{ J}\cdot\text{mm}^{-2}$  pro obě frekvence 200 i 400 kHz. Pro obě frekvence a energie  $2,2$  a  $3,0 \text{ J}\cdot\text{mm}^{-2}$  intenzita feritické/martenzitické fáze opět roste.

Pokles a růst intenzity feritické/martenzitické fáze v závislosti na celkové vložené energii je analogický výsledkům práce [21], kde naměřili pokles intenzity feritické fáze pro 70 % překryv pulzů a potom nárůst pro 90 % překryv pulzů. Zde pozorujeme pokles a růst v závislosti na celkové vložené energii, která je v této sérii 4 řízena jen vzdáleností linií. Překryv linií pro  $E_s = 1,0 \text{ J}\cdot\text{mm}^{-2}$  je 66 % (pokles intenzity feritické/martenzitické fáze) a pro  $E_s = 2,2 \text{ J}\cdot\text{mm}^{-2}$  je překryv linií 84 % (nárůst intenzity feritické/martenzitické fáze).



Obr. 57: Difraktogramy vzorků série 4 značených skenovací rychlostí  $800 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$  a frekvencí 200 kHz pro  $E_s = 0,2; 2,0; 2,2$  a  $3,0 \text{ J}\cdot\text{mm}^{-2}$ .

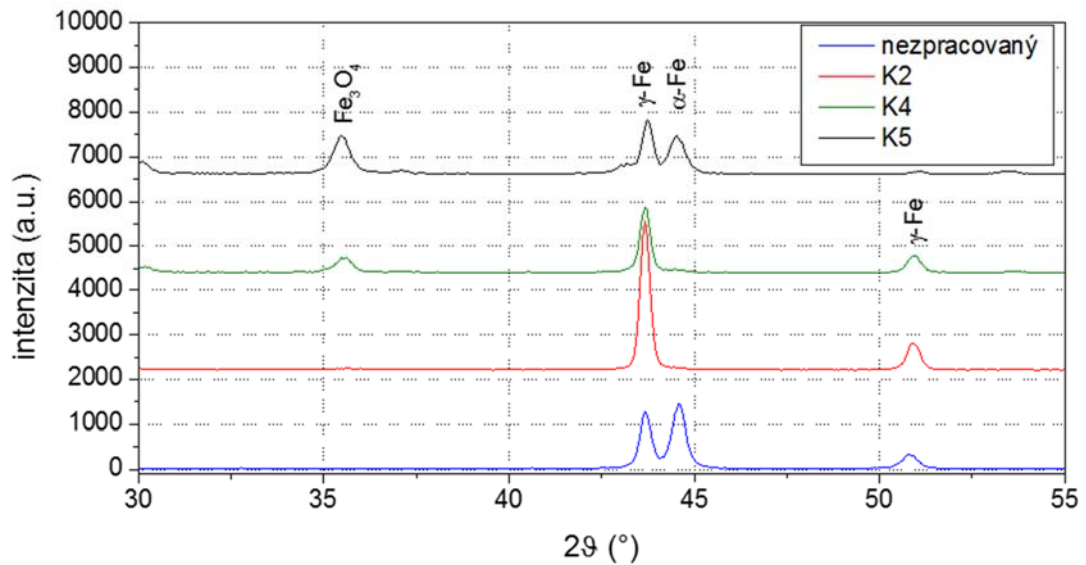


Obr. 58: Difraktogramy vzorků série 4 značených skenovací rychlostí  $800 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$  a frekvencí  $400 \text{ kHz}$  pro  $E_s = 0,2; 1,0; 2,2$  a  $3,0 \text{ J}\cdot\text{mm}^{-2}$ .

### **Závislost fázového složení na korozní odolnosti**

Pro určení závislosti fázového složení bylo použito GIXRD měření na 3 vzorcích ze série 2 s odlišnou korozní odolností. Měření bylo provedeno pro pole K2 s nejvyšší korozní odolností až po pole K5 s nejnižší korozní odolností (nejvyšší stupeň korozního napadení).

Pro základní materiál Deska 1 (AISI 304) byly detekovány dvě fáze s kubickou mřížkou – austenitická (fcc) a feritická/martenzitická (bcc). Pro parametry K2 byly detekovány dvě fáze, austenitická a malé množství oxidické fáze se spinelovou strukturou, složené z  $\text{FeFe}_2\text{O}_4$  a  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ . U vzorků zpracovaných parametry K4 a K5 byly detekovány tři fáze: austenitická, feritická/martenzitická a oxidická (Obr. 59). Pro parametry K4 a K5 se s klesající korozní odolností zvyšuje tloušťka a krystalinita oxidické vrstvy. Se snižující se korozní odolností K2, K4 a K5 také roste podíl feritické/martenzitické fáze od K2, K4 po K5. Je patrný nárůst tloušťky oxidické vrstvy (magnetit) se spinelovou strukturou. U vzorků s nejvyšší korozní K2 odolností byl detekován nejnižší podíl oxidické fáze a nebyla u nich téměř detekovatelná přítomnost feritické/martenzitické fáze.

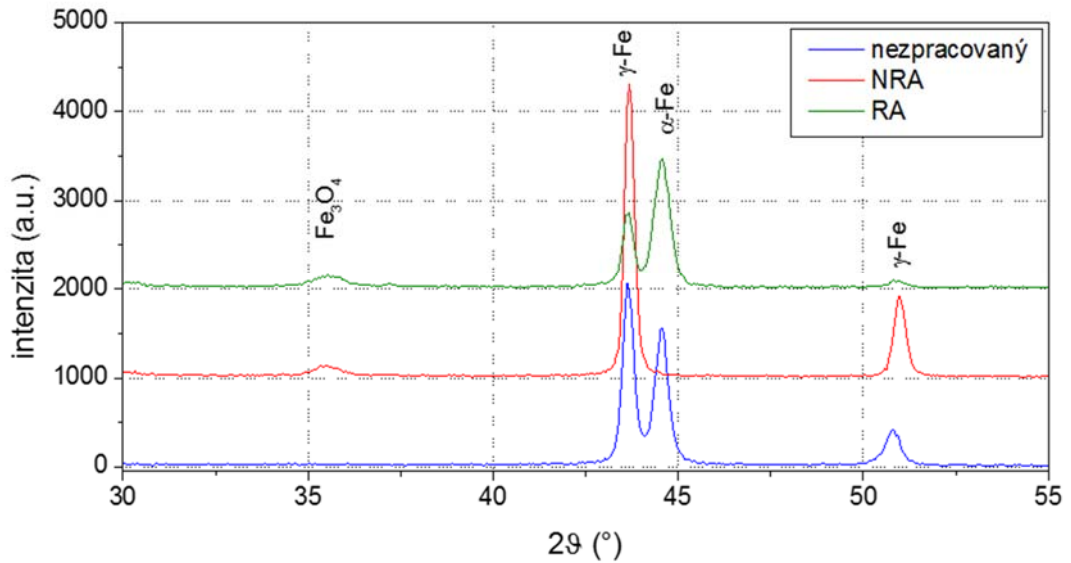


Obr. 59: Difraktogram z měření GIXRD vzorků značených s parametry K2, K4 a K5.

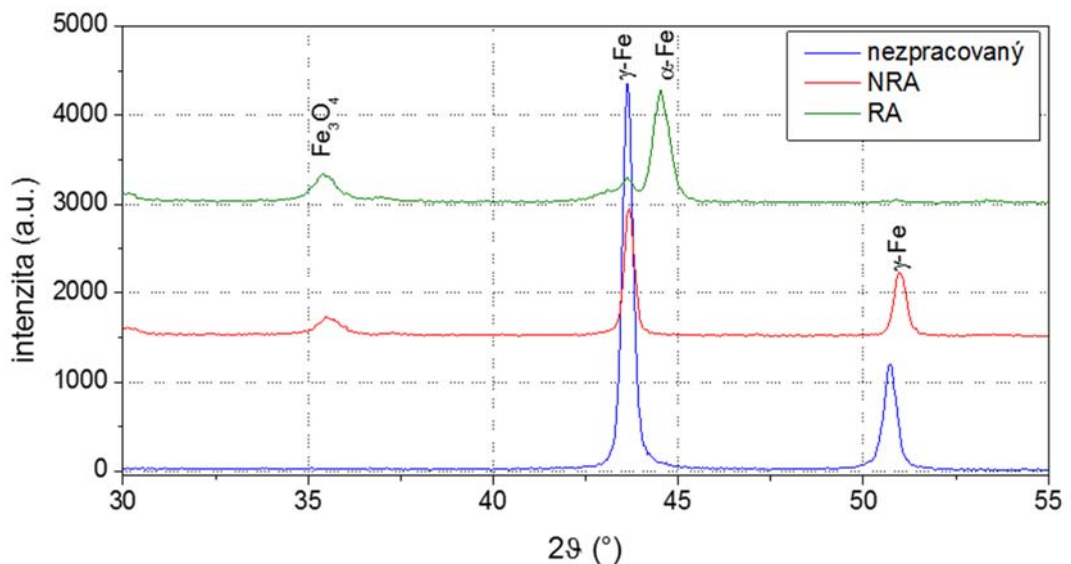
Pokles intenzit základního materiálu – austenitické fáze souvisí s růstem tloušťky oxidické vrstvy a s růstem intenzity feritické/martenzitické fáze. Tento výsledek se shoduje s RTG měřením uváděným v [9], kdy pro vyšší vloženou tepelnou energii klesá podíl austenitické fáze v objemu materiálu blízko povrchu ovlivněného laserem a zároveň roste podíl feritické/martenzitické fáze. Zvýšený obsah feritické/martenzitické fáze pro základní materiál souvisí se zpracováním materiálu – válcováním za studena. Zvýšený obsah feritické/martenzitické fáze v základním materiálu je ve shodě s [21], kde pro základní materiál uvádí naměřenou hodnotu (GIXRD) 49% martenzitické fáze v povrchu základního materiálu oceli AISI 304L.

#### **Závislost fázového složení pro různé povrchové úpravy materiálu AISI 304**

Pro určení závislosti fázového složení pro různé povrchové úpravy bylo provedeno měření difrakcí GIXRD pro oba základní materiály Deska 1 (AISI 304, matný povrch) a Deska 2 (AISI 304, lesklý povrch) a po jejich zpracování v sérii 5 parametry NRA a RA (Obr. 60, Obr. 61).



Obr. 60: GIXRD měření vzorků Deska 1 bez úpravy a zpracovaných parametry NRA a RA.



Obr. 61: GIXRD měření vzorků Deska 2 bez úpravy a zpracovaných parametry NRA a RA.

U základního materiálu Deska 1 byly detekovány 2 fáze – austenitická a feritická/martenzitická.

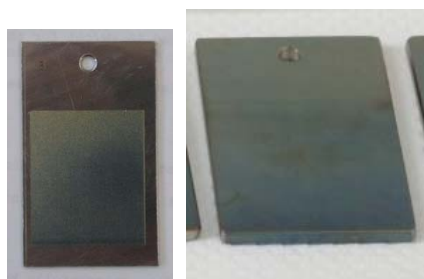
Pro parametry NRA byly detekovány 2 fáze – austenitická a oxidická fáze se spinelovou strukturou ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). Pro parametry RA byly detekovány 3 fáze – austenitická, feritická/martenzitická i oxidická fáze.

U základního materiálu Deska 2 byla detekována jen austenitická fáze. Pro parametry NRA byly detekovány 2 fáze – austenitická a oxidická fáze se spinelovou strukturou ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). Pro parametry RA byly detekovány 3 fáze – austenitická, feritická/martenzitická i oxidická fáze.

Pro parametry NRA naznačuje snížení obsahu feritické/martenzitické fáze, že dochází k tepelnému ovlivnění laserem pod teplotou tavení a jeho přeměnu na austenit v laserem ovlivněné povrchové vrstvě. Nárůst obsahu feritické/martenzitické fáze pro parametry RA může souviset s přetavením a opětovným rychlým ochlazením (tuhnutím) tenké povrchové vrstvy materiálu. Velké rychlosti ochlazení vedou k zachování vysokoteplotní fáze delta-feritu, který se při rychlém ochlazení nestihne transformovat na austenit.

#### 5.2.4. Hodnocení korozní odolnosti stanovením průrazového potenciálu

Elektrochemická zkouška stanovení průrazového potenciálu byla provedena na vzorcích Deska 3 (AISI 304) a Deska 4 (AISI 316L), (Obr. 62). Výsledky jsou uvedeny v Tab. 17. Vzorky byly proměřeny vícekrát, v tabulce jsou uvedeny výsledné hraniční hodnoty. Naměřené potenciodynamické křivky pro vzorky Deska 4 jsou uvedeny na Obr. 63.

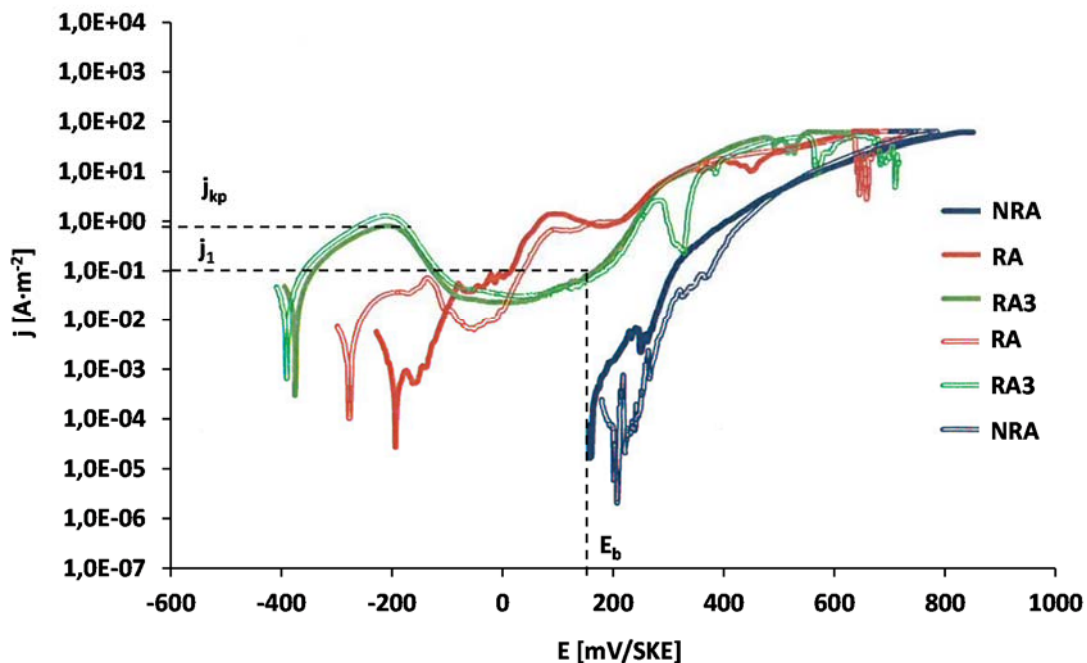


Obr. 62: Vzorek Deska 3 (vlevo) a Deska 4 (vpravo) po laserovém zpracování parametry RA.

Tab. 17: Hodnoty průrazového  $E_b$  a korozního  $E_{kor}$  potenciálu vzorků Deska 3 a Deska 4 po ovlivnění parametry NRA, RA a RA3 a původního mořeného povrchu vzorku Deska 4.

	Parametry úpravy	$j_1$ [ $A \cdot m^{-2}$ ]	$E_b$ při $j_1$ [mV/SKE]	$E_{kor}$ [mV/SKE]
Deska3	NRA	0,1	568	339
	RA	0,1	287	164
	RA3	0,1	676	149
Deska4	NRA	0,1	297 až 349	174 až 195
	RA	0,1	-17 až 23	-284 až -213
	RA3	0,1	139 až 156	-394 až -379
	Povrch před ovlivněním laserem	0,1	304 až 336	91 až 106





Obr. 63: Potenciodynamická závislost vzorků typu Deska 4 po ovlivnění laserem parametry NRA, RA a RA3, 2 měření.

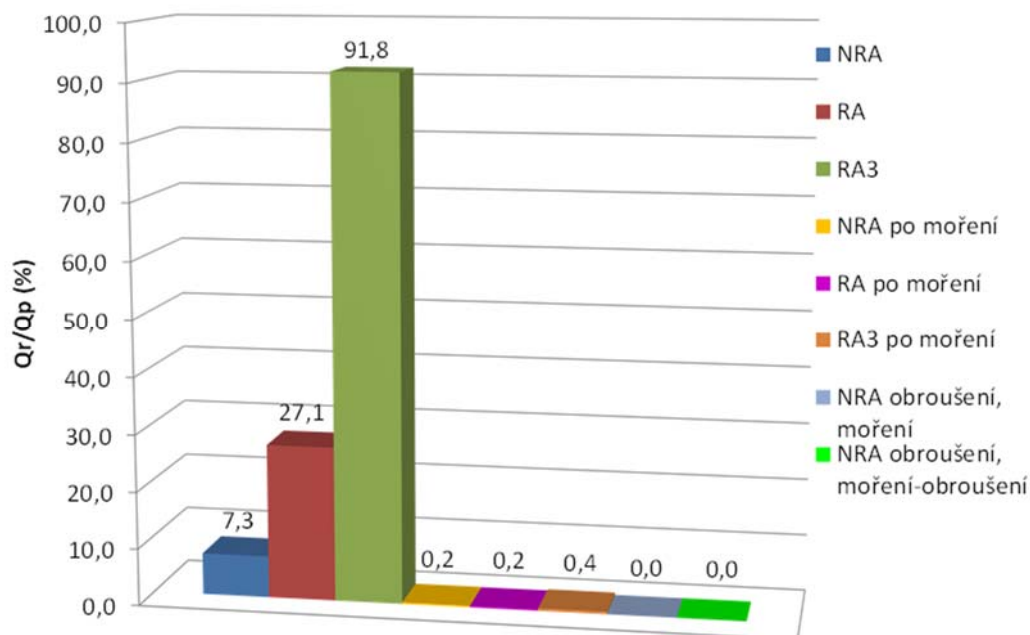
Výsledky pro vzorky Deska 3 jsou v rozporu s výsledky předchozí zkoušky (kap. 5.1.1), protože se zde ovlivnění parametry RA3 projevuje nejodolnější proti bodové korozi (nejvyšší hodnota průrazového potenciálu). Vzorky však vykazovaly problém s napadením hran při celoplošné expozici v roztoku NaCl při měření korozního a průrazového potenciálu. To bylo z důvodu zpracování pouze plochy 25×30 mm na vzorcích Deska 3. Vzorky typu Deska 4 byly proto zpracovány celoplošně (Obr. 62) 30×50 mm ze všech stran, včetně hran.

Výsledky pro vzorky typu Deska 4 jsou ve shodě s výsledky předchozí zkoušky (kap. 5.1.1), protože se zde vzorek zpracovaný parametry NRA projevuje nejodolnější proti bodové korozi. Vzorek ovlivněný laserem RA3 vykazoval aktivitu, při proudové hustotě  $j_{kp} = 0,91 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$  (Obr. 63) se zapasivoval. Vzorek ovlivněný laserem RA je také v aktivním stavu, jeho odolnost je ale lepší než u vzorku RA3. Vzorek NRA se samovolně zapasivoval.

### 5.2.5. Hodnocení korozní odolnosti pomocí reaktivační metody

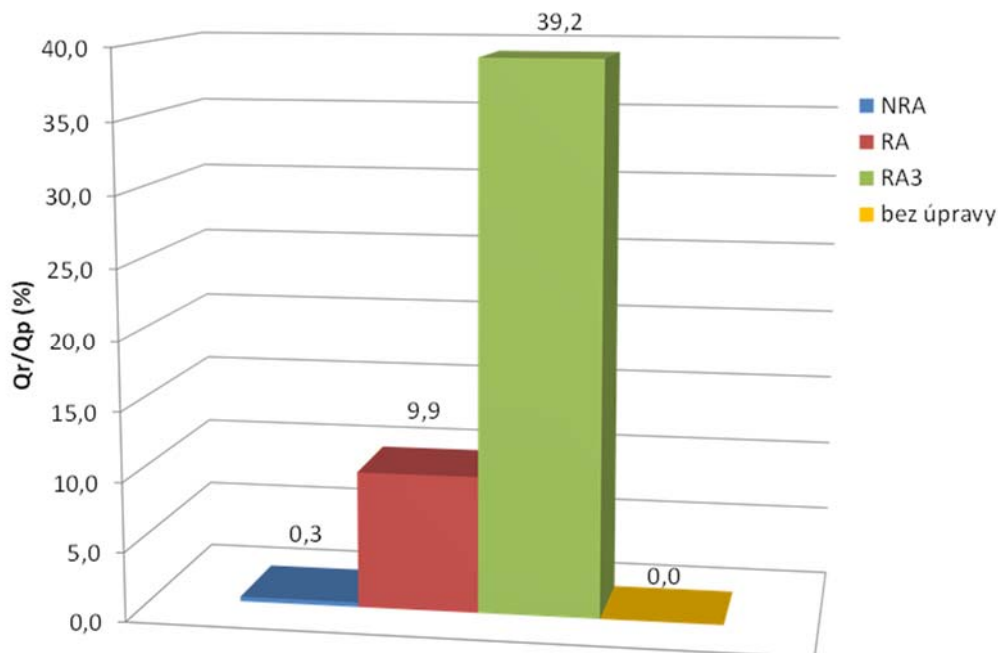
Výsledky měření reaktivační metodou na vzorcích typu Hranol jsou na Obr. 64. Nejnáchylnější ke korozi se projevila laserová úprava parametry RA3 a nejodolnější úprava parametry NRA, což odpovídá zkouškám v solné mlze (kap. 5.1.1). Po moření v  $\text{HNO}_3 + \text{HF}$  došlo ke zlepšení korozní odolnosti všech laserem upravených povrchů. Vysvětlením je, že moření v kyselinách odstraňuje oxidy na povrchu, případně i oblast ochuzenou o Cr a dochází k homogenizaci povrchu. Po broušení a moření neprojevuje vzorek s úpravou parametry NRA již žádné známky náchylnosti ke korozi a výsledek zkoušky je shodný jako pro povrch před laserovou úpravou. To potvrzuje, že při

laserovém značení dochází k ovlivnění pouze tenké povrchové vrstvy oceli, která je odstraněna broušením.



Obr. 64: Podíl reaktivačního a pasivačního náboje povrchu vzorků typ Hranol po ovlivnění laserem parametry NRA, RA, RA3 a stejných vzorků po moření v  $\text{HNO}_3 + \text{HF}$ .

Výsledky měření reaktivační metodou na vzorcích typu Deska 4 jsou na Obr. 65. Nejnáchylnější ke korozi se projevila opět laserová úprava RA3 a původní povrch neprojevoval žádné známky náchylnosti ke korozi.



Obr. 65: Podíl reaktivačního a pasivačního náboje povrchu vzorků typ Deska 4 po ovlivnění laserem parametry NRA, RA, RA3 a původního povrchu.



### 5.2.6. Vliv tloušťky vrstvy

Vliv tloušťky vrstvy byl zjišťován na vzorcích Deska 3. Naměřené hodnoty tloušťky vrstvy v závislosti na vybraných parametrech zpracování NRA, RA a RA3 v sérii 5 jsou uvedeny v Tab. 18. Měření potvrdila závislost růstu tloušťky oxidické vrstvy s rostoucí hodnotou celkové vložené energie, která je uváděna v literatuře [9], [18], [22]. Tato závislost není pro vybrané parametry příliš výrazná, rozdíl mezi naměřenými hodnotami pro celkovou vloženou energii 3,0 a 1,5 J·mm<sup>-2</sup> je 17,5 nm.

Tab. 18: Naměřené hodnoty tloušťky vrstvy pro vybrané parametry zpracování NRA, RA a RA3 na materiálu Deska 3.

Měření	NRA [nm]	RA [nm]	RA3 [nm]
1.	76,6	73,8	63,4
2.	82,6	85,8	73,8
3.	53,3	112,8	89,6
4.	82,2	103,8	94,2
5.	82,9	102,4	115,1
6.	55,9	73,3	86,3
7.	53,5	58,1	
průměr [nm]	69,6	87,1	87,1

Zároveň měření tloušťky neprokázalo závislost korozní odolnosti zpracovaných ploch vybranými parametry zpracování na tloušťce vrstvy.

Měřené tloušťky vrstev pod 100 nm a výsledky korozní odolnosti jsou ve shodě s teoretickým očekáváním vlastností vrstev s tloušťkou pod 100 nm, uváděných v [18]. Tedy, že tyto jednofázové vrstvy neobsahují trhliny jdoucí skrz tloušťku vrstvy, ale zároveň nechrání ochuzený substrát před korozi. Tyto vrstvy obsahují vysoké množství defektů, které slouží jako difuzní cesty pro agresivní částice způsobující korozi o chrom ochuzené vrchní vrstvy.

#### **Chemické složení vrstev**

Třemi vybranými kombinacemi parametrů NRA, RA a RA3 byly zpracovány oboustranně vzorky typu Deska 3 (AISI304), Deska 4 (AISI 316L) a Hranol (AISI 316L). Vzorky byly analyzovány Ramanovo spektroskopii, kterou bylo stanoveno, že oxid vytvořený na povrchu je magnetit, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

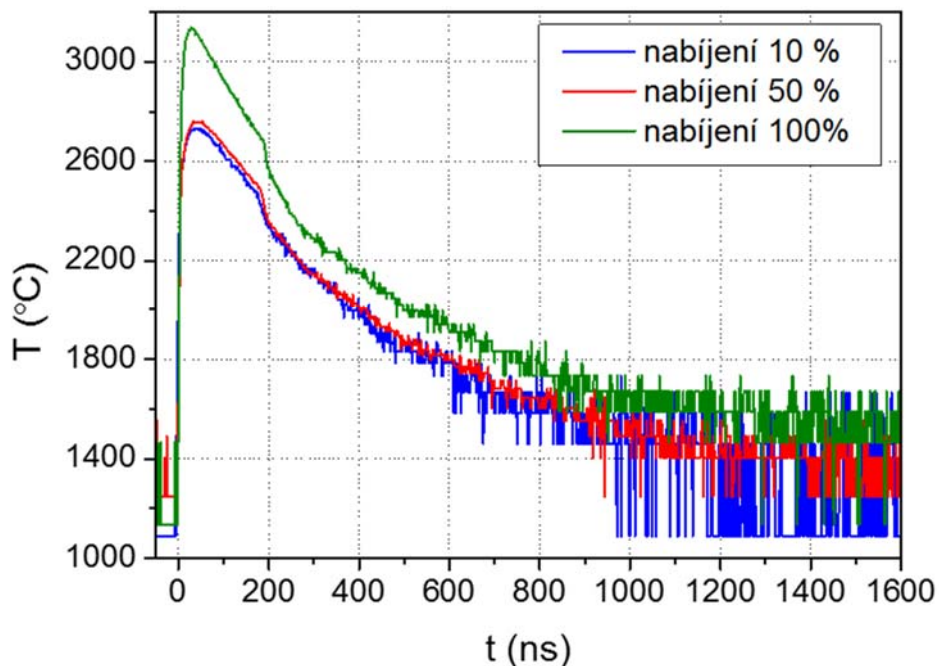
### 5.3. Teploty povrchu materiálu při působení pulzního laseru

Měření bylo prováděno pro různá nastavení parametrů laseru a skenování tak, aby bylo možné určit jejich vliv na průběhy teplot na povrchu.

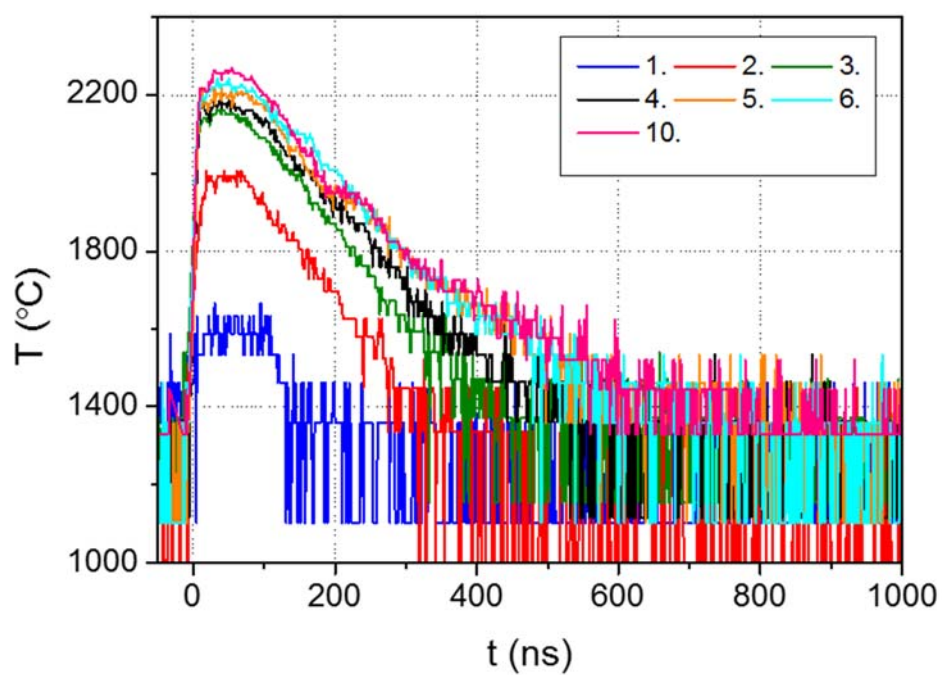
#### 5.3.1. Vliv nastavení nabíjecího proudu laseru

Hodnota nabíjecího proudu ovlivňuje energii v pulzu prvních několika pulzů po zahájení emise laseru nastavenou frekvencí pulzů, typicky energii prvních 5 pulzů. Byly měřeny teploty během prvního pulzu po zahájení emise laseru pro tři hodnoty nabíjecího proudu 10 %, 50 % a 100 %. Naměřené průběhy teplot jsou na Obr. 66. Je vidět velký rozdíl v dosažených teplotách pro první pulz mezi hodnotami 50 a 100 %.

Z měření pro nastavený nabíjecí proud 50 % (Obr. 67) je dobře patrné, že vliv nabíjecího proudu je pouze pro první 3 pulzy. Pro 4. pulz již není vliv žádný. Pro použité parametry, frekvenci 25 kHz a rychlost  $800 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ , je překryv pulzů 50,8 %. Od 3. pulzu je energie dodaná do procesu téměř stabilní. Pouze se prodlužuje chvost teploty – teplota klesá pomaleji. Pomalejší pokles je způsoben tavením.



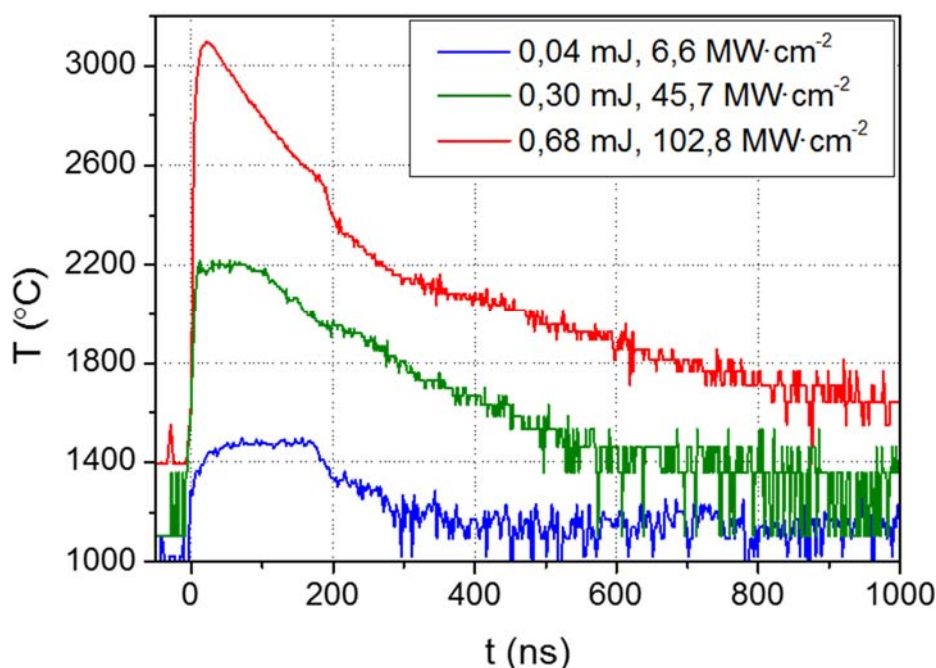
Obr. 66: Naměřené časové průběhy teplot prvního pulzu pro různé hodnoty nabíjecího proudu laseru 10, 50 a 100 % a Délka pulzu 200 ns, energie v pulzu 0,68 mJ a  $P_{pd} = 102,8 \text{ MW}\cdot\text{cm}^{-2}$ , frekvence 25 kHz, skenovací rychlost  $800 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ .



Obr. 67: Vliv nastavené hodnoty nabíjecího proudu 50% na 1. až 10. pulz v řadě od zahájení emise laseru frekvencí 25 kHz. Délka pulzu 200 ns, energie v pulzu 0,30 mJ a  $P_{pd} = 45,7 \text{ MW}\cdot\text{cm}^{-2}$ , skenovací rychlost  $800 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ .

### 5.3.2. Vliv energie v pulzu

Pro konstantní délku pulzu 200 ns rostou měřené teploty povrchu (Obr. 68) s rostoucí energií v pulzu. Celý průběh naměřené teploty v závislosti na čase se posouvá pro rostoucí energii v pulzu do vyšších teplot. Zároveň se s rostoucí energií v pulzu prodlužuje doba mezi koncem pulzu a tuhnutím.



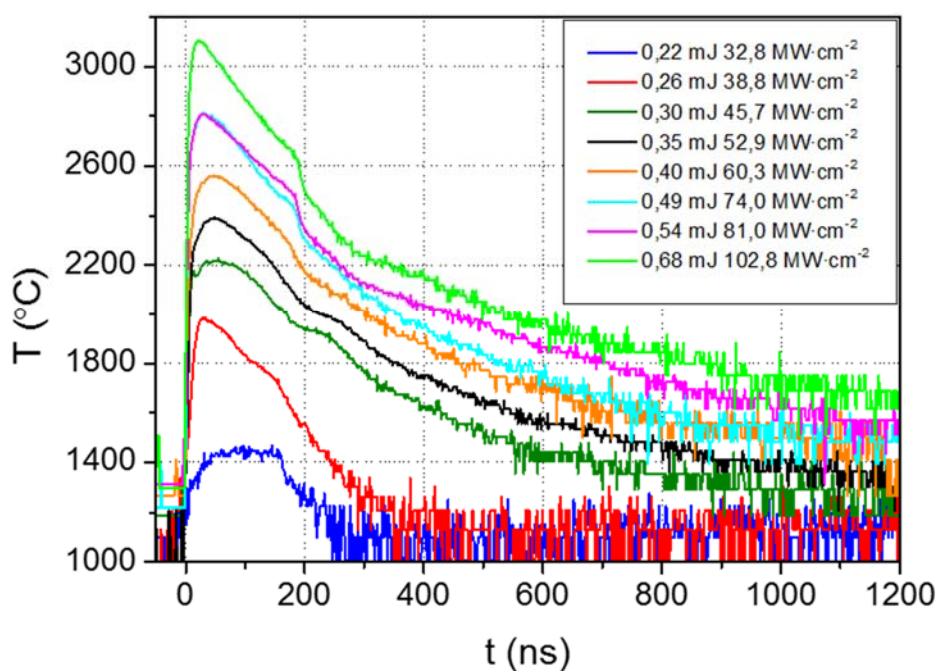
Obr. 68: Naměřené časové průběhy teplot pro délku pulzu 200 ns a energie v pulzu 0,04; 0,30 a 0,68 mJ, skenovací rychlost 800 mm·s<sup>-1</sup>.

Byly měřeny teploty pro délku pulzu 200 ns a energie v pulzu 0,22 až 0,68 mJ, Obr. 69. Hodnota energie v pulzu byla dána nastavením výkonu laseru v rozsahu 40 až 90 %. Pulzy při frekvenci 25 kHz byly od sebe oddělené (bez překryvu) díky zvolené skenovací rychlosti 5000 mm·s<sup>-1</sup>. Hodnota nabíjecího proudu laseru byla pro všechny měření shodná a byl měřen 5. pulz po zahájení emise laseru.

U naměřených křivek pro energie 0,22 a 0,26 mJ není možné pozorovat prodlevu tuhnutí na 1430 °C po skončení pulzu. Tvar křivky pro energii 0,22 mJ je plochý a během pulzu se nezvedá, spíše naopak ke konci pulzu teplota klesá s klesajícím výkonem v průběhu pulzu. Je dosaženo právě teploty tavení 1430 °C a teplota nemůže dál zřejmě narůstat, protože energie v pulzu není dostatečná pro přeměnu na taveninu.

U křivek pro energie v pulzu 0,30 až 0,68 mJ bylo prokázáno tavení. 0,30 mJ je prahovou energií tavení. Mají pomalejší pokles teploty než křivky pro energie 0,22 a 0,26 mJ. Křivky pro energie 0,54 a 0,68 mJ mají ještě pomalejší pokles. To může být způsobeno začátkem varu (teplota 2727 °C) a přeměnou zpět.

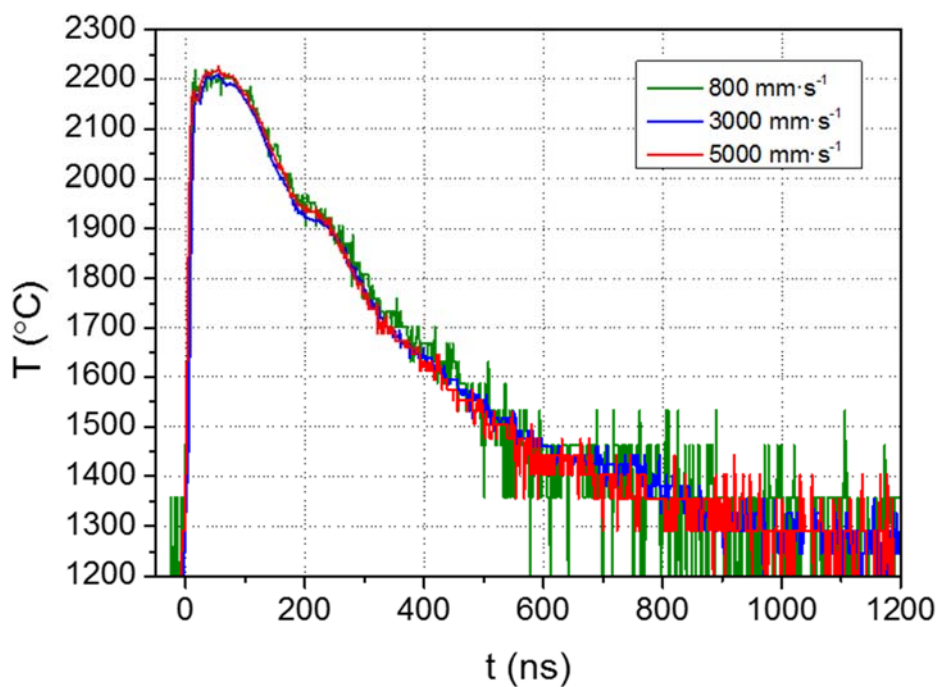
Pro energii 0,54 mJ (prahová energie varu) se maximální teplota během pulzu oproti energii 0,49 mJ již nezvedla, pouze se zpomalil pokles teploty. Tyto dvě energie mají maximum 2800 °C, a tak může pro tyto energie docházet k začátku varu.



Obr. 69: Teplotní průběhy měřené pro délku pulzu 200 ns, různé energie v pulzu, frekvence 25 kHz a skenovací rychlost  $5000 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ .

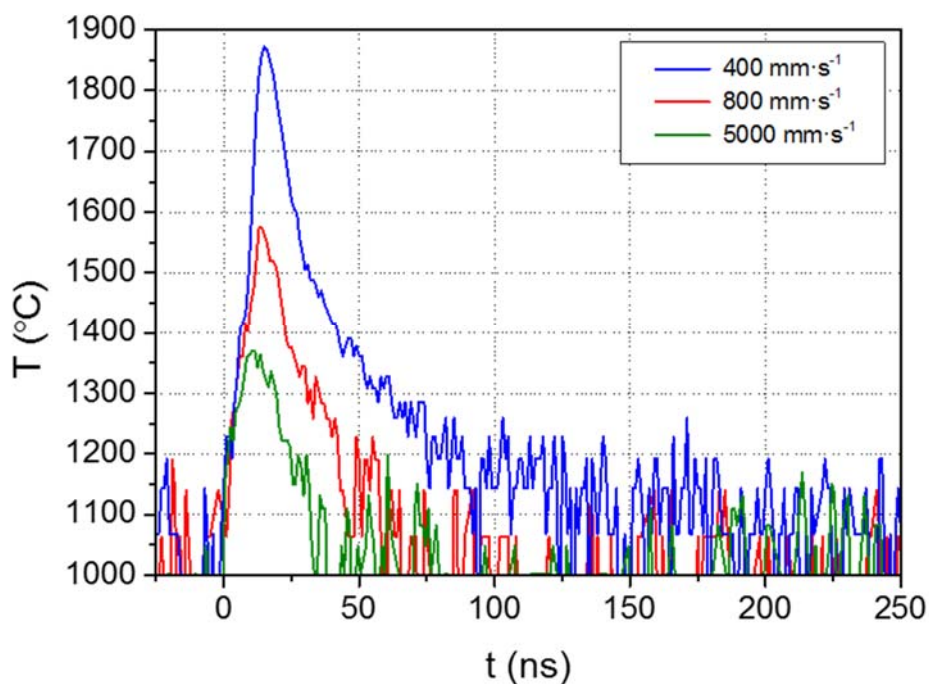
### 5.3.3. Vliv rychlosti pohybu svazku

V závislosti na zvolené rychlosti a frekvenci dochází k různému překryvu pulzů. Pro frekvenci 25 kHz je vliv rychlosti pohybu svazku ( $800$ ,  $3000$  a  $5000 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ ) malý (Obr. 70). V případě rychlosti  $800 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$  je překryv pulzů 50,8 %, při skenovací rychlosti  $3000$  nebo  $5000 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$  jsou pulzy již od sebe oddělené. Tepelná odezva je stejná. Odraz laseru je velmi podobný. Je vidět dobrá opakovatelnost procesu interakce laseru s povrchem materiálu.



Obr. 70: Naměřené časové průběhy teplot pro skenovací rychlosti 800, 3000 a 5000  $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ .  
 Délka pulzu 200 ns, frekvence 25 kHz, energie v pulzu 0,30 mJ a  $P_{pd} = 45,7 \text{ MW}\cdot\text{cm}^{-2}$ .

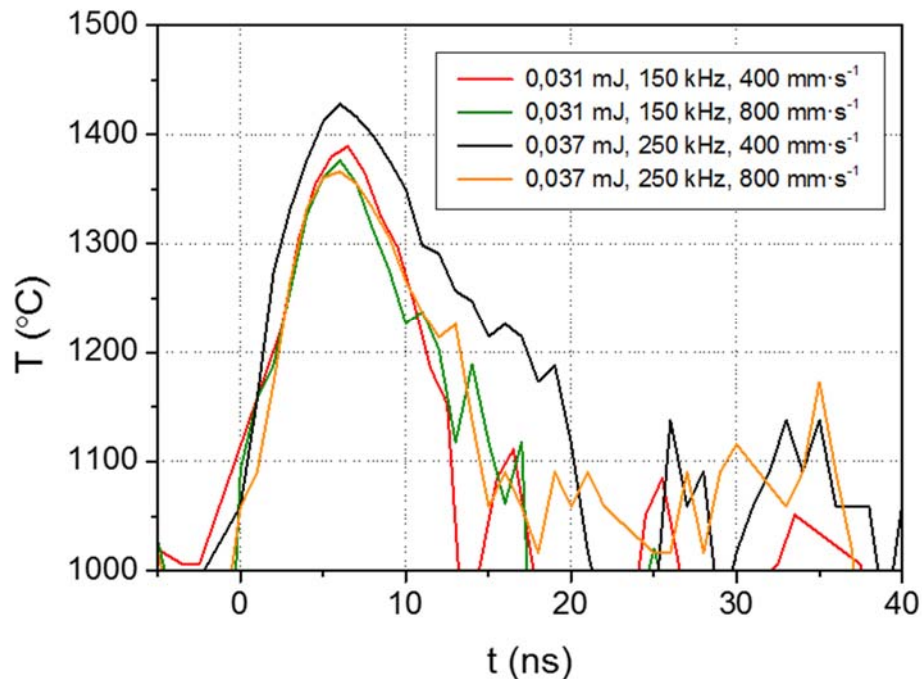
Pro frekvenci 250 kHz, délku pulzu 15 ns a skenovací rychlosti 400, 800 a 5000  $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$  jsou naměřené průběhy teplot na Obr. 71. Pro tyto parametry laseru je patrný velký vliv skenovací rychlosti na dosažené teploty.



Obr. 71: Naměřené časové průběhy teplot pro skenovací rychlosti 400, 800 a 5000  $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ .  
 Délka pulzu 15 ns, frekvence 250 kHz, energie v pulzu 0,07 mJ a  $P_{pd} = 140,6 \text{ MW}\cdot\text{cm}^{-2}$ .



Pro frekvenci 250 kHz, délku pulzu 9 ns a skenovací rychlosti 400 a 800 mm·s<sup>-1</sup> je překry pulzů vysoký, 97,5 a 95,1 %. Naměřené průběhy teplot jsou na Obr. 72. Pro rychlost 400 mm·s<sup>-1</sup> je maximální dosažená teplota během pulzu o 65 °C vyšší než pro skenovací rychlost 800 mm·s<sup>-1</sup>. Pokles teplot je pro nižší skenovací rychlosti pomalejší.

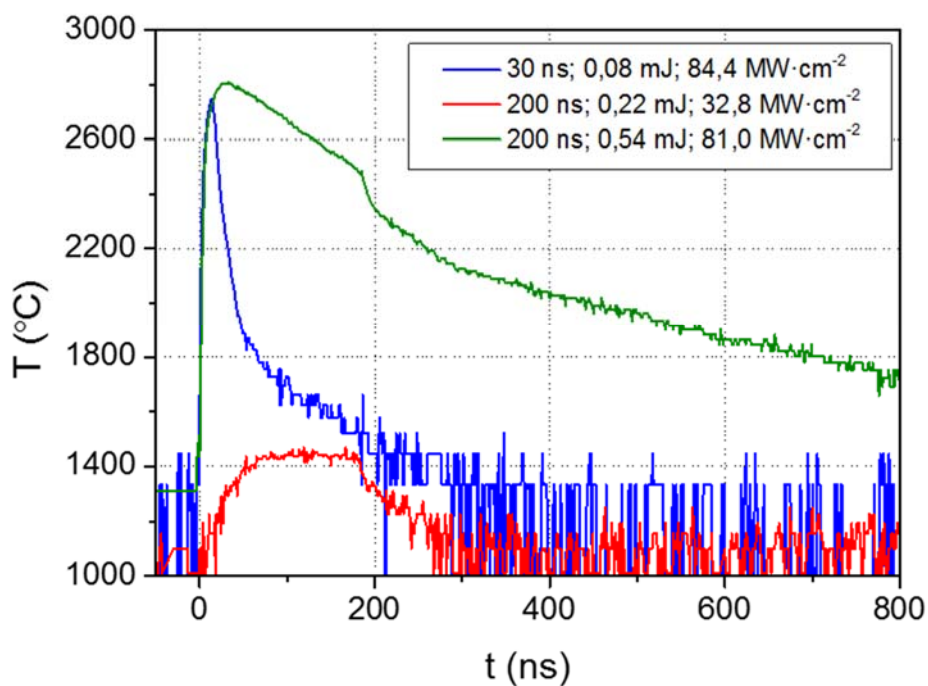


Obr. 72: Naměřené časové průběhy teplot pro délku pulzu 9 ns,  $P_{pd} = 104,0$  a  $122,3$  MW·cm<sup>-2</sup>.

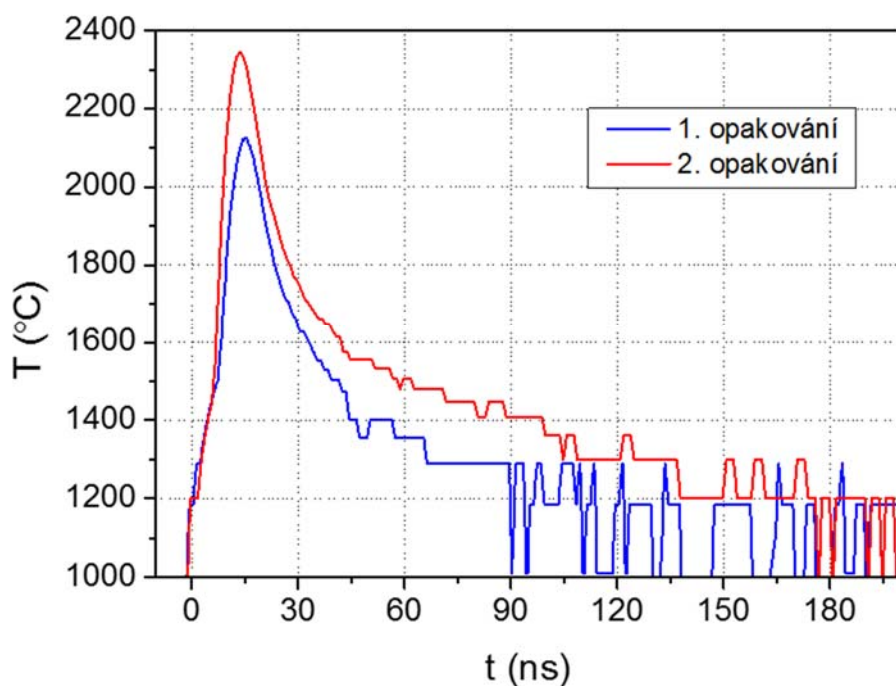
#### 5.3.4. Vliv délky pulzu

S klesající délkou pulzu se zvyšuje teplota dosažená během pulzu (Obr. 73). Závisí na hodnotě hustoty pulzního výkonu, který může nabývat vyšších hodnot pro kratší pulzy s nižší energií. Pro 30 ns pulz s energií 0,08 mJ je maximální teplota během pulzu 2750 °C a pro 200 ns pulz s energií 0,22 mJ je teplota během pulzu 1450 °C. Pro 30 ns pulz je vidět prodleva tuhnutí, která začíná v čase 200 ns po začátku pulzu. Pro 200 ns pulz s vyšší energií 0,54 mJ dochází k mnohem pomalejšímu poklesu teplot.

Pro délku pulzu 30 ns a energii v pulzu 0,02 mJ se dosažené teploty snížily (Obr. 74) a je možné pozorovat tuhnutí v čase 90 ns po zahájení pulzu.



Obr. 73: Naměřené časové průběhy teplot pro délky pulzu 30 ns a 200 ns s různou energií v pulzu. Skenovací rychlost  $5000 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ , frekvence 25 kHz.

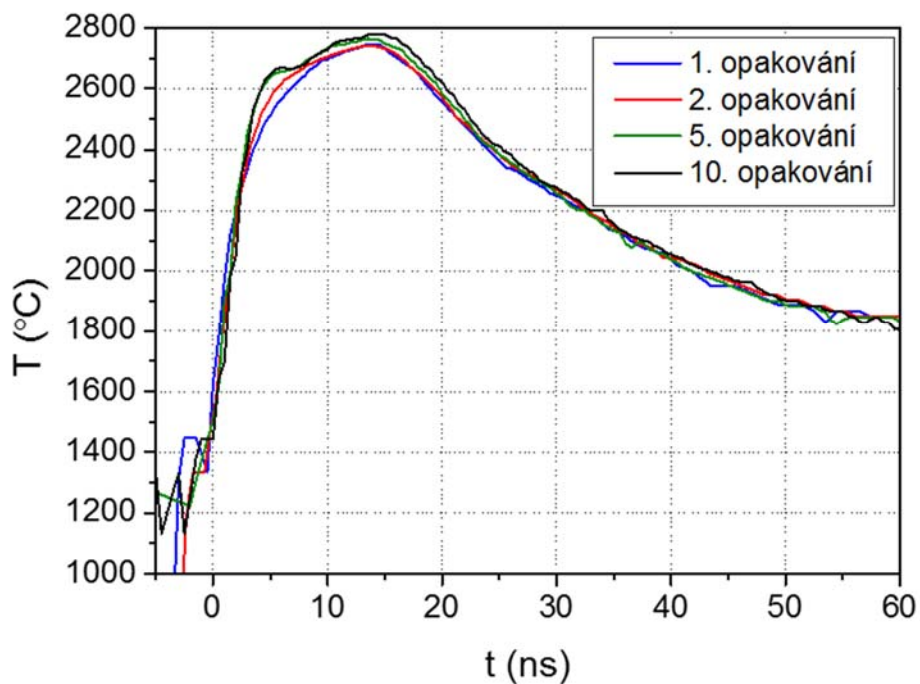


Obr. 74: Naměřené časové průběhy teplot pro délku pulzu 30 ns, energie v pulzu 0,02 mJ a  $P_{pd} = 23,8 \text{ MW}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Různý počet opakování do stejného místa. Skenovací rychlost  $5000 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ , frekvence 25 kHz.



### 5.3.5. Vliv počtu pulzů do stejného místa povrchu

Při opakování jednotlivých pulzů do jednoho místa (Obr. 75) je s rostoucím počtem opakování patrná změna na začátku pulzu. Růst teploty je strmější do teploty 2650 °C, pak dochází k prodlevě a k dalšímu nárůstu teploty. Strmější nárůst teploty je způsoben oxidací povrchu způsobenou předchozími pulzy a tím zvýšené absorpcí záření laseru. Prodleva na teplotě v okolí 2700 °C je způsobena tím, že dochází k fázové přeměně (teplota varu 2727 °C).



Obr. 75: Naměřené časové průběhy teplot pro délky pulzu 30 ns, energie v pulzu 0,08 mJ a  $P_{pd} = 84,4 \text{ MW}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Různý počet opakování pulzu do stejného místa. Skenovací rychlost  $5000 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ , frekvence 25 kHz.

## 5.4. Souvislost naměřených teplot s korozní odolností

Předchozí výsledky naznačují souvislost teploty na povrchu a korozní odolnosti. Byla provedena termovizní měření na vzorcích sérií 2 a 3 s různou korozní odolností. Měření na vzorcích s vyhovující (NRA) a nevyhovující (RA a RA3) korozní odolností byla provedena s využitím vyvinuté metody časově rozlišeného měření teploty.

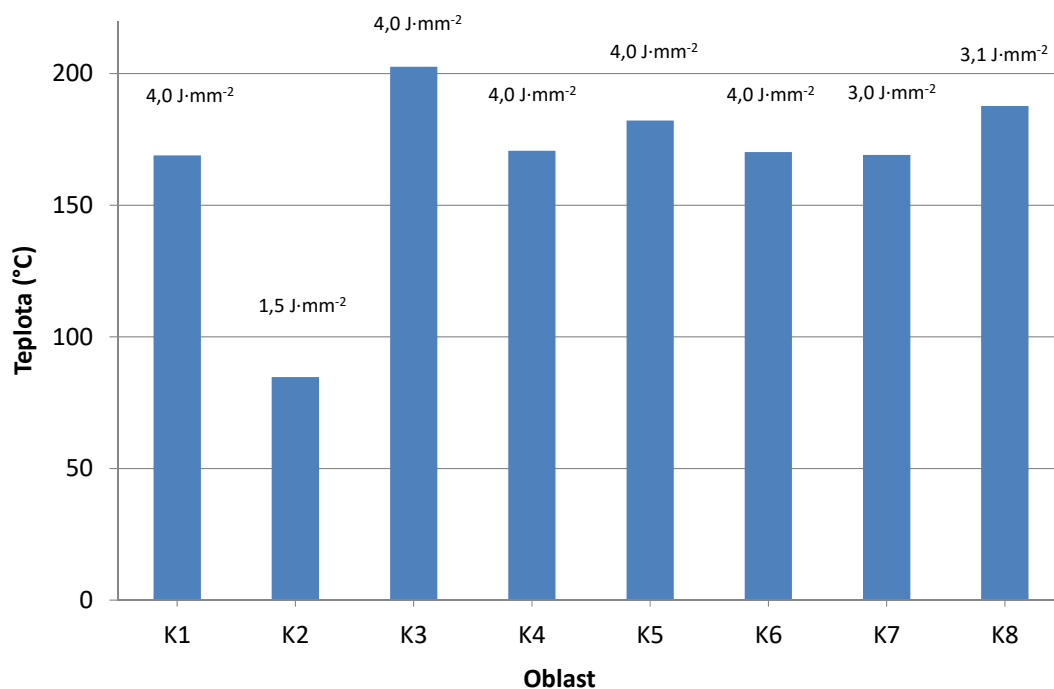
### 5.4.1. Vliv průměrné teploty při zpracování

Teploty vyhodnocené z termovizního měření při značení série 2 jsou uvedeny v Tab. 19 spolu se stanovenými emisivitami povrchu. Nejvyšší teploty povrchu při procesu laserového značení bylo dosaženo při použití parametrů K3 – 202,6 °C a nejnižší teploty povrchu při použití parametrů K2 – 84,7 °C.

Tab. 19: Emisivity oblastí po laserovém značení parametry K1 – K8 a maximální teploty při laserovém značení

Parametr zpracování	K1	K2	K3	K4	K5	K6	K7	K8	Povrch Deska1
Emisivita (T = 120 °C) [-]	0,129	0,123	0,185	0,2	0,127	0,137	0,149	0,143	0,172
Max. teplota [°C]	168,9	84,7	202,6	170,7	182,2	170,2	169,1	187,7	-

Z hodnot teplot dosažených ve značených oblastech je patrný vliv celkové vložené energie na jednotku značené plochy  $E_s$ . Graf na Obr. 76 ukazuje teploty ve vyznačených oblastech uvnitř značených ploch. Rozdíl mezi dosaženými teplotami je zřejmý mezi oblastmi K2 a K1, tj. 1,5 a 4 J·mm<sup>-2</sup>. Avšak rozdíly dosažených teplot pro hodnoty 3 a 4 J·mm<sup>-2</sup> nejsou takto přímé. Při porovnání naměřených teplot oblastí K1 a K3 pro  $E_s = 4$  J·mm<sup>-2</sup>, je patrný vliv hodnoty hustoty pulzního výkonu  $P_{pd}$ , který je 8,5 MW cm<sup>-2</sup> pro K1 a 14,2 MW·cm<sup>-2</sup> pro K3.



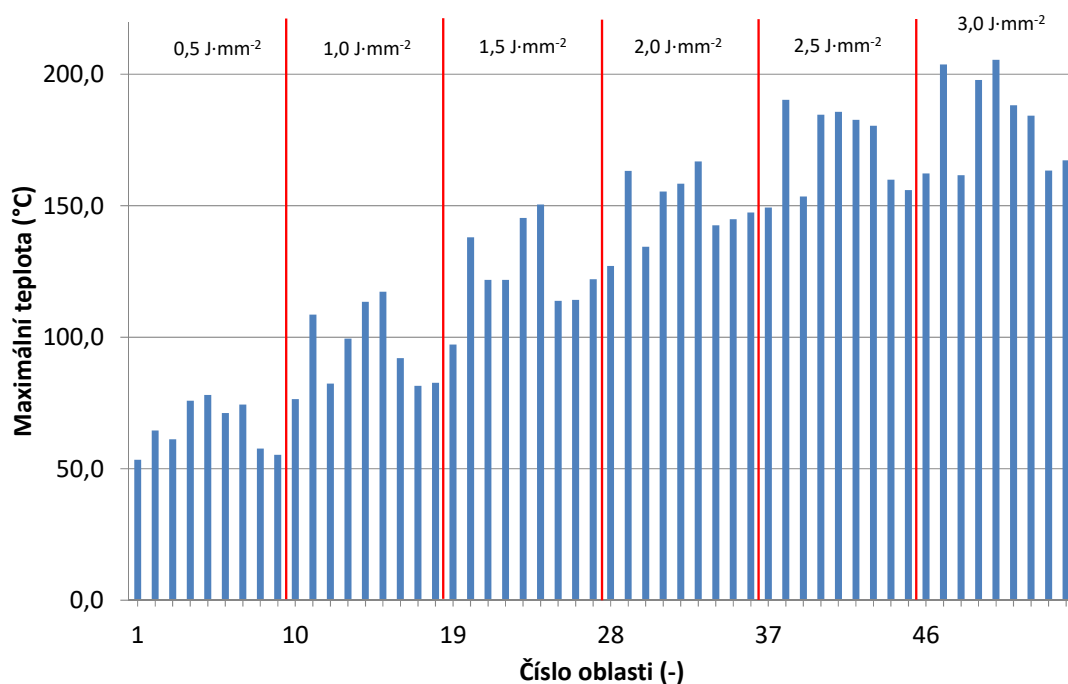
Obr. 76: Teploty v oblastech značených parametry K1 až K8 systémem ThermaCAM SC2000.

Teploty vyhodnocené z termovizního měření při značení série 3 jsou u jednotlivých polí na Obr. 77 a v grafu na Obr. 78. Teplota dosažená při značení roste se zvyšující se hodnotou celkové vložené energie  $E_s$ . Toto postupné zvyšování teploty s celkovou vloženou energií je patrné v grafu na Obr. 78, kde jsou hodnoty pro jednotlivé energie rozděleny. Nelze nalézt jednoznačnou hranici teploty dosahované při značení, která by znamenala snížení korozní odolnosti. Pro danou hodnotu  $E_s$  je nejvyšších teplot dosahováno při frekvenci 250 kHz a při kratších délkách pulzů 9 a 30 ns. Oblasti s dobrou korozní odolností jsou v různých částech teplotního rozsahu. U oblastí s dobrou korozní odolností byl naměřen rozsah teplot jako u oblastí se špatnou korozní odolností.

Z měření teplot termovizními systémy nebyla zjištěna žádná souvislost s korozní odolností.

Es [J.mm <sup>-2</sup> ]	150 kHz			250 kHz			400 kHz		
3	162.3	203.7	161.6	197.8	205.4	188.2	184.3	163.4	167.3
2,5	149.3	190.3	153.5	184.6	185.7	182.7	180.4	159.9	155.9
2	127.1	163.3	134.4	155.4	158.4	166.8	142.6	144.9	147.4
1,5	97.2	138.0	121.8	121.8	145.4	150.5	113.9	114.2	122.0
1	76.5	108.6	82.4	99.4	113.4	117.3	92.0	81.5	82.7
0,5	53.4	64.5	61.2	75.8	78.1	71.1	74.4	57.6	55.3
	160 ns	30 ns	9 ns	160 ns	30 ns	9 ns	160 ns	30 ns	9 ns

Obr. 77: Vzorek po korozní zkoušce s vyznačenými oblastmi s dobrou korozní odolností (žlutě) a naměřenými maximálními teplotami během značení.

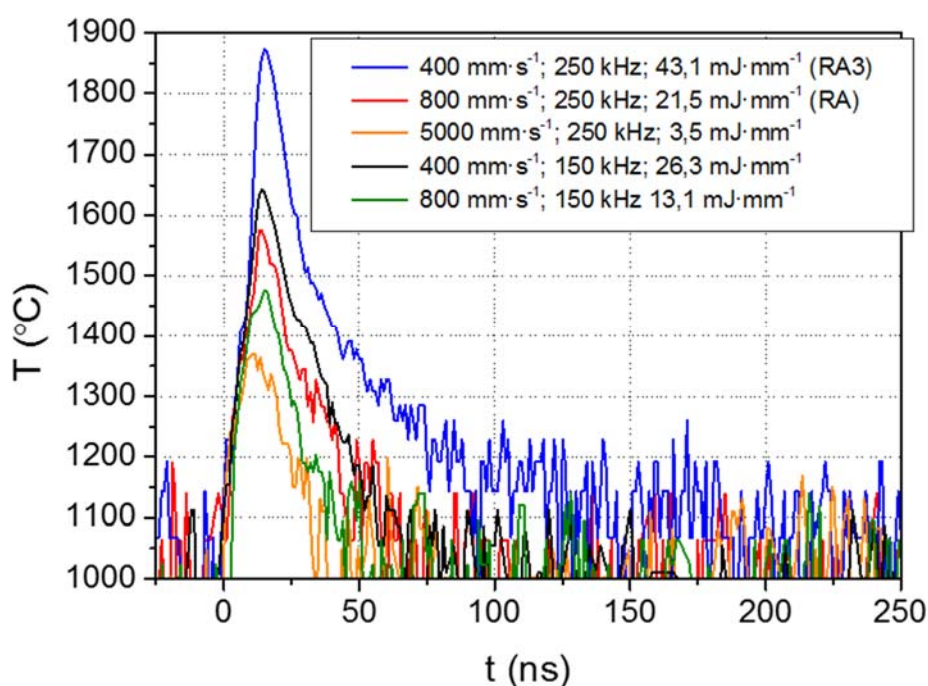


Obr. 78: Maximální teploty ve vyznačených oblastech vyhodnocené z termovizního záznamu při zpracování 40 W laserem s 254 mm objektivem.

#### 5.4.2. Vliv teploty v průběhu pulzu

##### *Teploty měřené pro parametry laseru s nevyhovující korozní odolností*

Vyvinutou metodou pro časově rozlišené měření teploty byla provedena měření pro parametry s nevyhovující korozní odolností č. 9, 10, RA a RA3 (Obr. 79). Měřené průběhy teplot pro parametry RA a RA3 (frekvence pulzů 250 kHz), které se liší jen v použité skenovací rychlosti 800 a 400 mm·s<sup>-1</sup>, jsou velmi rozdílné. Z naměřených závislostí je patrné, že pro nižší skenovací rychlost je dosaženo vyšších teplot. Maximální teplota pro rychlost 400 mm·s<sup>-1</sup> je 1870 °C a pro skenovací rychlost 800 mm·s<sup>-1</sup> je dosažena maximální teplota 1570 °C.



Obr. 79: Naměřené časové průběhy teplot pro parametry RA, RA3, č. 9 a 10 se sníženou korozní odolností a pro samostatný pulz. Délka pulzu 15 ns.

Pro parametry č. 9 a 10 (frekvence pulzů 150 kHz), které se mezi sebou liší jen v použité skenovací rychlosti 800 a 400 mm·s<sup>-1</sup>, je závislost dosažené teploty v závislosti na skenovací rychlosti shodná jako pro frekvenci 250 kHz. Maximální teplota pro rychlost 400 mm·s<sup>-1</sup> je 1640 °C a pro skenovací rychlost 800 mm·s<sup>-1</sup> je dosažena maximální teplota 1470 °C.

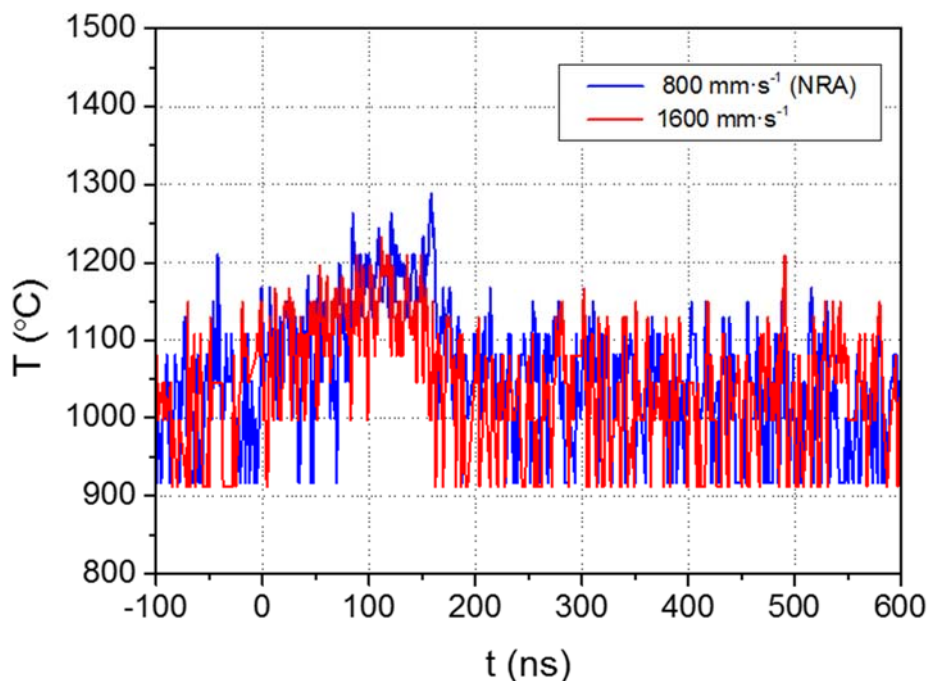
Nárůst teploty v závislosti na použité frekvenci a rychlosti je možné dát do souvislosti s energií na jednotku délky mJ·mm<sup>-1</sup>. Kdy pro rostoucí energii na jednotku délky roste teplota dosažená na povrchu (Obr. 79).

Z naměřené závislosti (Obr. 79) je patrné, že teplota v průběhu pulzu je dána nejen energií a délkou každého pulzu, ale je ovlivněna pulzy předcházejícími. Dochází k akumulaci tepla. Čím jsou pulzy od sebe při konstantní rychlosti skenování časově

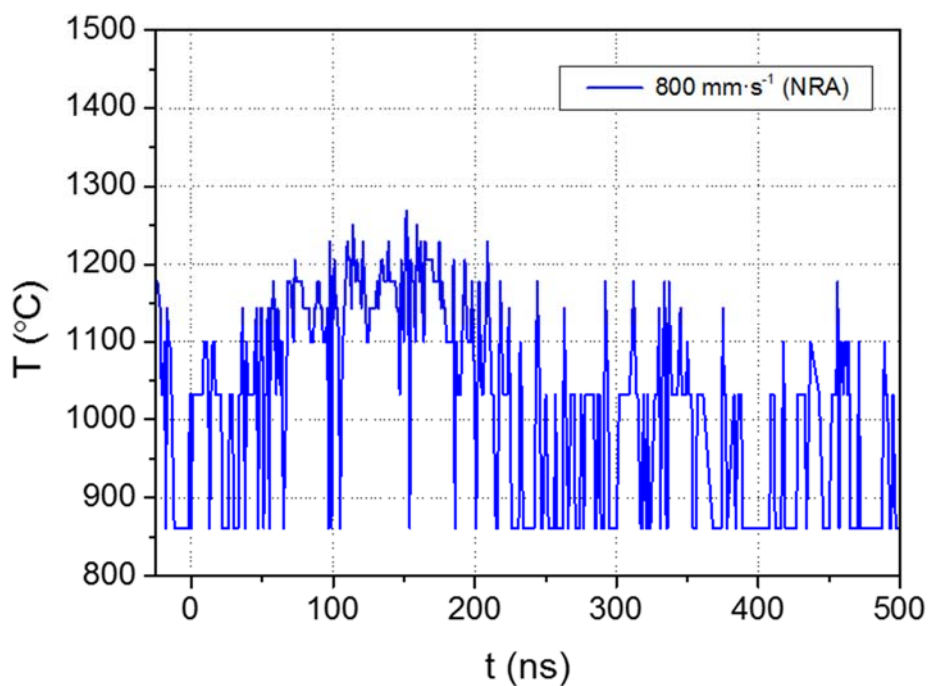
vzdálenější 4 až 6,6  $\mu\text{s}$  (frekvence 250 až 150 kHz), tím je dosažená teplota nižší. Čím jsou jednotlivé pulzy při konstantní frekvenci např. 250 kHz od sebe vzdálenější 1,6 až 3,2  $\mu\text{s}$  (rychlosti 400 a 800  $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ ), tím je dosažená teplota nižší (menší počet pulzů na dané místo).

### ***Teploty měřené pro parametry laseru s vyhovující korozní odolností***

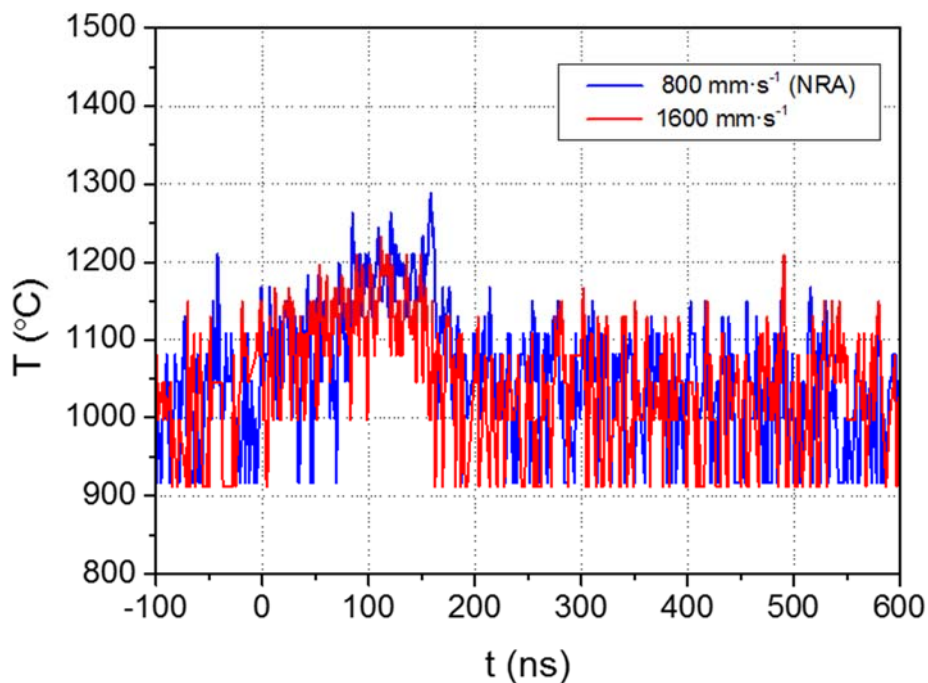
Byly měřené teploty pro sadu parametrů NRA (Obr. 80 a



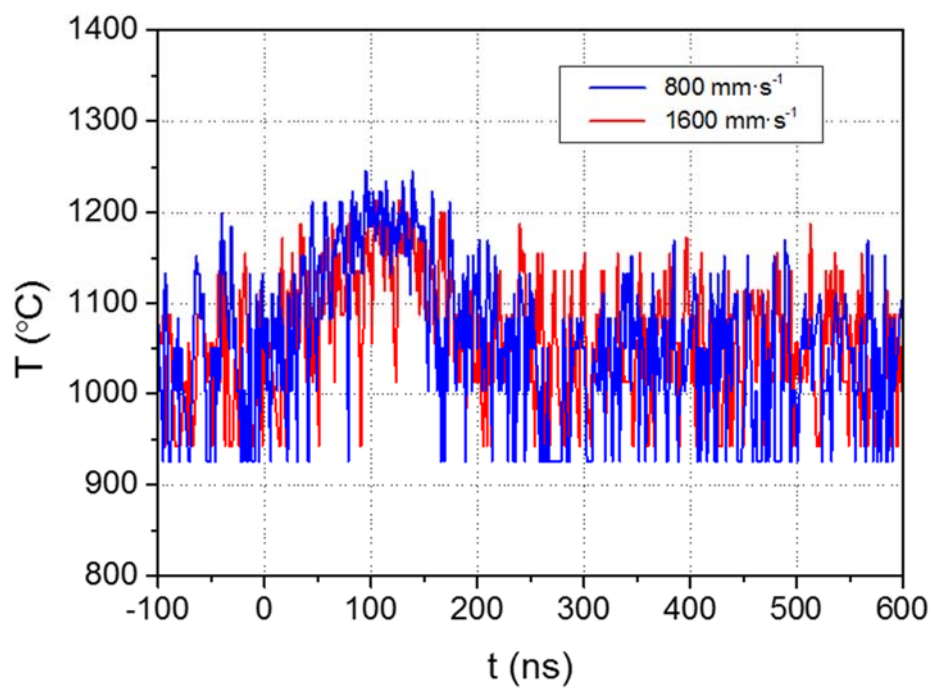
Obr. 81) s vyhovující korozní odolností. Tepelná odezva je velmi malá, nedochází k tavení a je vidět pouze pro opakovaný pulz. I v případě další dvojice parametrů č. 5 a 6 s dobrou korozní odolností z 5. série jsou naměřené teploty (Obr. 82) nižší než teplota tavení. Maximální dosažená teplota byla 1200 °C.



Obr. 80: Naměřené časové průběhy teplot pro parametry NRA s vyhovující korozní odolností. Délka pulzu 200 ns, energie v pulzu 0,04 mJ a  $P_{pd} = 6,6 \text{ MW}\cdot\text{cm}^{-2}$ .



Obr. 81: Naměřené časové průběhy teplot pro parametry NRA s vyhovující korozní odolností. Délka pulzu 200 ns, energie v pulzu 0,04 mJ a  $P_{pd} = 6,6 \text{ MW}\cdot\text{cm}^{-2}$ .

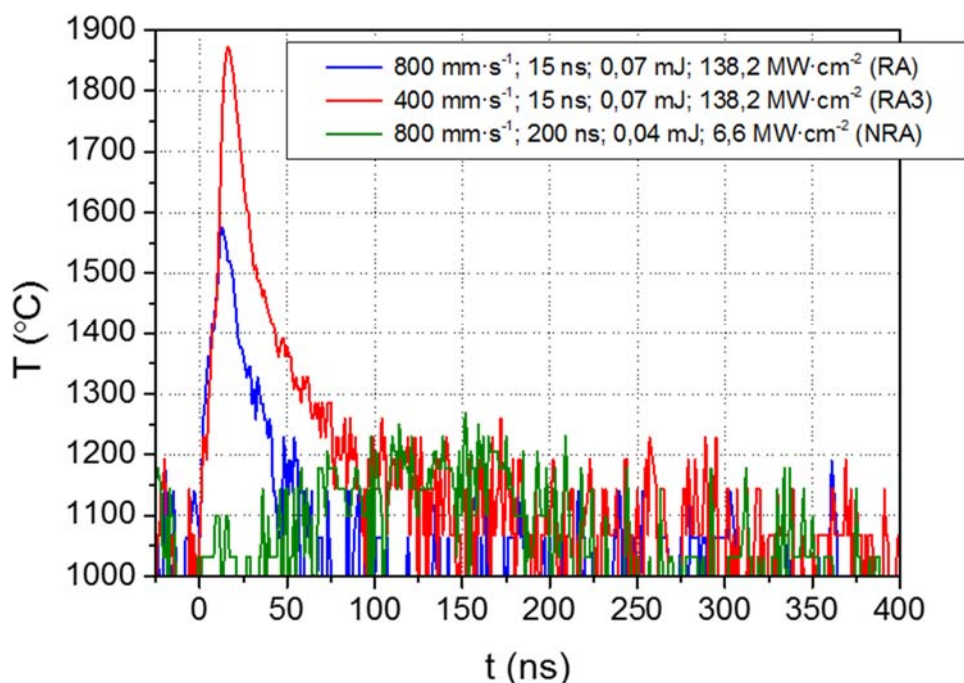


Obr. 82: Naměřené časové průběhy pro parametry s vyhovující korozní odolností č. 5 a 6 série 5. Délka pulzu 160 ns, energie v pulzu 0,09 mJ a  $P_{pd} = 13,1 \text{ MW}\cdot\text{cm}^{-2}$ .



### **Souvislost naměřených teplot s korozní odolností**

Porovnání měřených teplot pro parametry s nevyhovující a vyhovující korozní odolností je na Obr. 83.



Obr. 83: Porovnání časových průběhů teplot pro parametry s nevyhovující a vyhovující korozní odolností.

Naměřené vysoké teploty 1570 °C a 1870 °C dosahované při použití parametrů RA a RA3 se sníženou korozní odolností a potvrzená fázová přeměna – tuhnutí po konci pulzu odpovídá snížené korozní odolnosti těchto ploch. Při použití parametrů RA3 bylo dosaženo vyšších teplot než při použití parametrů RA. Tato závislost odpovídá provedeným měřením reaktivační metodou a měření průrazového potenciálu (kap. 5.2.4), které prokázaly nižší korozní odolnost vzorků zpracovaných parametry RA3 než s parametry RA. Vysoké teploty nad 1470 °C byly dosaženy i u dalších parametrů č. 9 a 10 se sníženou korozní odolností.

Pro parametry s vyhovující korozní odolností NRA byly naměřeny nízké teploty do 1200 °C. Dobrá korozní odolnost těchto ploch byla potvrzena všemi použitými metodami hodnocení korozní odolnosti. Nízké teploty byly naměřeny i u dalších ploch č. 5 a č. 6 série 5 s vyhovující korozní odolností.

Bylo naměřeno, že při zpracování parametry se sníženou korozní odolností RA a RA3 dochází k tavení během pulzu a tuhnutí materiálu po skončení pulzu. Naměřená rychlost ochlazování je  $10^{10} \text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$ . To vede k zachování vysokoteplotní fáze deltaferitu, která byla v povrchu detekována GIXRD měřeními (kap. 5.2.3). Měření teplot tak vysvětluje výsledky GIXRD měření a obě tato měření dokládají, že na povrchu

dochází k tavení. Tento výsledek je ve shodě s prací [58], kde použili výkonovou hustotu  $32 \text{ MW}\cdot\text{cm}^{-2}$  a zjistili výskyt delta feritické fáze v povrchu materiálu pomocí elektronové difrakce. Delta-feritická fáze může v některých případech zvýšit korozní odolnost, jako v případě přetavení povrchu kontinuálním laserem v ochranné atmosféře [26], [59]. V případě zpracování bez ochranné atmosféry [21] se však ukazuje, že pro danou výkonovou hustotu existuje kritická hodnota překryvu pulzů (nad 70 %), kdy se korozní odolnost sníží i přes růst množství delta-feritické fáze. Pro parametry RA a RA3 je překryv pulzů 95,9 a 91,8 % a překryv linií je 89 a 78 % a snížená korozní odolnost je tak naměřena v souladu s [21].

Hlavní příčinou snížení korozní odolnosti je v případě parametrů RA a RA3 právě nárůst teploty nad teplotu tavení, kdy dochází k ochuzení povrchové vrstvy o chrom díky jeho reakci s kyslíkem. Reakce chromu s kyslíkem je termodynamicky preferována před reakcí kyslíku s železem (kap. 2.4.1). Pro teploty nad 1800 K je Gibbsova volná energie je nižší pro oxid chromitý než pro karbid chromu (kap. 2.5.3), a proto dochází ke snižování obsahu chromu v povrchové vrstvě materiálu. Snížení obsahu chromu vede ke snížení korozní odolnosti takto zpracovaných ploch, což se potvrdilo provedenými korozními zkouškami.

Pro parametry NRA nedochází k tavení, ale jen k ohřevu na maximálně 1200 °C. To vede k transformaci metastabilní martenzitické fáze v povrchové vrstvě materiálu na austenitickou fázi během laserového ohřevu. Tato transformace je dobře patrná na GIXRD měření (kap. 5.2.3). Napětím indukovaná martenzitická fáze je v základním materiálu, díky mechanickému zpracování – válcování za studena. Snížení obsahu martenzitické fáze v povrchové vrstvě materiálu zlepšuje korozní odolnost. Při ohřevu dochází k oxidaci povrchu oceli, avšak nedochází k takovému ochuzení o Cr, aby docházelo k negativnímu ovlivnění korozní odolnosti.

## 6. Závěr

Disertační práce se zabývala fyzikálními procesy při laserovém značení korozivzdorných ocelí nanosekundovým laserem a jejich vlivem na korozní odolnost. Byla zaměřena na ověření vlivu jednotlivých parametrů laserového značení na vznik oxidické vrstvy a korozní odolnost, na vývoj metody pro časově rozlišené měření teploty pro použití k bezkontaktnímu měření při působení pulzního laseru na materiál a na využití této metody k výzkumu tepelných procesů probíhajících na povrchu materiálu během laserového značení.

Použitím materiálových analýz byl charakterizován povrch a vrstvy vznikající vlivem různých parametrů laserového značení. Výsledky ukázaly, že při působení pulzních laserů dochází k ovlivnění jen tenké povrchové vrstvy materiálu a k růstu oxidické vrstvy. V této tenké vrstvě dochází k ovlivnění chemického i fázového složení. Výsledky elektronové mikroskopie a měření fázového složení ukázaly, že při použití vybraných parametrů v závislosti na skenovací rychlosti a na hustotě pulzního výkonu dochází na povrchu materiálu k tavení.

Byl systematicky zjišťován vliv jednotlivých parametrů laserového značení na korozní odolnost. Ze zjištěných závislostí bylo stanoveno, že korozně odolné značení je dosaženo při použití hustoty pulzního výkonu menší než  $20 \text{ MW}\cdot\text{cm}^{-2}$ , délky pulzu vyšší než 140 ns, skenovacích rychlostí v rozsahu  $800$  až  $1600 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ , s použitím frekvencí nad 200 kHz a s celkovou vloženou energií do  $3 \text{ J}\cdot\text{mm}^{-2}$ . Závislost korozní odolnosti na měřené tloušťce oxidické vrstvy se pro vybrané parametry neprokázala. Neprokázala se ani závislost korozní odolnosti na teplotě značených ploch měřené během procesu termovizními systémy.

Byla sestavena metoda pro časově rozlišené měření teploty v nanosekundách při působení pulzního laseru na materiál. Ukázala se jako přínosná pro studium procesů ohřevu, tavení a tuhnutí. Metoda byla použita pro určení vlivu nastavení jednotlivých parametrů laseru. Byl měřen vliv délky pulzu nebo vliv nabíjecího proudu laseru na první pulzy po zahájení emise laseru. Byla naměřena závislost dosažených teplot na energii pulzu a určeny prahové hodnoty energie pro délku pulzu 200 ns pro tavení (0,30 mJ) a var (0,54 mJ) povrchu oceli. Měření bylo použito také pro zjištění vlivu povrchu na absorpci záření a na procesy interakce při opakování ozáření jednoho místa.

Metoda časově rozlišeného měření teplot byla použita pro zkoumání vlivu jednotlivých procesních parametrů. Pro parametry používané při laserovém značení ocelí byla naměřena závislost na skenovací rychlosti a frekvenci pulzů, která ukazuje, že dosahovaná maximální teplota během pulzu je ovlivněna působením předchozích pulzů na materiál. Proces tedy není izolovaný na samostatné pulzy, ale zbytkové teplo z předchozích pulzů výrazně ovlivňuje teplotu při aktuálním laserovém pulzu.

Pro objasnění vlivu procesů, jejichž výsledkem je vyhovující nebo nevhovující korozní odolnost, bylo provedeno časově rozlišené měření teploty při procesu laserového

značení. Pro parametry s vyhovující korozní odolností nedocházelo k tavení povrchu a byly dosahovány teploty do 1200 °C. Pro parametry s nevhovující korozní odolností docházelo k tavení povrchu materiálu a na povrchu bylo dosahováno teplot až 1870 °C. S rostoucí teplotou naměřenou při laserovém pulzu dochází ke snižování korozní odolnosti značených ploch (určeno reaktivační metodou).

Jako jisté zobecnění získaných výsledků lze konstatovat, že pro dosažení korozně odolného značení je vhodné nastavit procesní parametry tak, aby nedocházelo k tavení povrchu oceli. Nastavením kombinace parametrů frekvence pulzů, výkon, velikost spotu a délky pulzu, které určují hustotu pulzního výkonu, lze dosáhnout dominantního mechanismu ohřevu s oxidací, který je nejvýhodnější pro korozně odolné značení. S použitím vyvinuté metody pro měření teplot s nanosekundovým rozlišením je možné vhodnou kombinaci parametrů efektivně nalézt.

Měření teplot je možné navíc využít k optimálnímu nastavení parametrů laseru, jako např. nabíjecí proud, který má sice vliv jen na první pulz v řadě, ale díky přetavení může docházet k negativnímu ovlivnění korozní odolnosti na okraji značené oblasti (obrys).

Do budoucna bude vyvinutá metoda využívána pro časově rozlišené měření teplot při působení nanosekundového a pikosekundového laseru při mikroobrábění různými technikami. Cílem bude zjištění tepelného ovlivnění materiálu a optimalizace procesních parametrů na základě měření. Také je uvažováno o využití metody ke kontrole procesu laserového mikroobrábění.

Pro další rozšíření výsledků by bylo vhodné provést ověření vlivu parametrů na korozní odolnost korozivzdorných ocelí při značení pikosekundovým laserem. Práci s tímto zaměřením je publikováno jen velmi málo.

## Shrnutí

Disertační práce je zaměřena na fyzikální procesy a jejich vliv na korozní odolnost při laserovém značení korozivzdorných ocelí nanosekundovým laserem. Jejím výsledkem je metoda měření, vyhodnocení, analýza probíhajících tepelných procesů a jejich korelace s korozní odolností.

Přehled současného stavu problematiky shrnuje poznatky o laserovém značení materiálů a zaměřuje se zejména na značení ocelí a vytváření barevného značení na ocelích. Jsou uvedeny mechanismy vytváření oxidických vrstev a vliv působení laserového záření na tvorbu oxidických vrstev. Je uveden také vliv laserového značení na korozní odolnost korozivzdorných ocelí při značení odlišnými laserovými zdroji. V druhé části kapitoly je uveden současný stav měření teplot při pulzním laserovém ohřevu, včetně jejich popisu.

Následující část shrnuje cíle disertační práce, kterými jsou ověření vlivu parametrů laserového značení na vznik oxidické vrstvy, fázové složení povrchu materiálu a na korozní odolnost, vývoj metody časově rozlišeného měření teploty pro použití při měření teplot při působení pulzního laseru na materiál a korelace výsledků měření teploty s výsledky korozních zkoušek.

V části metody jsou popsána experimentální zařízení použitá pro zpracování vzorků a standardní analýzy. Dále je zde popsána sestavená metoda měření teplot s nanosekundovým rozlišením a je zde uveden popis vzorků a postup jejich zpracování.

Část výsledky uvádí výsledky charakterizace povrchu materiálu a tenkých vrstev, výsledky korozních zkoušek, měření teplot při působení pulzního laseru na materiál a souvislost naměřených teplot s korozní odolností.

Práce byla řešena v rámci studijního programu Fyzika plazmatu a tenkých vrstev na Západočeské univerzitě v Plzni ve spolupráci Katedry fyziky Fakulty aplikovaných věd a odboru Termomechanika technologických procesů vysokoškolského ústavu Nové technologie – výzkumné centrum.

## Resumé

PhD thesis is focused on the physical processes and their influence on the corrosion resistance during the stainless steel laser marking using nanosecond laser. The result of the PhD thesis is the measurement method, evaluation and the analysis of the thermal processes and their correlation with corrosion resistance.

The literature review summarizes the knowledge of the laser marking of materials and it focuses primarily on the marking of the steels and creating color marking on steels. The mechanisms for creating oxide layers and the influence of laser radiation on formation of oxide layers are mentioned. It also mentions the influence of laser marking on the corrosion resistance of stainless steels using different laser sources. In the second part of the chapter there is given the current state of temperature measurements upon the pulse laser heating, including their description.

The following section summarizes the objectives of PhD thesis, which are the verification of the influence of laser marking on the formation of the oxide layer, on the phase composition of the material surface, and on the corrosion resistance, the development of the method for time resolved measurement of temperature for application in pulsed laser interaction with the material and correlation of the measurement results of temperature with the results of the corrosion tests.

In the methods section there is described the experimental apparatus used for processing of the samples and the standard analyze. There is also described the assembled method of temperature measurement with the nanosecond resolution and there is a description of the samples and the procedures of their processing.

The results section shows the results of surface characterization of materials and thin films, the results of the corrosion tests, the measurements of the temperature during and after the pulsed laser material interaction and the connection of the measured temperatures with the corrosion resistance.

## Seznam použité literatury

- [1] T. W. Ng and S. C. Yeo, "Aesthetic laser marking assessment using luminance ratios," *Opt. Lasers Eng.*, vol. 35, no. 3, pp. 177–186, 2001.
- [2] Scanlab GmbH, "Mirrors in Motion." p. 16, 2012.
- [3] A. Pérez del Pino, J. M. Fernández-Pradas, P. Serra, and J. L. Morenza, "Coloring of titanium through laser oxidation: Comparative study with anodizing," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 187, no. 1, pp. 106–112, 2004.
- [4] M. V. Diamanti, B. Del Curto, and M. P. Pedferri, "Interference colors of thin oxide layers on titanium," *Color Res. Appl.*, vol. 33, no. 3, pp. 221–228, 2008.
- [5] P. Laakso, H. Pantsar, H. Leinonen, and A. Helle, "Preliminary study of corrosion and wear properties of laser color marked stainless steel," *ICALEO 2008 - 27th Int. Congr. Appl. Lasers Electro-Optics*, no. 405, pp. 212–221, 2008.
- [6] E. Inox, "Colouring Stainless Steel," *Mater. Appl. Ser.*, vol. 16, 2011.
- [7] P. Laakso, S. Ruotsalainen, H. Pantsar, and R. Penttilä, "Relation of laser parameters in color marking of stainless steel," 2009. [Online]. Available: [http://www.vtt.fi/files/research/ism/manufacturingsystems/relation\\_of\\_laser\\_parameters\\_in\\_color\\_marking\\_of\\_stainless\\_steel.pdf](http://www.vtt.fi/files/research/ism/manufacturingsystems/relation_of_laser_parameters_in_color_marking_of_stainless_steel.pdf).
- [8] Z. Hongyu, "Laser-induced colours on metal surfaces," 2001.
- [9] D. P. Adams, V. C. Hodges, D. A. Hirschfeld, M. A. Rodriguez, J. P. McDonald, and P. G. Kotula, "Nanosecond pulsed laser irradiation of stainless steel 304L: Oxide growth and effects on underlying metal," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 222, pp. 1–8, 2013.
- [10] Z. L. Li, H. Y. Zheng, K. M. Teh, Y. C. Liu, G. C. Lim, H. L. Seng, and N. L. Yakovlev, "Analysis of oxide formation induced by UV laser coloration of stainless steel," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 256, no. 5, pp. 1582–1588, 2009.
- [11] M. S. Ahsan, F. Ahmed, Y. G. Kim, M. S. Lee, and M. B. G. Jun, "Colorizing stainless steel surface by femtosecond laser induced micro/nano-structures," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 257, no. 17, pp. 7771–7777, 2011.
- [12] B. Dusser, Z. Sagan, H. Soder, N. Faure, J. P. Colombier, M. Jourlin, and E. Audouard, "Controlled nanostructures formation by ultra fast laser pulses for color marking," *Opt. Express*, vol. 18, no. 3, pp. 2913–2924, 2010.
- [13] A. Y. Vorobyev and C. Guo, "Looking at femtosecond laser-induced black metals at different polarizations," *Opt. Photonics News*, vol. 18, no. 12, p. 43, 2007.
- [14] D. Bäuerle, *Laser Processing and Chemistry*, 4th ed. Springer Heidelberg Dordrecht London New York, 2011.
- [15] C. Y. Cui, X. G. Cui, X. D. Ren, M. J. Qi, J. D. Hu, and Y. M. Wang, "Surface oxidation phenomenon and mechanism of AISI 304 stainless steel induced by Nd:YAG pulsed laser," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 305, pp. 817–824, 2014.

- [16] A. J. Antończak, D. Kocoń, M. Nowak, P. Kozioł, and K. M. Abramski, "Laser-induced colour marking - Sensitivity scaling for a stainless steel," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 264, pp. 229–236, 2013.
- [17] S. Valette, P. Steyer, L. Richard, B. Forest, C. Donnet, and E. Audouard, "Influence of femtosecond laser marking on the corrosion resistance of stainless steels," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 252, no. 13 SPEC. ISS., pp. 4696–4701, 2006.
- [18] S. K. Lawrence, D. P. Adams, D. F. Bahr, and N. R. Moody, "Environmental resistance of oxide tags fabricated on 304L stainless steel via nanosecond pulsed laser irradiation," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 235, pp. 860–866, 2015.
- [19] E. F. Pieretti and I. Costa, "Surface characterisation of ASTM F139 stainless steel marked by laser and mechanical techniques," *Electrochim. Acta*, vol. 114, pp. 838–843, 2013.
- [20] S. K. Lawrence, D. P. Adams, D. F. Bahr, and N. R. Moody, "Mechanical and electromechanical behavior of oxide coatings grown on stainless steel 304L by nanosecond pulsed laser irradiation," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 235, pp. 860–866, 2013.
- [21] W. Pacquentin, N. Caron, and R. Oltra, "Nanosecond laser surface modification of AISI 304L stainless steel: Influence the beam overlap on pitting corrosion resistance," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 288, pp. 34–39, 2014.
- [22] H. Chen, G. Shannon, and M. Brodsky, "Permanent Marking on Stainless Steels for Corrosion Resistance Through Control of Oxide Growth," *ICALEO 2010 - 29th Int. Congr. Appl. Lasers Electro-Optics*, no. 501, pp. 884–889, 2010.
- [23] E. M. Westin, P. Laakso, J. Oliver, and R. Penttilä, "Effect of Laser Color Marking on the Corrosion Performance of Stainless Steel," *Icaleo*, no. M1009, pp. 1245–1250, 2009.
- [24] C. Y. Cui, X. G. Cui, Y. K. Zhang, K. Y. Luo, Q. Zhao, J. D. Hu, Z. Liu, and Y. M. Wang, "Microstructure and microhardness analysis of the hexagonal oxides formed on the surface of the AISI 304 stainless steel after Nd:YAG pulsed laser surface melting," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 256, no. 22, pp. 6782–6786, 2010.
- [25] C. Cui, J. Hu, Y. Liu, K. Gao, and Z. Guo, "Formation of nano-crystalline and amorphous phases on the surface of stainless steel by Nd:YAG pulsed laser irradiation," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 254, no. 21, pp. 6779–6782, 2008.
- [26] "T S Seleka LASER SURFACE MELTING OF 304 STAINLESS STEEL FOR PITTING CORROSION RESISTANCE IMPROVEMENT," in *Mining and Metallurgy*, 2006, pp. 1–8.
- [27] Y. Van Ingelgem, I. Vandendael, D. Van den Broek, A. Hubin, and J. Vereecken, "Influence of laser surface hardening on the corrosion resistance of martensitic stainless steel," *Electrochim. Acta*, vol. 52, no. 27 SPEC. ISS., pp. 7796–7801, 2007.
- [28] L. Costa, K. Lansford, D. Rajput, and W. Hofmeister, "Unique corrosion and



- wear resistant identification tags via LSI laser marking," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 203, no. 14, pp. 1984–1990, 2009.
- [29] S.-J. Moon, M. Lee, and C. P. Grigoropoulos, "Heat Transfer and Phase Transformations in Laser Annealing of Thin Si Films," *J. Heat Transfer*, vol. 124, no. 2, p. 253, 2002.
- [30] C. P. Grigoropoulos and T. E. D. D. Bennett, *Heat and Mass Transfer Phase Transformations*, vol. 28. 1996.
- [31] R. C. D.H. Lowndes, G.E. Jellison, R.F. Wood, "Time-resolved studies of ultrarapid solidification of highly undercooled molten silicon formed by pulsed laser," *27 th Int. Conf. Phys. Semicond.*, 1984.
- [32] M. B. Ignatiev and I. Y. Smurov, "Surface temperature measurements during pulsed laser action on metallic and ceramic materials," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 96–98, pp. 505–512, 1996.
- [33] M. Doubenskaia and I. Smurov, "Surface temperature evolution in pulsed laser action of millisecond range," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 252, no. 13 SPEC. ISS., pp. 4472–4476, 2006.
- [34] M. Doubenskaia, P. Bertrand, and I. Smurov, "Pyrometry in laser surface treatment," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 201, no. 5, pp. 1955–1961, 2006.
- [35] E. Amin-Chalhoub, N. Semmar, and J. Mathias, "Photo-thermal effects induced by KrF laser in complex oxides investigated by time resolved pyrometry: Cases of Er-doped ZnO and Y2O3," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 255, no. 10, pp. 5561–5564, 2009.
- [36] J. Martan, O. Cibulka, and N. Semmar, "Nanosecond pulse laser melting investigation by IR radiometry and reflection-based methods," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 253, no. 3, pp. 1170–1177, 2006.
- [37] J. Martan, N. Semmar, and C. Boulmer-Leborgne, "IR radiometry optical system view factor and its application to emissivity investigations of solid and liquid phases," *Int. J. Thermophys.*, vol. 28, no. 4, pp. 1342–1352, 2007.
- [38] F. Hashimoto, "Time-resolved Micro-Raman Measurement of Temperature Dynamics during High-Repetition-Rate Ultrafast Laser Microprocessing," *J. Laser Micro/Nanoengineering*, vol. 10, no. 1, pp. 29–32, 2015.
- [39] J. R. Buschert, J. Z. Tischler, D. M. Mills, R. Colella, W. Lafayette, and I. Introduction, "Time resolved x-ray diffraction study of laser annealing in silicon at grazing incidence," *J. Appl. Phys.*, vol. 66, no. October 1989, pp. 3523–3525, 1989.
- [40] A. N. Magunov, "Spectral pyrometry (Review)," *Instruments Exp. Tech.*, vol. 52, no. 4, pp. 451–472, 2009.
- [41] R. S. Kappes, C. Li, H.-J. Butt, and J. S. Gutmann, "Time-resolved, local temperature measurements during pulsed laser heating," *New J. Phys.*, vol. 12, no. 8, p. 83011, 2010.

- [42] N. Semmar, M. Tebib, J. Tesar, N. N. Puscas, and E. Amin-Chalhoub, "Direct observation of phase transitions by time-resolved pyro/reflectometry of KrF laser-irradiated metal oxides and metals," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 255, no. 10, pp. 5549–5552, 2009.
- [43] G. D. Ivlev and E. I. Gatskevich, "Optical – Pyrometric Diagnostics of the State of Silicon during Nanopulsed Laser Irradiation," vol. 57, no. 6, pp. 803–806, 2012.
- [44] D. P. Brunco, J. a Kittl, and M. Thompson, "Time-resolved temperature measurements using thin film metal thermometers," *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 64, no. 9, pp. 2615–2623, 1993.
- [45] Z. Li, H. Zhang, Z. Shen, X. Ni, Z. Li, H. Zhang, Z. Shen, and X. Ni, "Time-resolved temperature measurement and numerical simulation of millisecond laser irradiated silicon," vol. 33104, pp. 1–9, 2013.
- [46] G. D. Ivlev and E. I. Gatskevich, "Solidification temperature of silicon surface layer melted by pulsed laser irradiation," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 143, no. 1, pp. 265–271, 1999.
- [47] D. M. Surmick and C. G. Parigger, "Time-resolved aluminium laser-induced plasma temperature measurements," *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 548, p. 12046, 2014.
- [48] C. Kenel, D. Grolimund, J. L. Fife, V. A. Samson, S. Van Petegem, H. Van Swygenhoven, and C. Leinenbach, "Combined in situ synchrotron micro X-ray diffraction and high-speed imaging on rapidly heated and solidified Ti–48Al under additive manufacturing conditions," *Scr. Mater.*, vol. 114, pp. 117–120, 2016.
- [49] U. Thombansen, A. Gatej, and M. Pereira, "Process observation in fiber laser–based selective laser melting," *Opt. Eng.*, vol. 54, no. 1, p. 11008, 2014.
- [50] "ASTM G108 - 94(2015): Standard Test Method for Electrochemical Reactivation (EPR) for Detecting Sensitization of AISI Type 304 and 304L Stainless Steels," 2015. [Online]. Available: <https://www.astm.org/Standards/G108.htm>.
- [51] "Mezikrystalová koroze II. – metoda EPR-DL." [Online]. Available: [http://ukmki.vscht.cz/files/uzel/0016736/Mezikrystalová\\_korozell\\_\(EPR-DL\).pdf](http://ukmki.vscht.cz/files/uzel/0016736/Mezikrystalová_korozell_(EPR-DL).pdf).
- [52] "Potenciodynamické křivky." [Online]. Available: [http://ukmki.vscht.cz/files/uzel/0016736/Potenciodynamické\\_křivky.pdf](http://ukmki.vscht.cz/files/uzel/0016736/Potenciodynamické_křivky.pdf).
- [53] J. Tesař, "TERMOGRAFIE V PLAZMOVÝCH A LASEROVÝCH TECHNOLOGIÍCH," University of West Bohemia in Pilsen, 2014.
- [54] Thorlabs, "FES1000 - Shortpass Filter, Cut-Off Wavelength: 1000 nm." [Online]. Available: <https://www.thorlabs.com/images/popupimages/FES1000.xlsx>.
- [55] Hamamatsu, "Si PIN photodiode S5052 Datasheet," pp. 1–2, 2001.

- [56] Hamamatsu, "High-speed photodiodes (S5973 series: 1GHz)," 2011. [Online]. Available:  
[http://www.hamamatsu.com/resources/pdf/ssd/Copy\\_s5971\\_etc\\_kpin1025e.pdf](http://www.hamamatsu.com/resources/pdf/ssd/Copy_s5971_etc_kpin1025e.pdf).
- [57] M. Paper, S. T. Hendow, P. T. Guerreiro, N. Schilling, and J. Rabe, "Pulse Shape Control of a Mopa Fiber Laser for Marking of Stainless Steel and Other Materials," pp. 951–958.
- [58] W. Pacquentin, N. Caron, and R. Oltra, "Effect of microstructure and chemical composition on localized corrosion resistance of a AISI 304L stainless steel after nanopulsed-laser surface melting," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 356, pp. 561–573, 2015.
- [59] P. H. Chong, Z. Liu, X. Y. Wang, and P. Skeldon, "Pitting corrosion behaviour of large area laser surface treated 304L stainless-steel," *Thin Solid Films*, vol. 453–454, pp. 388–393, 2004.

## Seznam publikovaných prací

### Články v recenzovaných a impaktovaných časopisech

[I] Honner M., Honnerová P., Kučera M., Martan J. Laser scanning heating method for high-temperature spectral emissivity analyses. *Applied Thermal Engineering*, 2016, roč. 94, č. 5.2.2016, s. 76-81. ISSN: 1359-4311

[II] Švantner M., Kučera M., Smazalová E., Houdková - Šimůnková Š., Čerstvý R. Thermal effects of laser marking on microstructure and corrosion properties of stainless steel. *APPLIED OPTICS*, 2016, roč. 55, č. 34, s. 35-45. ISSN: 1559-128X

[III] Honnerová P., Martan J., Kučera M., Honner M., Hameury, J. New experimental device for hightemperature normal spectral emissivity measurements of coatings. *Measurement Science and Technology*, 2014, roč. 25, č. 9, s. \095501.1\-\095501.9\. ISSN: 0957-0233

### Příspěvky na konferencích

[IV] Moskal D., Kučera M., Smazalová E., Houdková - Šimůnková Š., Kromer R. Application of shifted laser surface texturing. In *METAL 2015 - 24th International Conference on Metallurgy and Materials*. Ostava: Tanger Ltd., 2015. s. 1016-1021. ISBN: 978-80-87294-62-8

[V] Švantner M., Kučera M., Houdková - Šimůnková Š., ŘÍHA, J. Influence of laser ablation on stainless steel corrosion behaviour. In *20th Anniversary In, Conference proceedings*. Ostrava: Tanger, spol. s r.o., Ostrava, 2011. s. 752-757. ISBN: 978-80-87294-24-6

[VI] Kučera M., Švantner M., Smazalová E., Influence of laser marking on stainless steel surface and corrosion resistance. In *METAL 2014*. Ostrava: TANGER spol. s r. o., 2014. s. 1-6. ISBN: 978-80-87294-52-9

[VII] Moskal D., Martan J., Kučera M., Houdková - Šimůnková Š., Kromer, R. Picosecond laser surface cleaning of AM1 superalloy. In *Corrigendum Corrigendum to: Picosecond laser surface cleaning of AM1 superalloy Proceeding of 9th International Conference on Photonic Technologies - LANE 2016*. Heidelberg: Elsevier B.V., 2016. s. 249-257., ISSN: 1875-3884

[VIII] Kučera M., Houdková - Šimůnková Š., Švantner M. Vliv laserové úpravy povrchu materiálu na korozní vlastnosti nerezových ocelí. In *Vrstvy a povlaky 2011*. Trenčín: Miloš Vavřík - Kníhviazačstvo, Trenčín, 2011. s. 83-88. ISBN: 978-80-970824-0-6

[IX] Švantner M., Kučera M., Houdková - Šimůnková Š. Possibilities of stainless steel laser marking. In *Conference METAL 2012 proceedings*. Ostrava: Tanger, 2012. s. 980-986. ISBN: 978-80-87294-31-4

## Výzkumné zprávy

[X] Martan J., Kučera M., Honner M., Lang V.: Vývoj prototypů svařovaných komponent JWT, Výzkumná zpráva souhrnná NTC-VZS-15-054, ZČU v Plzni, 2015, 1 s.

[XI] Skála J., Kučera M., Martan J., Šroub J., Honner M., Termovizí kontrolovaná technologie laserového kvazisimultánního svařování plastového krytu automobilového zámku. Výzkumná zpráva souhrnná NTC-VZS-12-013, ZČU v Plzni, 2012, 6s.

[XII] Kučera M., Tesař J., Honner M.: Nanášení materiálů na tělo trysky laserem, technická zpráva NTC-VYZ-14-109, ZČU v Plzni, 2014, 13s.

[XIII] Kučera M., Lang V., Ověření funkčnosti technologie odstraňování barvy. Výzkumná zpráva souhrnná NTC-VZS-12-005, ZČU v Plzni, 2012, 5s.

[XIV] Kučera M. *Studie proveditelnosti laserové úpravy povrchu*, Výzkumná zpráva souhrnná NTC-VZS-15-004. ZČU v Plzni, 2015, 18s.

[XV] Martan J., Honner M., Kučera M., Lang V.: Studie proveditelnosti LTC, Výzkumná zpráva souhrnná NTC-VZS-15-019, ZČU v Plzni, 2015, 52 s.

[XVI] Kučera M., Honner M., Technologie laserového zatavení hran plastových výlisků. Výzkumná zpráva souhrnná NTC-VZS-14-005, ZČU v Plzni, 2014.

[XVII] M. Kučera, T. Kohlschütter, V. Lang a E. Smazalová: Vliv vlnové délky laseru při obrábění Si článků, Technická zpráva NTC-VYZ-13-075, ZČU v Plzni 2013, 23s.

[XVIII] Kučera M., Honner M., Šroub J., Testování technologie odstranění barvy vysokovýkonným laserovým systémem. Výzkumná zpráva souhrnná NTC-VZS-13-008, ZČU v Plzni, 2013, 15s.

[XIX] Martan J., Kučera M., Šroub J., Honner M., Technologie laserového svařování klíče s dálkovým ovládáním se spodním kontejnerem. Výzkumná zpráva souhrnná NTC-VZS-12-014, ZČU v Plzeň, 2012, 5s.

[XX] Kučera M., Honner M., Skála J., Martan J., Švantner M., Laserové svařování čerpadla s vertikálním dělením, technická zpráva NTC-VYZ-14-110, 2014, 22s.

[XXI] Honner M., Martan J., Kučera M., Tesař J., Studie proveditelnosti na základě smlouvy o dílo. Výzkumná zpráva souhrnná NTC-VZS-12-011, ZČU v Plzni, 2012, 24s.

[XXII] Honner M., Kučera M., Návrh a analýza technologie svařování s termovizní kontrolou, NTC-VZS-15-005, ZČU v Plzni, 2015, 1s.

[XXIII] Lang V., Kučera M., Studie možností odstranění oxidických vrstev. NTC-VZS-15-029, ZČU v Plzni, 2015, 17s.

## Výsledky aplikovaného výzkumu

[XXIV] Martan J., Kučera M., Šroub J., Honner M.: Technologie transmisního laserového kvazisimultánního svařování plastového krytu automobilového zámku - díl ZVD Deckel ZV Gehäuse a EKT - M2. Ověřená technologie NTC-OTE-12-005. ZČU v Plzni, 2012.

[XXV] Šroub J., Klepáček J., Lang V., Kohlschütter T., Kučera M.: Funkční vzorek ručního demonstrátoru laserového skenovacího systému. Funkční vzorek NTC-FVZ-12-013. ZČU v Plzni, 2012.

[XXVI] Kučera M., Honner M. Technologie laserového vrtání do čipové trysky. NTC-OTE-13-003. ZČU v Plzni, 2013.

[XXVII] Martan J., Kučera M., Šroub J., Honner M.: Technologie laserového svařování klíče s dálkovým ovládním se spodním kontejnerem. Ověřená technologie NTC-OTE-12-008. ZČU v Plzni, 2012.

[XXVIII] Martan J., Kučera M.: Prototyp svařence klíče s dálkovým ovládním se spodním krytem. Prototyp NTC-PRT-12-009. ZČU v Plzni, 2012.

[XXIX] Kučera M., Šroub J.: Prototyp laserem zpracovaného kalibračního vzorku. NTC-PRT-12-018. ZČU v Plzni, 2012.

[XXX] Martan J., Kučera M.: Prototyp svařence centrálního ovládní automobilového zámku - díl ZVD Deckel ZV Gehäuse a EKT - M3. Prototyp NTC-PRT-12-003. ZČU v Plzni, 2012.

[XXXI] Kučera M., Honner M. Technologie laserového vrtání do kuličkové trysky. NTC-OTE-13-004. ZČU v Plzni, 2013.

[XXXII] Kučera M., Lang V.: Funkční vzorek laserového zařízení pro testy vrtání trysek ostřikovacího systému. Funkční vzorek NTC-FVZ-12-011. ZČU v Plzni, 2012.

[XXXIII] Kučera M., Švantner M.: Funkční vzorek měřicího systému pro hodnocení zbytkových napětí laserovou odvrtávací metodou, NTC-FVZ-13-007, CENTEM - MSMT-13-03, ZČU v Plzni, 2013

[XXXIV] J. Martan, M. Kučera, D. Moskal, Funkční vzorek měřicího systému pro zachycení časového průběhu fázových a strukturních změn materiálu probíhajících v řádu nanosekund, Funkční vzorek NTC-FVZ-13-005, ZČU v Plzni, 2013.

[XXXV] Mikulecký J., Martan J., Kučera M., Honner M. Prototyp pro ověření technologie výroby čerpadla s vertikálním dělením. NTC-PRT-13-001. ZČU v Plzni, 2013.

[XXXVI] Klepáček J., Tesař J., Honner M., Martan J., Kučera M., Lang V.: Prototyp svařovací přitlačné masky pro klíč s dálkovým ovládním včetně spodního kontejneru. Prototyp NTC-PRT-12-007. ZČU v Plzni, 2012.

[XXXVII] Martan J., Kučera M.: Prototyp svařence centrálního ovládní automobilového zámku - díl ZVD Deckel ZV Gehäuse a EKT - M4. Prototyp NTC-PRT-12-002. ZČU v Plzni, 2012.

[XXXVIII] Mikulecký J., Kučera M., Honner M. Prototyp pro ověření technologie výroby kuličkové trysky kombinované s laserovým vrtáním. NTC-PRT-13-002. ZČU v Plzni, 2013.

[XXXIX] Martan J., Kučera M., Šroub J., Honner M.: Technologie transmisního laserového kvazisisimultánního svařování plastového krytu automobilového zámku - díl ZVD Deckel ZV Gehäuse a EKT - M4. Ověřená technologie NTC-OTE-12-003. ZČU v Plzni, 2012.

[XL] Skála J., Kučera M., Martan J., Šroub J., Honner M.: Termovizí kontrolovaná technologie laserového kvazisisimultánního svařování plastového krytu automobilového zámku - díl ZVD Deckel ZV Gehäuse a EKT. Ověřená technologie NTC-OTE-12-007. ZČU v Plzni, 2012.

[XLI] Mikulecký J., Kučera M., Honner M. Prototyp pro ověření technologie výroby čipové trysky kombinované s laserovým vrtáním. NTC-PRT-13-003. ZČU v Plzni, 2013.

[XLII] Martan J., Kučera M., Šroub J., Honner M.: Technologie transmisního laserového kvazisisimultánního svařování plastového krytu automobilového zámku - díl ZVD Deckel ZV Gehäuse a EKT - M1. Ověřená technologie NTC-OTE-12-006. ZČU v Plzni, 2012.

[XLIII] Klepáček J., Tesař J., Honner M., Martan J., Kučera M., Lang V.: Prototyp svařovací přítlačné masky pro klíč s dálkovým ovládním bez spodního kontejneru. Prototyp NTC-PRT-12-008. ZČU v Plzni, 2012.

[XLIV] Kučera M., Honner M. Prototyp pro ověření technologie výroby trysky s laserovým zatavením vnitřních hran. NTC-PRT-13-004. ZČU v Plzni, 2013.

[XLV] Šroub J., Klepáček J., Lang V., Kohlschütter T., Kučera M.: Funkční vzorek ručního demonstrátoru laserového skenovacího systému. Funkční vzorek NTC-FVZ-12-013. ZČU v Plzni, 2012.

[XLVI] Skála, J., Kučera, M., Lang, V.: Funkční vzorek zařízení pro měření sklonu a rozptylu vodních paprsků ostřikovače, Funkční vzorek NTC-FVZ-13-006, ZČU v Plzni, 2013.

[XLVII] Kučera M., Honner M. Technologie laserového zatavení hran plastových výlisků. NTC-OTE-13-006. ZČU v Plzni, 2013.

[XLVIII] Kučera M., Martan J.: Prototyp svařence centrálního ovládní automobilového zámku - díl ZVD Deckel ZV Gehäuse a EKT - M1. Prototyp NTC-PRT-12-005. ZČU v Plzni, 2012.

[XLIX] Kučera M., Lang. V.: Technologie laserového odstranění kovové optické vrstvy z povrchu nerezových plechů. Ověřená technologie NTC-OTE-12-009. ZČU v Plzni, 2012.

[L] Martan J., Kučera M., Honner M. Technologie laserového svařování čerpadla s vertikálním dělením. Ověřená technologie NTC-OTE-13-005. ZČU v Plzni, 2013.

[LI] Kučera M., Martan J.: Prototyp svařence centrálního ovládání automobilového zámku - díl ZVD Deckel ZV Gehäuse a EKT - M2. Prototyp NTC-PRT-12-004. ZČU v Plzni, 2012.

[LII] Kučera M., Lang V., Honner M.: Víceúčelové zařízení pro vývoj technologií laserového čištění povrchů. Funkční vzorek NTC-FVZ-12-010. ZČU v Plzni, 2012.

[LIII] Kučera M., Šroub J.: Technologie laserového vrtání kalibračních vzorků. Ověřená technologie NTC-OTE-12-015. ZČU v Plzni, 2012.

[LIV] Kučera M., Honner M. Laserové kvazisimultánní svařování plastových čerpadel. Poloprovoz, NTC-PPR-15-001. ZČU v Plzni, 2015.

[LV] Honner M., Martan J., Kučera M., Klepáček J., Tesař J.: Prototyp laserového technologického systému pro svařování plastového krytu centrálního ovládání automobilového zámku pro díly ZVD Deckel ZV Gehäuse a EKT. Prototyp NTC-PRT-12-001. ZČU v Plzni, 2012.

[LVI] Kučera M., Honner M. Laserové vrtání plastových trysek. Poloprovoz NTC-PPR-15-002. ZČU v Plzni, 2015.

[LVII] Martan J., Kučera M., Šroub J., Honner M.: Technologie transmisního laserového kvazisimultánního svařování plastového krytu automobilového zámku - díl ZVD Deckel ZV Gehäuse a EKT - M3. Ověřená technologie NTC-OTE-12-004. ZČU v Plzni, 2012.



# Příloha 1

## Použité parametry pro zpracování vzorků

série 1

Pole č.	Es [J·mm <sup>-2</sup> ]	Délka pulzu [ns]	Rychlost [mm·s <sup>-1</sup> ]	Frekvence [kHz]	Výkon [W]	Ep [mJ]	Ppd [MW·cm <sup>-2</sup> ]	Ed [J·cm <sup>-2</sup> ]	ls [μm]	Překryv pulzů [%]	Překryv linií [%]	KO	Kondenzační komora	Solná mlha	Barva kondenzační komora	Barva solná mlha
1	3	30	400	150	28,9	0,193	134,40	4,03	24,1	96,6	69,1	0		120 h	změna	změna
2	3	30	400	200	28,9	0,145	100,80	3,02	24,1	97,4	69,1	0			změna	změna
3	3	30	800	150	28,9	0,193	134,40	4,03	12,0	93,2	84,6	0		120 h	změna	změna
4	3	30	800	200	28,9	0,145	100,80	3,02	12,0	94,9	84,6	1				
5	3	30	1600	150	28,9	0,193	134,40	4,03	6,0	86,3	92,3	0		120 h	změna	změna
6	3	30	1600	200	28,9	0,145	100,80	3,02	6,0	89,7	92,3	0		24 h		
7	3	30	400	250	28,9	0,116	80,64	2,42	24,1	97,9	69,1	0			změna	změna
8	3	30	400	400	28,9	0,072	50,40	1,51	24,1	98,7	69,1	0			změna	
9	3	30	800	250	28,9	0,116	80,64	2,42	12,0	95,9	84,6	1				
10	3	30	800	400	28,9	0,072	50,40	1,51	12,0	97,4	84,6	0			změna	změna
11	3	30	1600	250	28,9	0,116	80,64	2,42	6,0	91,8	92,3	0		24 h		změna
12	3	30	1600	400	28,9	0,072	50,40	1,51	6,0	94,9	92,3	0		24 h		změna
13	3	65	400	150	28,9	0,193	62,03	4,03	24,1	96,6	69,1	0			změna	změna
14	3	65	400	200	28,9	0,145	46,52	3,02	24,1	97,4	69,1	0			změna	změna
15	3	65	800	150	28,9	0,193	62,03	4,03	12,0	93,2	84,6	0				změna
16	3	65	800	200	28,9	0,145	46,52	3,02	12,0	94,9	84,6	0	14 dní			změna
17	3	65	1600	150	28,9	0,193	62,03	4,03	6,0	86,3	92,3	0	21 dní			změna
18	3	65	1600	200	28,9	0,145	46,52	3,02	6,0	89,7	92,3	0		24 h		změna
19	3	65	400	250	28,9	0,116	37,22	2,42	24,1	97,9	69,1	0			změna	změna
20	3	65	400	400	28,9	0,072	23,26	1,51	24,1	98,7	69,1	0	21 dní		změna	změna
21	3	65	800	250	28,9	0,116	37,22	2,42	12,0	95,9	84,6	1				
22	3	65	800	400	28,9	0,072	23,26	1,51	12,0	97,4	84,6	0	21 dní		změna	změna
23	3	65	1600	250	28,9	0,116	37,22	2,42	6,0	91,8	92,3	0		24 h		změna
24	3	65	1600	400	28,9	0,072	23,26	1,51	6,0	94,9	92,3	0				změna
25	3	160	400	150	28,9	0,193	25,20	4,03	24,1	96,6	69,1	0			změna	změna
26	3	160	400	200	28,9	0,145	18,90	3,02	24,1	97,4	69,1	0	14 dní		změna	změna
27	3	160	800	150	28,9	0,193	25,20	4,03	12,0	93,2	84,6	0				změna
28	3	160	800	200	28,9	0,145	18,90	3,02	12,0	94,9	84,6	0			změna	
29	3	160	1600	150	28,9	0,193	25,20	4,03	6,0	86,3	92,3	0				změna
30	3	160	1600	200	28,9	0,145	18,90	3,02	6,0	89,7	92,3	0				změna
31	3	160	400	250	28,9	0,116	15,12	2,42	24,1	97,9	69,1	0			změna	
32	3	160	400	400	28,9	0,072	9,45	1,51	24,1	98,7	69,1	0	14 dní		změna	změna
33	3	160	800	250	28,9	0,116	15,12	2,42	12,0	95,9	84,6	0			změna	změna
34	3	160	800	400	28,9	0,072	9,45	1,51	12,0	97,4	84,6	0			změna	změna
35	3	160	1600	250	28,9	0,116	15,12	2,42	6,0	91,8	92,3	1				
36	3	160	1600	400	28,9	0,072	9,45	1,51	6,0	94,9	92,3	0			změna	změna
37	1,5	30	400	150	28,9	0,193	134,40	4,03	48,2	96,6	38,2	0		120 h	změna	změna
38	1,5	30	400	200	28,9	0,145	100,80	3,02	48,2	97,4	38,2	0			změna	změna
39	1,5	30	800	150	28,9	0,193	134,40	4,03	24,1	93,2	69,1	0			změna	změna
40	1,5	30	800	200	28,9	0,145	100,80	3,02	24,1	94,9	69,1	0				změna
41	1,5	30	1600	150	28,9	0,193	134,40	4,03	12,0	86,3	84,6	0	7 dní	120 h	změna	změna
42	1,5	30	1600	200	28,9	0,145	100,80	3,02	12,0	89,7	84,6	0			změna	
43	1,5	30	400	250	28,9	0,116	80,64	2,42	48,2	97,9	38,2	0			změna	změna
44	1,5	30	400	400	28,9	0,072	50,40	1,51	48,2	98,7	38,2	0			změna	změna
45	1,5	30	800	250	28,9	0,116	80,64	2,42	24,1	95,9	69,1	0		120 h		změna
46	1,5	30	800	400	28,9	0,072	50,40	1,51	24,1	97,4	69,1	1				
47	1,5	30	1600	250	28,9	0,116	80,64	2,42	12,0	91,8	84,6	0			změna	
48	1,5	30	1600	400	28,9	0,072	50,40	1,51	12,0	94,9	84,6	0			změna	
49	1,5	65	400	150	28,9	0,193	62,03	4,03	48,2	96,6	38,2	0			změna	změna
50	1,5	65	400	200	28,9	0,145	46,52	3,02	48,2	97,4	38,2	0	21 dní		změna	změna
51	1,5	65	800	150	28,9	0,193	62,03	4,03	24,1	93,2	69,1	0			změna	změna
52	1,5	65	800	200	28,9	0,145	46,52	3,02	24,1	94,9	69,1	0				změna
53	1,5	65	1600	150	28,9	0,193	62,03	4,03	12,0	86,3	84,6	0			změna	změna
54	1,5	65	1600	200	28,9	0,145	46,52	3,02	12,0	89,7	84,6	0		120 h		
55	1,5	65	400	250	28,9	0,116	37,22	2,42	48,2	97,9	38,2	0	21 dní		změna	změna
56	1,5	65	400	400	28,9	0,072	23,26	1,51	48,2	98,7	38,2	1				
57	1,5	65	800	250	28,9	0,116	37,22	2,42	24,1	95,9	69,1	0			změna	změna
58	1,5	65	800	400	28,9	0,072	23,26	1,51	24,1	97,4	69,1	0			změna	změna
59	1,5	65	1600	250	28,9	0,116	37,22	2,42	12,0	91,8	84,6	0			změna	
60	1,5	65	1600	400	28,9	0,072	23,26	1,51	12,0	94,9	84,6	1				
61	1,5	160	400	150	28,9	0,193	25,20	4,03	48,2	96,6	38,2	0			změna	změna
62	1,5	160	400	200	28,9	0,145	18,90	3,02	48,2	97,4	38,2	0	7 dní		změna	změna
63	1,5	160	800	150	28,9	0,193	25,20	4,03	24,1	93,2	69,1	0			změna	
64	1,5	160	800	200	28,9	0,145	18,90	3,02	24,1	94,9	69,1	1				
65	1,5	160	1600	150	28,9	0,193	25,20	4,03	12,0	86,3	84,6	1				
66	1,5	160	1600	200	28,9	0,145	18,90	3,02	12,0	89,7	84,6	1				
67	1,5	160	400	250	28,9	0,116	15,12	2,42	48,2	97,9	38,2	0	7 dní		změna	změna
68	1,5	160	400	400	28,9	0,072	9,45	1,51	48,2	98,7	38,2	0			změna	změna
69	1,5	160	800	250	28,9	0,116	15,12	2,42	24,1	95,9	69,1	1				
70	1,5	160	800	400	28,9	0,072	9,45	1,51	24,1	97,4	69,1	1				
71	1,5	160	1600	250	28,9	0,116	15,12	2,42	12,0	91,8	84,6	0			změna	
72	1,5	160	1600	400	28,9	0,072	9,45	1,51	12,0	94,9	84,6	0	7 dní		změna	

série 2

Pole č.	$E_s$ [J·mm <sup>-2</sup> ]	Délka pulzu [ns]	Rychlost [mm·s <sup>-1</sup> ]	Frekvence [kHz]	Výkon [W]	$E_p$ [mJ]	$P_{pd}$ [MW·cm <sup>-2</sup> ]	$E_d$ [J·cm <sup>-2</sup> ]	$l_s$ [μm]	Překryv pulzů [%]	Překryv linií [%]	KO
K1	4	250	1600	30	30,75	1,025	8,49	2,1	4,8	78,5	98,1	0
K2	1,54	250	400	30	30,75	1,025	8,49	2,1	49,9	94,6	79,9	0
K3	4	60	1600	75	30,75	0,410	14,15	0,8	4,8	91,4	98,1	0
K4	4	30	1600	150	30,75	0,205	14,15	0,4	4,8	95,7	98,1	0
K5	4	250	800	30	30,75	1,025	8,49	2,1	9,6	89,2	96,1	0
K6	4	170	800	50	30,75	0,615	7,49	1,3	9,6	93,5	96,1	0
K7	3	60	800	75	30,75	0,410	14,15	0,8	12,8	95,7	94,8	0
K8	3,08	170	200	41	30,75	0,750	9,13	1,6	49,9	98,0	79,9	0

## série 3

Pole č.	Es [J·mm <sup>-2</sup> ]	Délka pulzu [ns]	Rychlost [mm·s <sup>-1</sup> ]	Frekvence [kHz]	Výkon [W]	Ep [mJ]	Ppd [MW·cm <sup>-2</sup> ]	Ed [J·cm <sup>-2</sup> ]	ls [μm]	Překryv pulzů [%]	Překryv linií [%]	KO
1	0,5	170	800	150	29,36	0,196	6,35	1,08	73,4	96,5	51,7	0
2	0,5	30	800	150	29,36	0,196	35,96	1,08	73,4	96,5	51,7	0
3	0,5	9	800	150	17,62	0,117	71,93	0,65	44,1	96,5	71,0	0
4	0,5	170	800	250	29,36	0,117	3,81	0,65	73,4	97,9	51,7	1
5	0,5	30	800	250	29,36	0,117	21,57	0,65	73,4	97,9	51,7	0
6	0,5	9	800	250	29,36	0,117	71,91	0,65	73,4	97,9	51,7	0
7	0,5	170	800	400	29,36	0,073	2,38	0,40	73,4	98,7	51,7	1
8	0,5	30	800	400	29,36	0,073	13,48	0,40	73,4	98,7	51,7	0
9	0,5	9	800	400	29,36	0,073	44,94	0,40	73,4	98,7	51,7	0
10	1	170	800	150	29,36	0,196	6,35	1,08	36,7	96,5	75,9	0
11	1	30	800	150	29,36	0,196	35,96	1,08	36,7	96,5	75,9	0
12	1	9	800	150	17,62	0,117	71,93	0,65	22,0	96,5	85,5	0
13	1	170	800	250	29,36	0,117	3,81	0,65	36,7	97,9	75,9	1
14	1	30	800	250	29,36	0,117	21,57	0,65	36,7	97,9	75,9	0
15	1	9	800	250	29,36	0,117	71,91	0,65	36,7	97,9	75,9	0
16	1	170	800	400	29,36	0,073	2,38	0,40	36,7	98,7	75,9	1
17	1	30	800	400	29,36	0,073	13,48	0,40	36,7	98,7	75,9	0
18	1	9	800	400	29,36	0,073	44,94	0,40	36,7	98,7	75,9	0
19	1,5	170	800	150	29,36	0,196	6,35	1,08	24,5	96,5	83,9	0
20	1,5	30	800	150	29,36	0,196	35,96	1,08	24,5	96,5	83,9	0
21	1,5	9	800	150	17,62	0,117	71,93	0,65	14,7	96,5	90,3	0
22	1,5	170	800	250	29,36	0,117	3,81	0,65	24,5	97,9	83,9	1
23	1,5	30	800	250	29,36	0,117	21,57	0,65	24,5	97,9	83,9	0
24	1,5	9	800	250	29,36	0,117	71,91	0,65	24,5	97,9	83,9	0
25	1,5	170	800	400	29,36	0,073	2,38	0,40	24,5	98,7	83,9	1
26	1,5	30	800	400	29,36	0,073	13,48	0,40	24,5	98,7	83,9	0
27	1,5	9	800	400	29,36	0,073	44,94	0,40	24,5	98,7	83,9	0
28	2	170	800	150	29,36	0,196	6,35	1,08	18,4	96,5	87,9	0
29	2	30	800	150	29,36	0,196	35,96	1,08	18,4	96,5	87,9	0
30	2	9	800	150	17,62	0,117	71,93	0,65	11,0	96,5	92,8	0
31	2	170	800	250	29,36	0,117	3,81	0,65	18,4	97,9	87,9	1
32	2	30	800	250	29,36	0,117	21,57	0,65	18,4	97,9	87,9	0
33	2	9	800	250	29,36	0,117	71,91	0,65	18,4	97,9	87,9	0
34	2	170	800	400	29,36	0,073	2,38	0,40	18,4	98,7	87,9	1
35	2	30	800	400	29,36	0,073	13,48	0,40	18,4	98,7	87,9	0
36	2	9	800	400	29,36	0,073	44,94	0,40	18,4	98,7	87,9	0
37	2,5	170	800	150	29,36	0,196	6,35	1,08	14,7	96,5	90,3	0
38	2,5	30	800	150	29,36	0,196	35,96	1,08	14,7	96,5	90,3	0
39	2,5	9	800	150	17,62	0,117	71,93	0,65	8,8	96,5	94,2	0
40	2,5	170	800	250	29,36	0,117	3,81	0,65	14,7	97,9	90,3	1
41	2,5	30	800	250	29,36	0,117	21,57	0,65	14,7	97,9	90,3	0
42	2,5	9	800	250	29,36	0,117	71,91	0,65	14,7	97,9	90,3	0
43	2,5	170	800	400	29,36	0,073	2,38	0,40	14,7	98,7	90,3	1
44	2,5	30	800	400	29,36	0,073	13,48	0,40	14,7	98,7	90,3	0
45	2,5	9	800	400	29,36	0,073	44,94	0,40	14,7	98,7	90,3	0
46	3	170	800	150	29,36	0,196	6,35	1,08	12,2	96,5	92,0	0
47	3	30	800	150	29,36	0,196	35,96	1,08	12,2	96,5	92,0	0
48	3	9	800	150	17,62	0,117	71,93	0,65	7,3	96,5	95,2	0
49	3	170	800	250	29,36	0,117	3,81	0,65	12,2	97,9	92,0	1
50	3	30	800	250	29,36	0,117	21,57	0,65	12,2	97,9	92,0	0
51	3	9	800	250	29,36	0,117	71,91	0,65	12,2	97,9	92,0	0
52	3	170	800	400	29,36	0,073	2,38	0,40	12,2	98,7	92,0	1
53	3	30	800	400	29,36	0,073	13,48	0,40	12,2	98,7	92,0	0
54	3	9	800	400	29,36	0,073	44,94	0,40	12,2	98,7	92,0	0

## série 4

Pole č.	Es [J·mm <sup>-2</sup> ]	Délka pulzu [ns]	Rychlost [mm·s <sup>-1</sup> ]	Frekvence [kHz]	Výkon [W]	Ep [mJ]	Ppd [MW·cm <sup>-2</sup> ]	Ed [J·cm <sup>-2</sup> ]	ls [μm]	Překryv pulzů [%]	Překryv linií [%]	KO
1	0,2	160	800	200	17,9	0,090	16,86	2,70	111,9	93,8	0,0	1
2	0,4	160	800	200	17,9	0,090	16,86	2,70	55,9	93,8	13,9	0
3	0,6	160	800	200	17,9	0,090	16,86	2,70	37,3	93,8	42,6	1
4	0,8	160	800	200	17,9	0,090	16,86	2,70	28,0	93,8	57,0	1
5	1,0	160	800	200	17,9	0,090	16,86	2,70	22,4	93,8	65,6	1
6	1,2	160	800	200	17,9	0,090	16,86	2,70	18,6	93,8	71,3	0
7	1,4	160	800	200	17,9	0,090	16,86	2,70	16,0	93,8	75,4	1
8	1,6	160	800	200	17,9	0,090	16,86	2,70	14,0	93,8	78,5	1
9	1,8	160	800	200	17,9	0,090	16,86	2,70	12,4	93,8	80,9	1
10	2,0	160	800	200	17,9	0,090	16,86	2,70	11,2	93,8	82,8	0
11	2,2	160	800	200	17,9	0,090	16,86	2,70	10,2	93,8	84,4	1
12	2,4	160	800	200	17,9	0,090	16,86	2,70	9,3	93,8	85,7	1
13	2,6	160	800	200	17,9	0,090	16,86	2,70	8,6	93,8	86,8	1
14	2,8	160	800	200	17,9	0,090	16,86	2,70	8,0	93,8	87,7	0
15	3,0	160	800	200	17,9	0,090	16,86	2,70	7,5	93,8	88,5	0
16	0,2	160	800	400	17,9	0,045	8,43	1,35	111,9	96,9	0,0	0
17	0,4	160	800	400	17,9	0,045	8,43	1,35	55,9	96,9	13,9	0
18	0,6	160	800	400	17,9	0,045	8,43	1,35	37,3	96,9	42,6	0
19	0,8	160	800	400	17,9	0,045	8,43	1,35	28,0	96,9	57,0	1
20	1,0	160	800	400	17,9	0,045	8,43	1,35	22,4	96,9	65,6	1
21	1,2	160	800	400	17,9	0,045	8,43	1,35	18,6	96,9	71,3	1
22	1,4	160	800	400	17,9	0,045	8,43	1,35	16,0	96,9	75,4	0
23	1,6	160	800	400	17,9	0,045	8,43	1,35	14,0	96,9	78,5	1
24	1,8	160	800	400	17,9	0,045	8,43	1,35	12,4	96,9	80,9	1
25	2,0	160	800	400	17,9	0,045	8,43	1,35	11,2	96,9	82,8	1
26	2,2	160	800	400	17,9	0,045	8,43	1,35	10,2	96,9	84,4	0
27	2,4	160	800	400	17,9	0,045	8,43	1,35	9,3	96,9	85,7	1
28	2,6	160	800	400	17,9	0,045	8,43	1,35	8,6	96,9	86,8	1
29	2,8	160	800	400	17,9	0,045	8,43	1,35	8,0	96,9	87,7	1
30	3,0	160	800	400	17,9	0,045	8,43	1,35	7,5	96,9	88,5	0



vyhovující

vzorky s nejvýraznějším napadením – kombinace důlků + trhlin, popř. důlků

vzorky vykazující velmi mírné napadení bodovou korozí (1 až 2 důlky)

vzorky vykazující vznik důlků, ale bez iniciace trhlín.

## série 5

Pole č.	Es [J·mm <sup>-2</sup> ]	Délka pulzu [ns]	Rychlost [mm·s <sup>-1</sup> ]	Frekvence [kHz]	Výkon [W]	Ep [mJ]	Ppd [MW·cm <sup>-2</sup> ]	Ed [J·cm <sup>-2</sup> ]	ls [μm]	Překryv pulzů [%]	Překryv linií [%]	KO
1	1,4	200	800	200	17,2	0,086	13,10	2,59	15,4	93,8	76,4	1
2	1,4	200	1600	200	17,2	0,086	13,10	2,59	7,7	87,7	88,2	1
3	1,4	200	800	400	17,2	0,043	6,59	1,30	15,4	96,9	76,4	1
4	1,4	200	1600	400	17,2	0,043	6,59	1,30	7,7	93,8	88,2	1
5	1,4	160	800	200	17,2	0,086	16,20	2,59	15,4	93,8	76,4	1
6	1,4	160	1600	200	17,2	0,086	16,20	2,59	7,7	87,7	88,2	1
7	1,4	160	800	400	17,2	0,043	8,10	1,30	15,4	96,9	76,4	1
8	1,4	160	1600	400	17,2	0,043	8,10	1,30	7,7	93,8	88,2	1
9	3,0	15	400	150	10,5	0,070	230,37	3,46	14,3	95,9	77,9	0
10	3,0	15	800	150	10,5	0,070	230,37	3,46	7,2	91,8	89,0	0
11	3,0	15	400	250	17,2	0,069	138,46	2,07	14,3	97,5	77,9	0
12	3	15	800	250	17,2	0,069	138,46	2,07	7,17	95,1	89,0	0
13	3,0	9	400	150	4,65	0,031	103,80	0,93	3,9	95,9	94,0	0
14	3,0	9	800	150	4,65	0,031	103,80	0,93	1,9	91,8	97,0	0
15	3,0	9	400	250	9,2	0,037	123,22	1,11	7,7	97,5	88,2	0
16	3,0	9	800	250	9,2	0,037	123,22	1,11	3,8	95,1	94,1	0

KO - korozní odolnost, 1 = vyhovující, 0 = nevhovující