

VYSOKÁ ŠKOLA STROJNÍ A TEXTILNÍ V LIBERCI

OBOR 23 - 07 - 8

strojírenská technologie

zaměření

strojírenská metalurgie

Katedra materiálů a strojírenské metalurgie

PŘÍPRAVA A VLASTNOSTI ANTIREFLEXNÍCH POVLAKŮ

PRO LASEROVÉ TEPELNÉ ZPRACOVÁNÍ MATERIÁLU

KMM - 355

Jolana TVRDÍKOVÁ

Vedoucí diplomové práce: ing. Vladimír Nosek
VŠST Liberec

Rozsah práce a příloh:

Počet stran: 49
Počet tabulek: 16
Počet obrázků: 6
Počet příloh: -
Počet výkresů: -

UNIVERZITNÍ KNIHOVNA
TECHNICKÉ UNIVERZITY V LIBERCI



3146076743

16. 8. 1990

strojn^í a textiln^í
Vysoká škola: v Liberci
materiálu a strojírenské
Katedra: metalurgie

Fakulta: strojn^í
Školní rok: 1989/90

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

pro Jolana TVRDÍKOVÁ
obor strojírenská technologie

Vedoucí katedry Vám ve smyslu nařízení vlády ČSSR č. 90/1980 Sb., o státních závěrečných zkouškách a státních rigorózních zkouškách, určuje tuto diplomovou práci:

Název tématu: Příprava a vlastnosti antireflexních povlaků pro
laserové tepelné zpracování materiálů

Zásady pro vypracování:

1. Seznamte se s problematikou zvyšování absorpce laserového záření aplikací antireflexních povlaků.
2. Vypracujte přehled o používaných antireflexních povlacích.
3. Vytipujte vlastnosti povlaků ovlivňující výsledky laserového tepelného zpracování a navrhnete metodiky jejich zkoumání.
4. Vyberte perspektivní typy povlaků, odzkoušejte jejich přípravu včetně možnosti regulace jejich parametrů a vyšetřete /podle možností prakticky či teoreticky/ jejich vlastnosti.
5. Výsledky experimentů vyhodnoťte.

1989/90
VYSOKÁ ŠKOLA STROJNÍ A TEXTILNÍ
Ústřední knihovna
LIBEREC 1, STUDENTSKÁ 8
PSČ 461 17

Rozsah grafických prací:

Rozsah průvodní zprávy: 40 - 50 stránek

Seznam odborné literatury:

- /1/ HEGER, P.: Diplomová práce. VŠST Liberec, 1986.
- /2/ FAISTAUER, P.: Diplomová práce. VŠST Liberec, 1987.
- /3/ NOVÁKOVÁ, I. a kol.: Vliv antireflexních povlaků při ozáření kovových povrchů 2,5 kW CO₂ laserem. In: Sborník přednášek z VIII. celostátního semináře z cyklu "Experimentální metody ve fyzikální metalurgii", Liberec, 1987.
- /4/ Další, zejména články v časopisech, podle dispozic vedoucího diplomové práce.

Vedoucí diplomové práce: Ing. Vladimír Nosek

Datum zadání diplomové práce: 11.9.1989

Termín odevzdání diplomové práce: 17. srpna 1990



Zdeněk Holubec
Doc. Ing. Zdeněk Holubec, CSc

Vedoucí katedry

Vladimír Prášil
Prof. Ing. Vladimír Prášil, DrSc

Běkan

V Liberci dne 5.9. 1989

M í s t o p ř í s e ž n ě p r o h l á š e n í :

„Místopřísežně prohlašuji, že jsem diplomovou práci
vypracovala samostatně s použitím uvedené literatury.“

V Liberci, dne 16. 8. 1990

Jolana Trdičová
.....
vlastnoruční podpis

OBSAH

1. Úvod	
2. Rešeršní část	
2.1 Použití laseru v oblasti tepelného zpracování materiálu	6
2.2 Absorpce při TZ laserem	
2.2.1 Primární absorpce elektromagnetického vlnění elektronovým podsystemem kovu	8
2.2.2 Mechanizmy relaxace absorbované energie	8
2.2.3 Absorpce laserového paprsku kovy	9
2.2.4 Absorpce laserového záření polovodiči a dielektriky	14
2.2.5 Rozklad záření dopadajícího na materiál	16
2.3 Možnosti ovlivnění absorpce	
2.3.1 Základní způsoby ovlivňování absorpce	18
2.3.2 Antireflexní povlaky	19
2.3.3 Vliv tloušťky antireflexních povlaků na absorpci laserového záření	21
2.3.4 Vliv výkonu laseru na účinnost povlaků	22
2.3.5 Vliv rychlosti zpracování na účinnost povlaků	23
2.3.6 Používané antireflexní povlaky	24
2.3.7 Antireflexní povlaky provedené fosfátováním	27
2.3.8 Antireflexní povlaky provedené nanášením barvy	29
2.3.9 Přehled metod měření tlouštěk povlaků	30
2.3.9.1 Vážková metoda	31
2.3.9.2 Metoda založená na měření magnetického toku	31

2.3.9.3 Metalografická metoda	32
3. Praktická část	
3.1 Příprava vzorků	33
3.2 Provedené povrchové úpravy	33
3.3 Technologický postup při fosfátování	33
3.4 Technologický postup při nanášení barvy	34
3.5 Prováděná měření	34
3.6 Měření tloušťek povlaků vážkovou metodou	34
3.7 Postup při použití magnetické metody	39
3.8 Postup při použití metalografické metody	43
3.9 Diskuse výsledků	44
4. Závěr	46
5. Seznam použité literatury	48

1. ÚVOD

Naše národní hospodářství je vzhledem k poměrně malé surovinové základně nuceno hledat nové zdroje využití surovin. Výzkum je nutno orientovat na dosažení vědeckých poznatků v oblasti využívání nových zdrojů, vysoce produktivních technologií, využití kvalitativně nových výrobních postupů a v neposlední řadě je nutno výzkum zaměřit na problematiku zdraví člověka a péče o životní prostředí.

Jedna z nejmodernějších technologií, která se ve všech vyspělých průmyslových zemích rychle prosadila do praxe je laserová technologie. Laser poskytuje velké možnosti nejen v oblasti tepelného zpracování materiálů, ale i v obrábění. Laserem se dají obrábět i materiály velmi těžko obrobitelné konvenčním způsobem. Jedním z problémů při použití laseru k tepelnému zpracování je velká ztráta jeho energie na povrchu materiálu.

V této práci bylo zkoumáno několik známých antireflexních povlaků, odzkoušena jejich příprava a odměřeny některé vlastnosti, které mají vliv na intenzitu prošlého záření a tím na ztráty energie laseru. Kromě toho znalost množství pohlcené energie je nezbytná pro matematicko-fyzikální modelování laserového ohřevu.

2. REŠERŠNÍ ČÁST

2.1 Použití laseru v oblasti tepelného zpracování materiálu

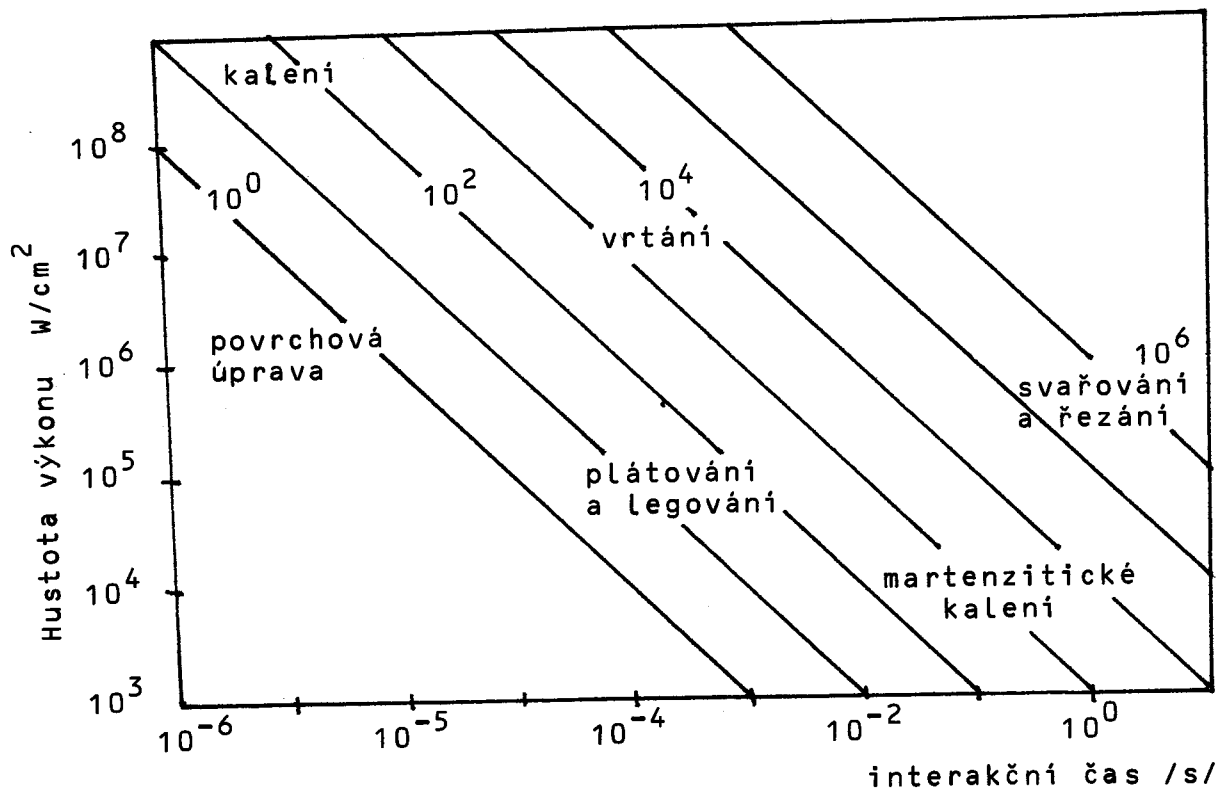
Laserové tepelné zpracování /dále jen TZ/ je jednou z nejprogresivnějších strojírenských technologií. Tento způsob TZ materiálů přináší celou řadu výhod a lze jím docílit výsledků, které jsou pro konvenční způsoby tepelných úprav zcela nedostupné.

Výhody laseru ve strojírenské technologii:

- laserový paprsek je univerzální nástroj pro mnoho technologií
- laserový paprsek je nehmotný a při jeho aplikaci se nevytváří tlak na obráběný předmět, proto může být použit při obrábění jemných nebo křehkých materiálů, které by se při jiných technologiích mohly deformovat nebo porušit
- zpracování laserem je bezkontaktní, nevyvolává tření, nevyžaduje chlazení a neznečišťuje prostředí ani okolí
- laserová technologie vytváří jen nepatrnou tepelně ovlivněnou zónu a tepelné deformace jsou zanedbatelné
- laserový paprsek nemá setrvačnost a může být manipulován pomocí zrcadel, tímto způsobem může být směřován do relativně nepřístupných míst
- laserový paprsek může být snadno nasměřován z jednoho technologického pracoviště na druhé
- laserový paprsek se neotupuje, takže jakost povrchu obrobenej součástky se nemění a nástroj není nutné seřizovat nebo vyměňovat

Nevýhodou laseru je především jeho velká pořizovací cena, složitost laserové techniky a technologie, vyžadující vysokou kvalifikaci obsluhy.

Operační parametry pro vybrané laserové technologie
 ukazuje obrázek č. 1



obr. 1 Operační parametry pro laserové technologie

2.2 Absorpce při TZ laserem

2.2.1 Primární absorpce elektromagnetického vlnění elektronovým podsystémem kovu

V optické a blízké infračervené oblasti absorbuje elektronový systém kovu energii elektromagnetického vlnění dvěma způsoby [1]:

- a/ elektrické pole dopadající vlny rozkmitá nucenými kmity vodivostní elektrony v kovu a v povrchové vrstvě vzniká střídavý proud. Část energie se interakcí mezi elektrony a mřížkou předává mřížce, kde se termalizuje. Procento absorbované energie je relativně malé. V oblasti vlnové délky CO_2 laseru /10,6 μm / při teplotě 20°C a kolmém dopadu záření se koeficienty absorpce čistých leštěných kovových povrchů pohybují v rozmezí 0,01-0,04. Koeficient absorpce zde roste s teplotou, neboť roste měrný odpor. Například čisté železo má při teplotě 1500°C koeficient absorpce již zhruba 0,1. Také drsnost povrchu a mřížkové poruchy v povrchové vrstvě zvyšují koeficient absorpce až o řád. Speciálně nanesená vrstva polovodiče nebo dielektrika má podobný efekt.
- b/ V optické oblasti se u polovodičů i kovů uplatňuje převážně rezonanční kvantová absorpce fotonu při přechodu elektronů do energeticky vyššího neobsazeného stavu.

2.2.2 Mechanismy relaxace absorbované energie

Nejprve dochází k rychlé termalizaci energie uvnitř dané zóny elektronových stavů při vzájemné interakci elektronů. Rozdělení energie mezi excitovanými elektrony se tím přiblíží rovnovážnému. Excitovaný elektronový systém se po relaxaci dostane do stavu horké plasmy řádově 10^4K , mřížka

však zůstává zatím chladná. Vzájemnou interakci elektronů a mřížky se pak energie předává mřížce, převážně ve formě excitace podélných optických fononů. Absorbovaná energie se dále termalizuje uvnitř fononového systému. Vyložené schéma kaskády relaxací energie tvoří podstatu tzv. tepelného modelu relaxace.

2.2.3 Absorpce laserového paprsku kovy

Pro neprůzračné tuhé těleso platí, že část dopadajícího monochromatického záření tělesem pohlcená se rovná

$$A = E = 1 - R \quad /1/$$

kde A ... pohltivost

E ... emisivita

R ... odrazivost při normálovém dopadu záření

Hodnoty R a E je možno vyčíslit v daném okamžiku měření stálých optických veličin nebo komplexního indexu lomu. Kovy totiž na rozdíl od průzračného dielektrika mají komplexní index lomu. Je to spjato s tím, že v kovu zaniká světelná vlna, což je podmíněno intenzivním zářením vln odrážených elektrony. Na Jouleovo teplo se přemění poměrně malá část energie pole. O tom svědčí intenzita odražené vlny, nehledě na to, že kovy v tlustých vrstvách jsou nepropustné pro světelné vlny.

Při komplexním indexu lomu $m = n - ik$ je odrazivost při normálovém dopadu záření rovna

$$R = \frac{[n - 1]^2 + k^2}{[n + 1]^2 + k^2} \quad /2/$$

kde n ... index lomu

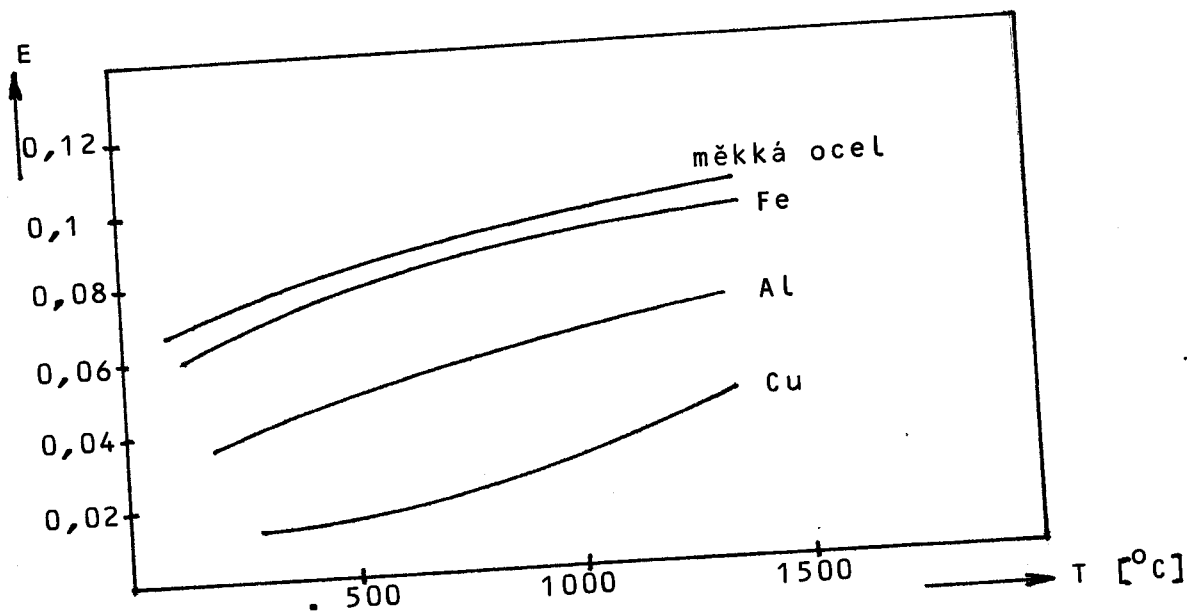
k ... koeficient absorpce

a emisivita je rovna

$$E = 4n \sqrt{\frac{1}{n^2 + k^2} + k^2}$$

131

Pro kovy jsou obyčejně n a k funkcemi délky vlny a teploty. Závislost E na teplotě pro některé kovy při $\lambda = 10,6 \mu\text{m}$ jsou uvedeny na obr.2.



obr.2 Závislost E na teplotě pro některé kovy při $\lambda = 10,6 \mu\text{m}$ [11]

V intervalu délek vlny $0,4 > \lambda > 1,0 \mu\text{m}$ n a k relativně slabě závisí na λ a E je v tomto intervalu veliká. Při velkých λ se n a k rychle zvyšují a E klesá na nevelkou část své hodnoty [11].

Tak jako $E \sim r^{1/2}$, kde r je elektrický odpor, vzrůstající s teplotou, E / λ se také zvyšuje s teplotou v IČ oblasti

Emisivita kovů při některých vlnových délkách u dvou druhů laserů je uvedena v tabulce č.1

Tab.č. 1 Emisivita kovů při některých vlnových délkách [11]

20° C		
Druh kovu	Nd-YAG /1000 nm/	CO ₂ /10 m/
AL	0,08	0,019
W	0,41	0,026
Fe	-	0,035
Au	-	0,017
Cu	0,10	0,015
Pb	0,16	0,045
Ti	0,42	0,080
Zn	0,16	0,027
Ni	0,26	0,030

Součinitel odrazivosti závisí jak na veličinách charakteristických pro záření, tj. vlnová délka λ , frekvence záření ω , intenzita dopadajícího záření I_0 , doba působení impulsu t , polarizace záření p , tak na charakteristikách materiálu, jako je měrná elektrická vodivost σ , index lomu n , dielektrická konstanta ϵ , geometrie uspořádání popsaná úhlem dopadu α a drsnost povrchu d . Je tedy komplexní funkcí všech uvedených veličin, takže

$$R = R / I_0, t, p, n, d, \lambda, \omega, \sigma, \epsilon, \alpha / \quad /4/$$

Při dopadu světelného záření také platí zákon zachování energie

$$R + A + T = 1 \quad /5/$$

kde R ... odražené záření

A ... absorbované záření

T ... prošlé záření

Protože pro kovy je hodnota T zanedbatelná, můžeme vztah /5/ napsat jako /1/ resp. $R = 1 - A$
 V dlouhovlnné oblasti spektra platí

$$n = k \sim \sqrt{\frac{\sigma}{2\varepsilon\omega}} \quad /6/$$

Potom pro koeficient odrazivosti R platí

$$R = 1 - \frac{2}{n} + \frac{1}{n^2} \dots \quad /7/$$

Na základě vztahů /1/ a /7/ dostaneme rovnici

$$R = 1 - 2 \cdot \sqrt{2 \frac{\varepsilon\omega}{\sigma}} \quad /8/$$

což je vztah pro absorpci podle Hagen-Rubense.

Pro CO_2 laser o $\lambda = 10,6 \mu\text{m}$ a $\omega = 1,78 \cdot 10^{14} \text{s}^{-1}$
 dostaneme pro leštěný povrch absorpci

$$A = 112,2 \cdot \sqrt{\frac{1}{\sigma}} \quad /9/$$

Z uvedeného plyne, že kovy mají dva charakteristické ukazatele, na nichž závisí odrazivost a sice index lomu a koeficient absorpce k .

Celkovou energetickou bilanci interakce laserového záření s materiálem lze popsat rovnicí tvaru

$$(1 - R) \cdot P = m \left[\overline{c_{p(s)}} \cdot (T_T - T_0) + \overline{c_{p(l)}} \cdot (T_V - T_m) + L_m + L_V \right] + E_R + E_Z \quad /10/$$

V tomto vztahu je

P ... výkon laseru

t ... doba, po kterou působí laserové záření na materiál

R ... součinitel odrazivosti, představující tu část energie nebo výkonu, která se od povrchu materiálu odrazí

m ... hmotnost materiálu

c_p ... měrná tepelná kapacita materiálu v tuhém resp. v kapalném stavu

L_m ... latentní teplo tání

L_v ... latentní teplo vypařování

$T_m = T_{tá}$ a $T_v = T_{vyp}$

E_R, E_Z ... veličiny, které představují reakční energii, vyvolanou v okolí materiálu nebo v něm chemickou reakcí

E_Z ... ztrátová energie, která se rozptýlí

Ze vztahu /10/ je vidět, že pro $R = 1$ se veškerá energie od povrchu odráží a působení laserového záření na materiál je neúčinné.

Protože kovové materiály mají zvláště vysokou odrazivost laserového záření, je třeba se odrazivostí kovových povrchů zabývat a povrchy kovových materiálů modifikovat tak, aby odrazivost kvantifikovaná součinitelem odrazivosti byla co nejnižší a v limitě aby $R = 0$.

[11]

2.2.4 Absorpce laserového záření polovodiči a dielektriky

Pohlčení paprsku dielektriky silně závisí na délce vlny. V IČ oblasti se pohltivost stanovuje kmitavými stavami krystalické mřížky a u organických sloučenin mezimolekulárními kmity. V této oblasti jsou typické hodnoty koeficientu pohlcení $\alpha \sim 10^2$ až 10^4 cm^{-1} . Koeficient může být vztažen k propustnosti vrstvy silné z vztahem

$$\frac{I}{I_0} \cdot 100 = \text{propustnost \%} = 100 \cdot e^{-\alpha z} \quad /11/$$

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\alpha z} \quad /11a/$$

kde I_0 ... intenzita dopadajícího záření

I ... intenzita prošlého záření

Užitečnou mírou tloušťky, na které dojde ke značnému oslabení dopadajícího paprsku je $L = 1/\alpha$, kde L je délka zeslabení. Pro silné pohltitele, $\alpha = 10^6 \text{ cm}^{-1}$ a $L = 10^{-6} \text{ cm}$, pro slabé pohltitele $\alpha = 10 \text{ cm}^{-1}$ a $L = 10^{-1} \text{ cm}$. Vztah mezi α a indexem lomu má tvar

$$= 4 \quad /12/$$

kde k je imaginární část komplexního indexu lomu $m = n - ik$ a λ je délka vlny dopadajícího záření. Ve viditelné oblasti pro formálně průzračné materiály je obyčejně $k \sim 10^{-5}$ a $\alpha \sim 10 \text{ cm}^{-1}$. Na rozdíl od kovů, ve kterých pohlcení záření probíhá na povrchu ve skin-vrstvě, pohlcení v dielektriku a množství polovodičů probíhá v délce zeslabení L , která může být silnější než skin-vrstva.

V IČ oblasti $L \geq 10^{-4}$ cm a v mnohých případech může být ohřev objemový. Často se to vztahuje k ohřevu tenkých plechů, kde L může převyšovat tloušťku plechu.

Termofyzikální podmínky

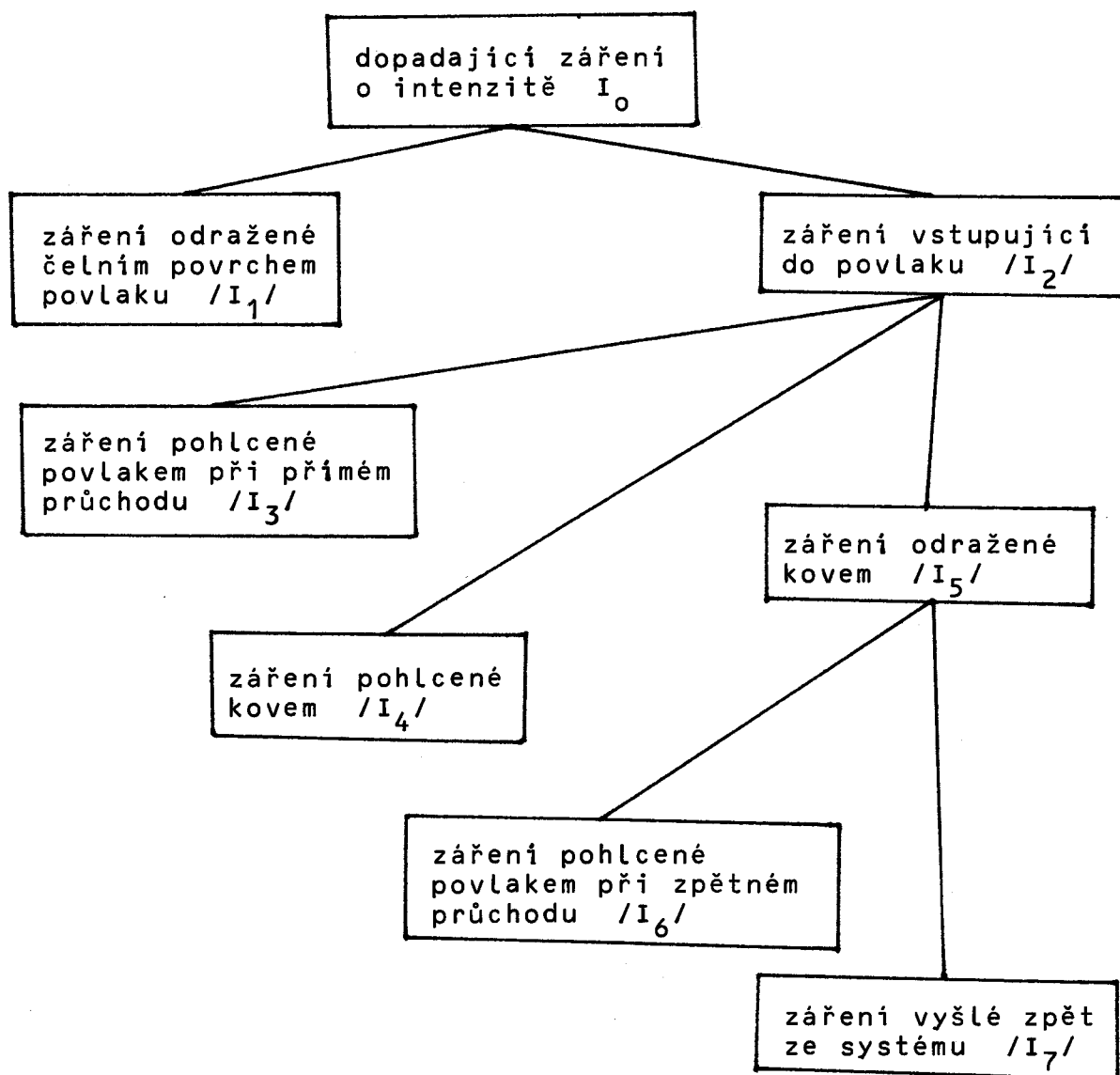
Pohlčení laserového paprsku pevným tělesem je ekvivalentní vzniku tepla uvnitř nebo na povrchu pevného tělesa. Reakci materiálu na působení tohoto zdroje možno najít vyřešením trojrozměrné rovnice tepelné vodivosti.

$$\rho c \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(k \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(k \frac{\partial T}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(k \frac{\partial T}{\partial z} \right) + A(x, y, z, t) \quad /13/$$

Jestliže řešení rovnice $T(x, y, z, t)$ je určeno funkcí rozdělení zdrojů $A(x, y, z, t)$ a hraničními podmínkami podle konkrétní úlohy, amplituda řešení je dána hodnotami termofyzikálních konstant c a k , kde k je koeficient tepelné vodivosti $[W/cmK]$ a c je měrná tepelná kapacita $[J/gK]$.

2.2.5 Rozklad záření dopadajícího na materiál

Záření dopadající na materiál se rozkládá na několik částí, jak je znázorněno na obr. č. 3.



obr. 3 Rozklad záření dopadajícího na materiál [14]

Z toho vyplývá, že celkové záření pohlcené povlakem se rovná

$$I_8 = I_3 + I_6 \quad /14/$$

záření pohlcené kovem je I_4 a celkové odražené záření se rovná

$$I_9 = I_1 + I_7 \quad /15/$$

Jednotlivé intenzity záření lze kvantitativně vyjádřit

$$\text{takto: } I_1 = R_p \cdot I_0 \quad /16/$$

$$I_2 = /1 - R_p/ \cdot I_0 \quad /17/$$

$$\begin{aligned} I_3 &= /1 - R_p/ \cdot \exp[-\alpha_p \cdot z_p] \cdot I_0 = \\ &= I_2 \cdot \exp[-\alpha_p \cdot z_p] \quad /18/ \end{aligned}$$

$$I_4 = /I_2 - I_3/ \cdot /1 - R_k/ \quad /19/$$

$$I_5 = /I_2 - I_3/ \cdot R_k \quad /20/$$

$$I_6 = I_5 \exp[-\alpha_p \cdot z_p] \quad /21/$$

$$I_7 = I_5 - I_6 \quad /22/$$

kde α_p ... absorpční koeficient pro povlak

R_p ... odrazivost povlaku

R_k ... odrazivost kovu

z_p ... tloušťka povlaku

2.3 Možnosti ovlivnění absorpce

2.3.1 Základní způsoby ovlivňování absorpce

Koeficient absorpce laserového záření kovovým povrchem je veličina, která má významný vliv na výsledek TZ laserem. Vzhledem k tomu, že kovové povrchy, při užití CO₂ laseru, mohou odrazit až 99% dopadající energie, je reprodukovatelné dodržení absorpčních vlastností povrchů pro výsledek ozáření důležitější než pro přesné dodržení rychlosti posuvu a konstantního výkonu laseru. Na rozdíl od ostatních parametrů ozařování /hustota výkonu, rychlost posuvu/ je absorptivita povrchu poměrně obtížně měřitelná a její reprodukovatelnost je závislá spíše na dodržení technologických podmínek antireflexních úprav povrchů.

Úpravy povrchu kovů pro zvýšení koeficientu absorpce dělíme do dvou základních skupin:

1. pomocí běžných obráběcích operací
2. pomocí nanášení povlaků

Do první skupiny patří např. zdrsňování povrchu, ale také zvýšení teploty, naklápění vzorku, použití laseru o kratší vlnové délce. Účinnost těchto operací však není dostatečná. Například zdrsňování není tak účinné, aby zajistilo dostatečnou a přijatelnou absorpci záření při hustotě výkonu 50 W/mm². Při hustotě výkonu 160 W/mm² již některá zdrsňování zajistí absorpci vedoucí k transformaci oceli. Při hustotě výkonu 2500 W/mm² je zdrsňování jednou z metod zvýšení absorpce zejména při přetavování v případě, kdy je požadován chemicky zcela neovlivněný povrch součásti, kdy z tohoto důvodu nelze aplikovat antireflexní povlaky.

Vyšší drsnost povrchu výrazně zvyšuje účinnost antireflexního povlaku. Zdá se, že existuje optimální drsnost,

při které je povlak nejúčinnější. Při vyšší nebo naopak menší drsnosti účinnost kombinace zdrsnění - povlak klesá [13]. Výhodné je zejména tryskání, brokování, jemné soustružení. Leštěné, broušené, honované a hrubě soustružené povlaky jsou méně vhodné.

2.3.2 Antireflexní povlaky

Nejúčinnějším způsobem zvýšení pohltivosti kovových povrchů je pokrytí kovu nekovovým absorpčním antireflexním povlakem s relativně vysokým elektrickým odporem, který má zvýšit absorpci na cca 80%. Ztráty reflexí nižší než 20% se pokládají za přijatelné.

Antireflexní povlaky proto mají mít následující vlastnosti:

- dobře, rovnoměrně a snadno reprodukovatelně nanositelné
- snadno a beze zbytku odstranitelné
- vysokou teplotní stálost
- termickým rozkladem nesmí vznikat škodliviny
- dobrou tepelnou vodivost a dobrý přestup tepla do podkladu
- dobrou soudržnost s podkladem
- minimální reaktivnost s povrchem materiálu
- minimální reflektivitu
- schopnost absorbovat záření na vzdálenost infračervené oblasti spektra, tj. charakteristické pro krystalické materiály, jako jsou oxidy kovů, fosforečnany a práškový grafit
- odolnost vyšším hustotám výkonů a vysokým teplotám
- ekonomičnost povlaku. Za cenové faktory se považují:

- cena povlakového materiálu
- cena přípravy povrchu
- cena za úpravu po TZ

Při uskutečnění TZ laserem v praxi je velice důležitým požadavkem na povlaky jejich technologičnost. To je podmíněno řadou faktorů :

1. Jednoduchost způsobu nanesení a odstranění povlaku
2. Složitost zařízení potřebných k povrchové úpravě
3. Dobou trvání úpravy

Při použití v podmínkách hromadné výroby, kdy je proces TZ laserem zařazen jako jedna z operací při výrobě součástí, je technologičnost povlaků velmi důležitá. Chybějící systematické údaje o chování a vlastnostech povlaků při TZ laserem vede k jejich nepodloženému užití bez jakéhokoliv zdůvodnění.

Snad nejdůležitějším požadavkem na antireflexní povlak je jeho účinnost. Ta je určována relativně zkouškou transformačního zpevnění uhlíkové oceli. Za kritérium účinnosti je považována hloubka transformované vrstvy po ozáření povlečeného povrchu za konstantních zvolených podmínek. Povlaky, při nichž vznikají větší hloubky zakalené oblasti jsou efektivnější. Opticky měřená reflektivita nebo absorptivita povlaku nemusí být objektivním kritériem vhodnosti povlaku, protože účinnost povlaku závisí kromě na absorptivitě také na teplotní vodivosti a přestupu tepla z povlaku do povrchu kovu. Dalším důležitým požadavkem na antireflexní povlak je dobrá reprodukovatelnost. U reakčních způsobů vytváření povlaku je možné reprodukovatelnost zajistit přesným dodržením reakčních podmínek a doby reakce /černění a fosfátování/

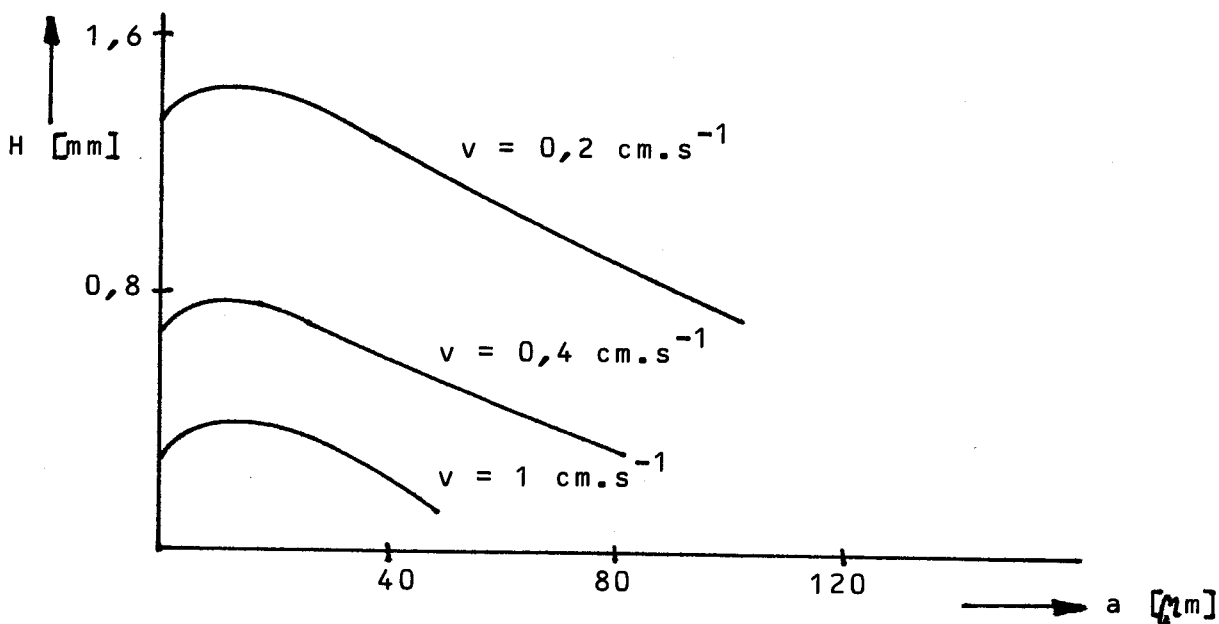
u povlaků typu barev a nástřiků dodržení viskozity nanášeného povlaku a přesně určeným počtem nástřiků.

Chemické povlaky mají i své nedostatky:

- mají nízkou odolnost proti záření, což vede při intenzivním ozáření k rozrušování s následkem ostrého zvýšení koeficientu odrazu
- proces nanášení povlaku je netechnologický
- vrstvy jsou nanášeny na celý povrch součásti a přitom laserovému záření se podrobuje pouze nejvíce namáhaná část, což potřebuje doplnit další operací - odstranění zbytků vrstvy.

2.3.3 Vliv tloušťky antireflexních povlaků na absorpci laserového záření

Optimální tloušťku antirefl. povlaku zjistíme z podmínky největší hloubky transformované oblasti. Závislost hloubky zakalení a tloušťky povlaku je znázorněna na obr.4.



obr.4 Závislost hloubky zakalení a tloušťky povlaku

Maximální hloubky zakalení při rychlosti posuvu laserového paprsku $0,2 - 1 \text{ cm.s}^{-1}$ dosáhneme v rozsahu tloušťek povlaků 5 až $10 \mu\text{m}$. Hloubka transformované oblasti se s rostoucí tloušťkou antireflexního povlaku rychle snižuje. Výzkumem vlivu tloušťky antireflexního povlaku na absorpci laserového záření se zabývá [1]. Byl proveden u povlaku barvou černá Rallye 0199 na povrch oceli 12 040. Z experimentů vyplynulo, že povrchová tvrdost transformované vrstvy klesá. Absorbovaná energie nebyla v některých případech dostatečná, nebylo dosaženo povrchové austenitizace materiálu a povrchová tvrdost byla rovna povrchové tvrdosti původního materiálu. Silná vrstva antireflexního povlaku pohltí velké množství dopadající energie a nepředá ji v dostatečné míře podkladu.

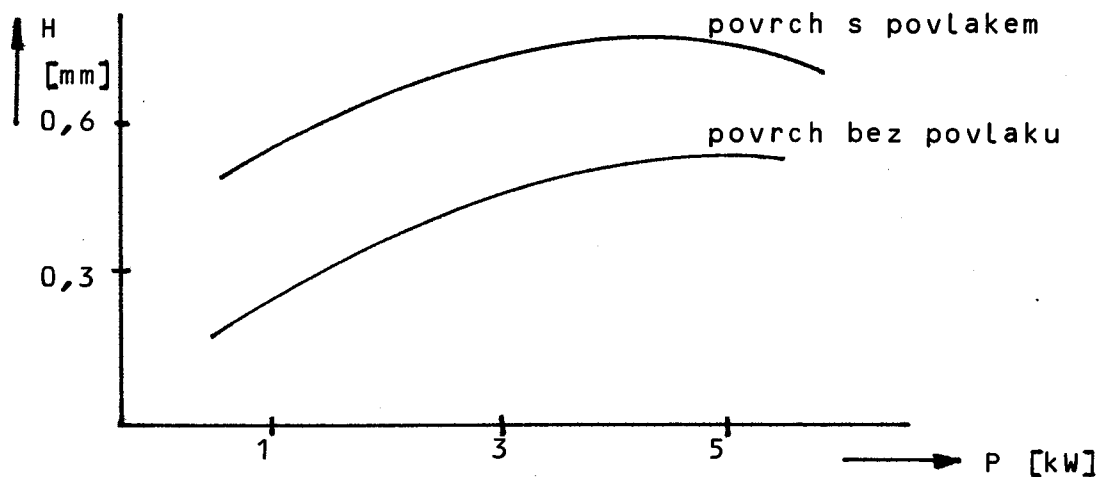
Zdůvodněním tohoto jevu může být

- zplodiny hoření silné vrstvy barvy, zejména CO_2 , absorbují IČ záření laseru a snižují tak intenzitu dopadajícího paprsku
- silná vrstva barvy působí izolačně a snižuje přestup energie na rozhraní barva - ocel
- vrstva musí pohltit určité množství energie, aby to stačilo na její rozklad

2.3.4 Vliv výkonu laseru na účinnost povlaků

V celém rozsahu výkonů má povrch s povlakem značně větší účinnost než povrch bez povlaků [5].

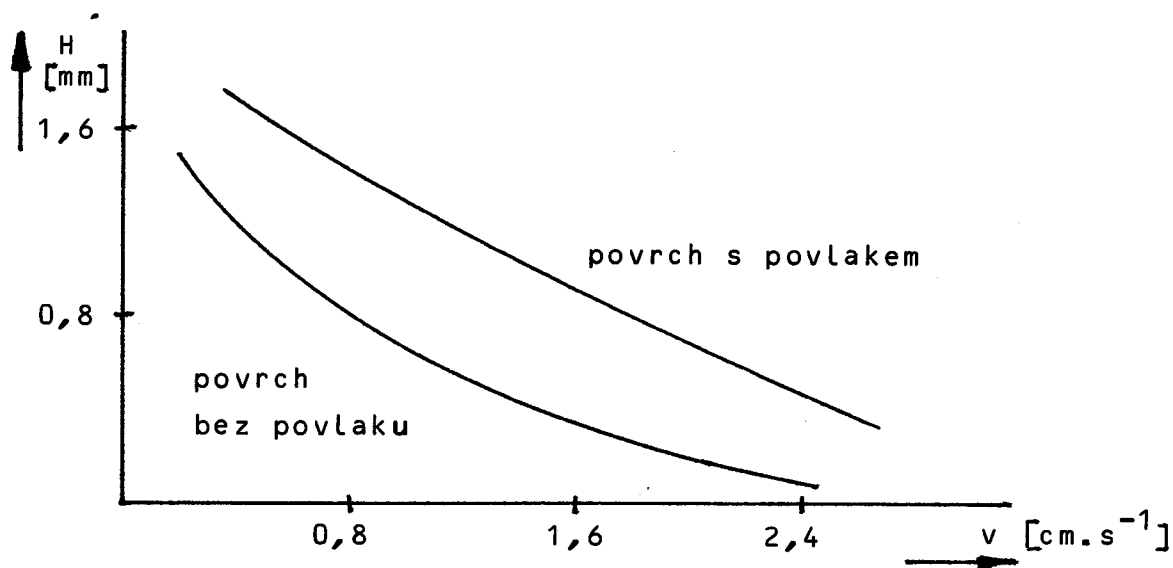
Z obr.5 vyplývá, že jediné při maximálních výkonech nad 4,8 kW se účinnost povlaku oproti povrchu bez povlaku snižuje. Jak uvádí [4], lze toto vysvětlit změnou vlastností povlaků při působení teploty.



obr.5 Závislost hloubky zakalení na výkonu laseru

2.3.5 Vliv rychlosti zpracování na účinnost povlaků

Jak uvádí [5], závislost rychlosti zpracování na účinnost je zhruba exponenciální. Měřítkem účinnosti je zde hloubka zakalené vrstvy.



obr.6 Závislost hloubky zakalené vrstvy na rychlosti zpracování

Při optimální rychlosti zpracování je hloubka zakalení s povlakem až 2x větší než hloubka zakalení bez povlaku.

Pokles absorpční schopnosti povlaků při zvýšení teploty pravděpodobně vysvětluje, že se zmenšením rychlosti se rozdíly ve hloubkách zakalení u povrchu bez povlaku nebo s povlakem zmenšují. Se zvětšením rychlosti zpracování klesá i efektivnost povlaku. Hloubka zakalení při rychlostech větších než $1,5 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ se blíží k hloubce zakalení bez povlaku.

Z těchto poznatků vyplývá, že je třeba spojit optimální režimy laserového zpracování s dostatečně efektivními absorpčními povlaky.

2.3.6 Používané antireflexní povlaky

V praxi jsou nejčastěji užívány povlaky grafitu, nátěry obsahující saze s matovadlem a manganaté fosfáty. Při některých průmyslových aplikacích je využívána rovněž povrchová oxidace kyslíkem během ozařování, přičemž vznikají tenké absorbující povlaky oxidů Fe. Problém je ale v tom, že pro vznik vrstvičky oxidů, podstatně zvyšující pohltivost /na 30 - 70%/ je třeba času mnohem delšího než při typických režimech obrábění laserem. Wolfram, nanesený na povrch kovu naprášením nebo vrstva z oxidů Cu vzniklá galvanicky, mají koeficient pohltivosti 96%, nevýhodou těchto způsobů je vysoká cena a složitost metody i zařízení. V současné době se hodně používají soli kyseliny fosforečné $\text{Mn}_3/\text{PO}_4/2$ a $\text{Zn}_3/\text{PO}_4/2$. Bylo zjištěno, že obě soli jsou prakticky ekvivalentní ve svých pohltivých schopnostech a koeficient absorpce se u nich pohybuje od 90% do 55% v intervalu teplot od pokojové do T_{tav} kovu. Vážnou předností použití fosfátů je rovnoměrnost vrstvy. Nemohou být ovšem nanесeny na lokální plochy součásti,

je nutno namočit celý povrch. Alternativní vůči fosfátům mohou být vrstvy na bázi grafitu a některých oxidů, které mají vysoký koeficient pohltivosti vlny $\lambda = 10,6 \mu\text{m}$. Jsou to hlavně oxidy Zn a Si.

Ve SVŮM Praha byly provedeny zkoušky rozsáhlého souboru antireflexních povlaků se zaměřením na vliv druhu povrchové úpravy, tloušťky povlaku a použité hustoty energie na efektivitu povlaku, která je nejdůležitějším požadavkem kladeným na antireflexní vrstvy. Za kritérium účinnosti povlaku byla zvolena hloubka transformované oblasti, resp. plocha jejího kolmého řezu. Vztažení účinnosti k ploše příčného řezu je přesnější, protože absorbované energii je za konstantních pracovních podmínek úměrný objem transformované oblasti. Často však bývá za měřítko účinnosti považována hloubka transformované oblasti, protože tato veličina je důležitou technickou vlastností zakalené vrstvy.

Pro zkoušky byla použita uhlíková ocel ČSN 41 2030 v normalizovaném stavu, povrch povlak byl broušen na $R_a = 0,4$. Povlaky byly vytvářeny chemickou reakcí /fosfátování/ nebo byly na povrch vzorků nanášeny stříkáním. Tloušťka povlaků byla u většiny vzorků měřena magnetometrickou metodou. Vzorky byly ozařovány kontinuálním CO_2 laserem o $\lambda = 10,6 \mu\text{m}$, bylo dosaženo řádově rozdílných hustot výkonu - 50, 160 a 2500 W/mm^2 . Získané transformované oblasti byly hodnoceny na metalografických výbrusech. Za hloubku transformované oblasti byla pokládána největší vzdálenost od povrchu vzorku, ve které se vyskytoval martenzit. Testovaný soubor obsahoval povlaky na bázi grafitu, povlaky tvořené barvami se sazemi a plnidlem, emailové

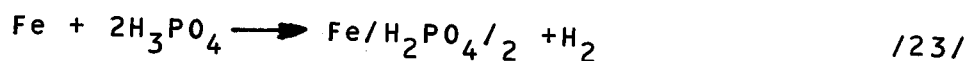
barvy s oxidickým základem, povlaky na bázi organomontmorillonitů a povlaky fosfátů.

Pro hustoty výkonů ležící v oblasti kolem 50 W/mm^2 se jako nejúčinnější jevíly povlaky livitinu s příměsí sazí a fosfát manganatý. Poníže následovala skupina barev s matovadly s poměrně nižší účinností, do které patří barva rallye černá, rallye bílá, všechny typy tabulových barev, dále kalsen a ostatní povlaky na bázi organomontmorillonitů. Se svými účinnostmi se liší relativně málo. Následuje skupina grafitových povlaků a ostatní méně účinné povlaky. Toto pořadí je přibližně zachováno i pro vyšší hustoty výkonů (160 a 2500 W/mm^2), rozdíl mezi jednotlivými povlaky není tak veliký. Z toho je patrná tendence, že s rostoucí hustotou výkonu je méně významné, jakého druhu antireflexního povlaku bude použito. Účinnost antireflexních povlaků je výrazně závislá na jejich tloušťce. Pro každý povlak lze nalézt tloušťku s optimální účinností. U většiny zkoumaných povlaků leží pro nízké hustoty výkonů toto optimum mezi 10 – 15 resp. $20 \mu\text{m}$. Pokud není přesně rozpracována technologie nanášení povlaku, je vhodné jeho tloušťku kontrolovat měřením. Nepravidelnost tloušťky povlaku způsobuje značný rozptyl velikosti transformované oblasti. Proto je nutné zajistit dobrou reprodukovatelnost tloušťky nanášených povlaků. U povlaků typu barev a nástřiků dodržením viskozity nanášeného povlaku a přesně určeným počtem nástřiků, u reakčních způsobů vytváření povlaků přesným dodržením reakčních podmínek a doby reakce. S rostoucí hustotou výkonu význam dodržení tloušťky povlaku klesá. Z [3] vyplývá, že optimální úprava povrchu je barva Rallye 0199 matt.

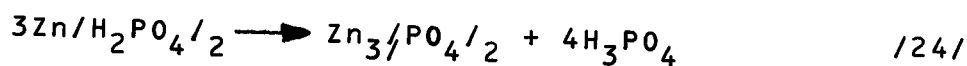
Tato úprava dosahovala při optimálních parametrech TZ rovnocenné výsledky jako fosfátování Synfátem 1401. Výhody této úpravy oproti fosfátování jsou: technologická nenáročnost, jednoduché odstranění povlaků po TZ laserem, snadná regulovatelnost tloušťky povlaku.

2.3.7 Antireflexní povlaky provedené fosfátováním

Při fosfátování se na povrchu oceli vytvářejí nerozpustné krystalické terciální fosforečnany zinečnaté nebo manganaté. Základní složkou fosfatizační lázně je roztok kyselého fosforečnanu zinečnatého nebo manganatého s určitým obsahem volné kyseliny fosforečné. Ponoří-li se do fosfatizační lázně ocelový předmět, dochází na jeho povrchu k úvodní korozní reakci, při které volná kyselina rozpouští železo za současného vzniku vodíku



Tím dochází na styčné ploše kov-fosfatizační lázeň k úbytku volné kyseliny v lázni a tedy k porušení hydrolytické rovnováhy fosfatizačního roztoku, což umožní hydrolytický rozklad primárního fosforečnanu na terciální



Vznikem volné kyseliny fosforečné se současně obnoví rovnováha roztoku. Terciální fosforečnan se ukládá v krystalické formě na povrchu oceli a vytváří ochrannou konverzní vrstvu.

Důležité je, že fosfatizace je děj povrchový, takže hydrolytický vznik fosfátové vrstvy není třeba odstraňovat

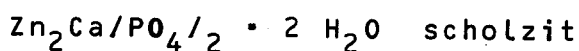
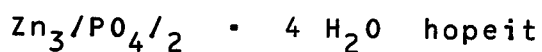
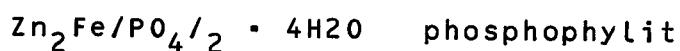
přebytek volné kyseliny v celém objemu lázně, nýbrž pouze při povrchu upravovaného kovu. Důležité je i to, že tvorba fosfátového povlaku je podmíněna hydrolytickou rovnováhou fosfatizační lázně, tedy že je závislá na vhodném poměru veškeré kyseliny volné. Při větším množství volné kyseliny než odpovídá optimálnímu poměru, lázeň prakticky jen moří /k hydrolýze nedochází/, při nedostatku volné kyseliny naopak dochází k hydrolýze v celém objemu lázně a lázeň se příliš kalí. S tím souvisí i nutnost dodržování stanovené teploty fosfatizačních lázní v poměrně úzkém rozmezí. Nejjednodušší fosfatizační lázně sestávají tedy z roztoku primárního fosforečnanu zinečnatého nebo manganatého a kyseliny fosforečné v určitém poměru. Řada lázní tohoto typu pracuje dodnes. Jsou to lázně, které pracují výlučně při vysoké teplotě 95 - 98°C velmi pomalu, doba procesu 45 - 60 minut při poměrně vysoké koncentraci a vytvářejí tlusté povlaky /více než 15 μ m/ o vysoké korozní odolnosti. Pro rychlejší průběh procesu byly vyvinuty tzv. urychlovače procesu. Jde o přípravky látek, které působí jako depolarizátory pro reakci



Používají se především dusičnany, dusitany, chlorečnany nebo peroxisloučeniny jako H_2O_2 nebo perboritany. Tyto lázně pracují velmi rychle i při nižší teplotě a vytvářejí tenké povlaky.

Fosfátové povlaky jsou krystalické a jejich fázové složení závisí na druhu fosfatizační lázně i na druhu upravovaného kovu.

Například při fosfátování oceli v lázních na bázi Zn-fosfátu tvoří fosfátovou vrstvu tyto minerály



Při fosfátování v lázni na bázi Mn-fosfátu tvoří vrstvu



Základní technologický postup fosfátování je prakticky vždy stejný. Růst fosfátových vrstev může probíhat jen na čistém kovovém povrchu. Proto se fosfátování skládá z několika operací spojených s mezioplachy vodou.

Základní operace jsou odmašťování, oplach, moření, oplach, fosfátování, oplach, sušení. Každá tato operace má optimální délku trvání. Přesný popis postupu fosfátování je uveden v kap. 3.3

2.3.8 Antireflexní povlaky provedené nanášením barvy

Nátěr je definován jako souvislý povlak požadovaných vlastností, vzniklých nanášením jedné nebo několika nátěrových vrstev na předmět a jejich zaschnutí. Podle počtu nanášených vrstev se rozeznávají nátěry jednovrstvé a vícevrstvé, přičemž jednotlivé vrstvy se ještě dělí do skupin podle vlastností a účelu. Nátěry se vyznačují iontovou vodivostí. Nátěrové hmoty se označují písmenem a čtyřmístným číslem.

feromagnetický materiál s neferomagnetickým nebo slabě feromagnetickým povlakem, pak hustota magnetického toku je mírou tloušťky povlaku. Rozsah měřených tlouštěk povlaků je od 0 do 10 mm, přesnost zhruba 10%, měření se provádí vždy diskretně.

2.3.9.3 Metalografická metoda

Při této metodě se používá měřicího okuláru, pomocí něhož můžeme měřit tloušťky povlaků na vzorku v mikroskopu.

- termoelektrické metody
- optické metody
 - metoda světelného průřezu

Z uvedených metod měření tloušťky naneseného povlaku byla v experimentální části práce použita metoda vážková, metoda metalografická a metoda založená na měření magnetického toku.

2.3.9.1 Vážková metoda

Při této metodě zjistíme hmotnost povlaku, z níž lze spočítat tloušťku povlaku a jeho plošnou hmotnost. Vzorky se na analytické váze zvažují s povlakem a bez něj s přesností na tisícinu popř. desetitisícinu gramu a z rozdílu hmotností se spočítá skutečná hmotnost povlaku. Dále platí, že tloušťka povlaku se rovná

$$z_p = m \cdot \frac{1}{\rho S} \quad | \text{ m l} \quad /26/$$

kde m ... hmotnost povlaku

ρ ... hustota povlaku

S ... povrch vzorku

Plošná hmotnost povlaku se rovná

$$m_{pl} = \frac{m}{S} \quad | \text{ g/m}^2 | \quad /27/$$

2.3.9.2 Metoda založená na měření magnetického toku

Hustota magnetického toku závisí na magnetické nasycenosti materiálu přes který prochází magnetické siločáry. Jestliže do uzavřeného okruhu magnetických siločar vložíme

U nátěrových hmot v tekutém stavu se obvykle stanovuje konzistence a průběh zasychání.

U hotového nátěru se stanovuje jeho tloušťka, pórovitost a přilnavost.

2.3.9 Přehled metod měření tlouštěk povlaků

Metody měření tlouštěk povlaků dělíme do dvou velkých skupin - metody destruktivní

- metody nedestruktivní

Mezi destruktivní metody patří například :

- metalografická metoda
- metoda měření indikátorem časového typu
- vážková metoda
- elektrochemické metody
- metoda chemického leptání
- chemické metody
- vtlačovací metoda

Mezi nedestruktivní metody patří například :

- radiometrické metody
- metoda měření zpětného rozptylu
- metoda založená na měření pohltivosti
- rentgeno-fluorescentní metoda
- magnetické metody
 - metoda založená na měření přitažlivé síly
 - metoda založená na měření magnetického toku
 - metoda založená na měření magnetické indukce
- elektrické metody
 - metoda měření elektrické vodivosti
 - kapacitní metoda
 - metoda měření vířivých proudů

3. PRAKTICKÁ ČÁST

3.1 Příprava vzorků

Pro experimentální část práce byla použita ocel 12 040.

Chemické složení oceli 12 040:

C	0,32 - 0,40	%
Mn	0,50 - 0,80	%
Si	0,17 - 0,80	%
Cr	max. 0,25	%
Ni	max. 0,30	%
Cu	max. 0,30	%
P	max. 0,040	%
S	max. 0,040	%

Připraveny byly vzorky A o rozměrech 40 x 40 x 9 mm, broušeny na brusném papíře 6-220 a na přístroji Hommel - tester zjištěny hodnoty drsnosti povrchu $R_a = 0,10$ a $R_{max} = 0,70$. Dále byly připraveny vzorky B o rozměrech 100 x 50 x 10 mm.

3.2. Provedené povrchové úpravy

Vzorky typu A: 1. Fosfátování Synfátem 1401, což je přípravek pro fosfátování na bázi Mn

2. Fosfátování Synfátem 1501, což je přípravek pro fosfátování na bázi Zn

Vzorky typu B: 1. Nanášení barvy Rallye čern 0199 - autoemail

3.3 Technologický postup při fosfátování

1. Zavěšení jednotlivých vzorků na měkký ocelový drát
2. Odmaštění povrchu vzorků v bezproudové odmašťovačce
NaOH + etoxon EPA

3. Oplach destilovanou vodou

4. Příprava fosfatizační lázně: v kádince bylo rozpuštěno 16,5 ml Synfátu 1501 v 0,5 l lázně resp. 27,5 ml Synfátu 1401 ve 0,25 l lázně. Kádinka byla postavena do nádoby s vodou, která se ohřívala. Teplota v nádobě i v kádince byla regulována teploměrem Vertex s termostatem. Lázeň se Synfátem 1401 byla vyhřáta na teplotu 94° C a se Synfátem 1501 na 66° C.

5. Oplach destilovanou vodou

6. Oplach lihem

7. Sušení horkým vzduchem

3.4 Technologický postup při nanášení barvy

1. Odmaštění povrchu vzorku acetonem

2. Nanášení barvy postřikem ze vzdálenosti 30 cm

3. Sušení při pokojové teplotě

3.5 Prováděná měření

Při fosfátování byly použity dvě serie vzorků A, označené 1 a 0, vždy po 9 ks. Při nanášení barvy bylo použito 15 vzorků B.

Aby bylo možné zjistit, jaký vliv má doba vylučování fosfátu na tloušťku povlaku, bylo fosfátování prováděno v časových intervalech 5, 10 a 15 minut.

3.6 Měření tlouštěk povlaků vázkovou metodou

Teoreticky je metoda popsána v kapitole 2.3.9.1. Odstranění povlaků bylo provedeno následujícím způsobem pro Synfát 1501: 1. Ohřátí dvacetiprocentního roztoku NaOH ve vodě na 40° C

2. Ponoření vzorků pomocí kleští na 5 minut do lázně
3. Oplach destilovanou vodou
4. Oplach lihem
5. Sušení horkým vzduchem

- Pro Synfát 1401:
1. Ohřátí pětiprocentního roztoku CrO_3 ve vodě na teplotu 75°C
 2. Ponoření vzorku pomocí kleští na 15 minut do lázně
 3. Oplach destilovanou vodou
 4. Oplach lihem
 5. Sušení horkým vzduchem

Měřením a výpočtem bylo zjištěno, že vzorky A mají povrch $4,64 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2$. Hustota fosfátových povlaků je přibližně $3,1 \cdot 10^6 \text{ g/m}^3$, jak uvádí [8]. Tyto hodnoty byly dosazeny do vztahů /26/, /27/ a jsou přehledně uvedeny v tabulkách 2, 3, 4, 5, 6, 7 a 8.

Tabulka č. 2

VÁŽKOVÁ METODA

Synfát 1501, vzorky A 0

č. vzorku	čas min	m g	z _p cm	pl. hmot. g/m ²	směrod. odch.
2	5	0,0272	1,89	5,86	
3	5	0,0232	1,61	4,99	
4	5	0,0234	1,62	5,04	
5	10	0,0244	1,69	5,25	
6	10	0,0245	1,70	5,27	0,0261
7	10	0,0261	1,81	5,62	
8	15	0,0294	2,04	6,33	
9	15	0,0295	2,05	6,35	
0	15	0,0264	1,83	5,68	

Tabulka č. 3

VÁŽKOVÁ METODA

Synfát 1501, vzorky A 1

č. vzorku	čas min	m g	z _p cm	pl. hmot. g/m ²	směrod. odch.
2	5	0,0734	5,10	15,81	
3	5	0,0514	3,57	11,07	
4	5	0,0369	2,56	7,95	
5	10	0,0305	2,12	6,57	
6	10	0,0281	1,95	6,05	0,0371
7	10	0,0286	1,98	6,16	
8	15	0,0286	1,98	6,16	
9	15	0,0273	1,89	5,88	
0	15	0,0264	1,83	5,68	