## FRI-1.317-1-MEMBT-04

# EFFECT OF LASER MARKING ON THE MICROSTRUCTURE AND CORROSION CHARACTERISTICS OF STAINLESS STEEL<sup>4</sup>

## **Veselin Hristov, MEng**

Faculty Mechanical and manufacturing of Engineering "Angel Kanchev" University of Ruse Studenska 8, Ruse, Bulgaria E-mail: vhristov@uni-ruse.bg

## Sen. Lect. Mariana Ilieva, PhD

Faculty Mechanical and manufacturing of Engineering "Angel Kanchev" University of Ruse Studenska 8, Ruse, Bulgaria Phone: +359 82 888 207 E-mail: vhristov@uni-ruse.bg

## Sen. Lect. Emil Hristov Yankov, PhD

Department of Materials Science and Technology, "Angel Kanchev" University of Ruse Phone: +359895614247 E-mail: eyankov@uni-ruse.bg

## Prof. Lybomir Lazov, Dr. Sc.

Faculty of Engineering Rezekne Academy of Technologies (RTA) Atbrīvošanas aleja 115, Rezekne, Latvia E-mail: lyubomir.lazov@rta.lv

## Assoc. Prof. Roussi Minev Minev, PhD

Department of Materials Science and Technology, "Angel Kanchev" University of Ruse Tel.: +359 82 888 315 E-mail: rus@uni-ruse.bg

**Abstract**: The purpose of the present study is to establish a relationship between laser processing parameters and corrosion resistance on the surface of AISI 304 stainless steel with a nanosecond fibre laser. The possibilities of improving the corrosion behaviour of steel by accelerated tests in 3% NaCl solution are analysed. Results are presented for possible interrelationships between material corrosion resistance and laser process parameters. *Keywords:* Laser marking, Stainless steel AISI 304, Corrosion resistance.

## въведение

Маркирането е популярно приложение на лазерните технологии в индустриалното производство. Използва се за перманентно нанасяне върху метал на графична информация, включително баркодове, буквено-цифрови маркери, индикаторни линии, чертежи и други. За широкото практическо приложение на лазерните източници допринасят специфичните свойства на лазерното лъчение, като: висока кохерентност, монохроматичност, способността за постигане на висока плътност на енергията (съответно плътност на мощността) в работната зона (Silfvast, W., 1996; Weber, H., Herziger, G., 2004). Методът осигурява разходно ефективна

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup> Докладът е представен на пленарната сесия на 28 октомври 2022 с оригинално заглавие на български език: ЕФЕКТ ОТ ЛАЗЕРНОТО МАРКИРАНЕ ВЪРХУ КОРОЗИОННОТО ПОВЕДЕНИЕ НА СТОМАНА AISI 304

алтернатива на конвенционалните процеси базирани на химически реакции или механичен натиск като: мастилено-струен метод, лепене на етикети, механично щамповане и т.н.

Предимствата на лазерното маркиране са висока гъвкавост, високо качество, лесна интеграция, лесно индивидуализиране. Технологичната система за маркиране се избира според типа лазерен източник. Типовете лазерни източници се определят според дължината на вълната и източника на напомпване (Eichler, H., Lux, O., 2018). Съществен дял в лазерното маркиране заема файбър лазерната система с дължина на вълната λ=1064 µm заради някои свой положителни характеристики: стабилен по сечението интензитет на лъча, възможност за пренасяне на лъчението чрез стъкло влакно, компактност, ефективност, ниски разходи за поддръжка.

Изискванията на Европейския Съюз по отношение на маркировката са, че тя трябва да бъде видима, четлива и незаличима. Допълнителни по-конкретни изисквания са са например: добър контраст, износоустойчивост, ниска грапавост, запазен коефициент на триене, корозионна устойчивост, непроменен фазов състав и микро твърдост. За качественото изпълнение на тези условия редица автори са изследвали и предлагат конкретни параметри на процеса (Laakso, P., Ruotsalainen, S., 2009).

В настоящето изследване основните изследвани параметри на лазерния лъч са: мощност (Р), стъпка (dx), честота на импулсите (v), скорост на сканиране (V) както и диаметър на работното петно (d), които влияят върху разпределението на енергията в материала.

Проучването на корозионната устойчивост в зависимост от параметрите на лазерното маркиране, чрез промяна на скоростта на сканиране и стъпката за стомана AISI 304 ще допринесе за създаване на база данни с оптимални технологични параметри за съответната лазерна система - M-Triangle *Laser Separating Machine MG one*.

## ИЗЛОЖЕНИЕ

## Методика на експеримента - лазерно гравиране

За извършване на експериментите са използвани проби от студено валцована стоманена ламарина AISI 304 с дебелина 0,8mm, като от материала е отстранено предпазващото повърхността полимерно фолио, след което всяка проба е измита с изопропилов алкохол. Стоманената ламарината е разграфена и пробите са отрязани с размери 16х16mm;

За извършване на експеримента е използвана файбър лазерна система за маркиране, излъчваща в близката инфрачервена област фиг. 1, работеща в импулсен режим с параметри дадени в Таблица 1. Варираните параметри (dx и V) са обобщени в Таблица 2.

	ern na nasepnara enerem
Параметри	Стойност
Дължина на вълната λ, µm	1.064
Мощност Р, W	20
Честота v, kHz	1 ÷ 200
Скорост V, mm/s	1 ÷ 2000
Фокусно разстояние f, mm	254
Диаметър на петното d, μm	12.5
Точност на позициониране,µm	2.5
Ефективност, %	40

Таб. 1. Възможности на лазерната система



Фиг. 1. Файбър лазер за маркиране.

Таблица 2 Работни па	ваметри изпъ	Блнени по врем	ие на експе	оимента.
		Source and append	a no no onomo	

Необработ.	Серия 1			Серия 2			
	(P=20 κW, v =5 kHz, dx=50 μm)			(Р=20 кW, V=125 мм/с, v =5 kHz)			(Hz)
КО	K1	К2	КЗ	K7	K8	К2'	К9
	(V=75mm/s)	(V=125mm/s)	(V=175mm/s)	(dx=20µm)	(dx=40µm)	(dx=50µm)	(dx=80µm)

## Методика на експеримента - корозионно изпитване

За установяване влиянието на лазерното маркиране върху корозионната устойчивост на стоманата са извършени ускорени електрохимични тестове в 3% воден разтвор на NaCl. В тази среда са снети потенциодинамични криви на външна анодна поляризация в интервала -800 ... +800 mV. Използвана е стандартна триелектродната клетка, в която изпитваният образец е работен електрод, сравнителният електрод е наситен каломелов електрод, а като противоелектрод е използван Рt-електрод. Триелектродната клетка е свързана към потенциостат RADELKIS OH405, данните от който се събират с помощта на дигитален контролер и се предават към компютър - Фиг. 2. Преди поляризацията, образците са оставени за 4 часа в разтвора с цел установяване на стационарна стойност на потенциала върху изпитваните повърхности. Изпитваната площ е 0.4 ст<sup>2</sup> (според прободържателя), като предварително образците са почистени с ацетон. Експериментите са проведени в открит към въздуха разтвор при стайна температура. При тази температура потенциалът на каломеловия електрод е +245 mV спрямо стандартния водороден електрод, и всички представени тук стойности на потенциалите са преизчислени спрямо стандартен водороден електрод. Скоростта на корозия е определена чрез различните характерни точки и участъци на потенциодинамичните криви (обработени с помощта на софтуера ElChemViewer) и пресметнатата плътност на тока. Направени са също и снимки на всеки образец с помощта на металографски макроскоп Neophot на които се виждат питингите след теста, Фиг. 3.



Фиг. 2. Блок схема на експеримента.



## Резултати и анализи

Потенциодинамичните криви на образците обработени с различна стъпка на маркиране са показани на Фиг 4(а), а на образците, обработени с различна скорост - на Фиг. 4(б). Анодната област описва окислителното поведение на материала (вдясно от  $E_{corr}$ ), т.е. скоростта с която тестваните повърхности се разтварят. От пречупването в анодната област на пробите ясно проличава потенциалът на питингообразуване, при който върху повърхностите са се образували и започнали да нарастват множество питинги, потвърдени и от външния вид на всички проби след електрохимичните тестове (Фиг. 3).



Фиг. 4.Потенциодинамични криви при доставка и след различни стъпки на лазерна обработка dx=20-50  $\mu$ m (a) и скорост на скорост на сканиране V= 75-175 mm/s (b).

Всяка крива на Фиг. 4, показва анодно и катодно поведение на тестваните повърхности, техния потенциал на корозия Ecorr, плътността на тока Icorr (координатите на низходящия пик от потенциодинамичните криви) и потенциалът на питингообразуване (платото в потенцидинамичните ктиви). В Таблица 3 са обобщени електрохмичините характеристики на тестваните образци. От тези данни, както и от кривите на Фиг. 4 се вижда, че лазерно маркираните образци показват "по-отрицателен" потенциал на корозия в сравнение с "референтния" образец, който е необработван. Единствено образеца, обработен с стъпка dx=80µm (К9) показва близки стойности с "референтните". Най-значително отместване в отрицателна посока се наблюдава за проба К2' обработената със стъпка dx=50µm, Ecorr. за тази проба е изместен с повече от 300 mV, което е показател за влошена корозионна устойчивост. Въпреки това, в анодната част на кривата, след точката отговаряща за потенциала на корозия, се наблюдава участък отговарящ на запазено пасивно състояние (-252/60mV). Тоест имаме проба с влошена корозионна устойчивост и все пак запазена способност към самопасивация от -252 до 60mV. За маркираната проба със стъпка dx=20µm (K7), на анодната крива се наблюдава област с влошена корозионна устойчивост заради липсата на хоризонтален пасивиращ участък (признак за влошена способност към самопасивация), също така се

наблюдава и по-ранен пробив на покритието отговарящо на положителната стойност на I<sub>сог</sub>. Същото поведение показва и пробата маркирана с стъпка dx=40µm, въпреки нейният пренебрежимо малък отместен в отрицателна посока потенциал на корозия, показва по-голяма стойност на плътността на корозия, което е характерно за влошен показател. При маркиране със стъпка dx=80µm стоманата показва положителен потенциал на корозия спрямо необработената проба с около 50mV, също така способност за самопасивация в интервал - 5/133.

					Icorr.,		
	dx(µm)	Ect.(mV)	Ekor, mV	Ikor, mA	mA/cm <sup>2</sup>	CR(mm/yr)	Epit.
Доставка		+205	-124.424	1.47*10 <sup>-5</sup>	3,67*10 <sup>-5</sup>	3.820*10 <sup>-4</sup>	-90/445
К7	20	175	-195.329	2.891*10 <sup>-3</sup>	7.227*10 <sup>-3</sup>	7.527*10 <sup>-2</sup>	-130/60
К8	40	105	-129.274	2.160*10 <sup>-3</sup>	5.401*10 <sup>-3</sup>	5.625*10 <sup>-2</sup>	-48/60
К2′	50	117	-436.966	1.031*10 <sup>-3</sup>	2.577*10 <sup>-3</sup>	2.684*10 <sup>-2</sup>	-252/60
К9	80	125	-65.3569	3.975*10 <sup>-3</sup>	9.939*10 <sup>-3</sup>	1.035*10-1	-5/133

Таб. 3. Електрохимични характеристики на образци с различна стъпка на сканиране.

Определените от потенциодинамичните криви плътности на тока на корозия  $i_{corr}$  и потенциал на корозия  $E_{cor}$  са показани в графичен вид на фигури 5 и 6. От резултатите се вижда че  $E_{corr}$  и  $i_{corr}$  се влияят от стъпката на маркиране (Baumeister, M., & Dickmann, K., 2006), (Conde, A., & Colac, R., 2000), (Veiko, V., & Odintsova, G., 2014), (Zhang, L., & Lu, K., Y., & Feng, X., A., 2013), (Conde, A., & Garcia, I. 2001), (Lawrence, K., S., & Adams, P., D., 2013) и че при dx=80µm е образувана микроструктура на повърхността с близки корозионни характеристики до състоянието на необработената проба.



Фиг.5. Е<sub>согг</sub> (а) и і<sub>согг</sub> (б) на образци с различна стъпката на сканиране dx (постоянни честота v=50kHz, мощност P=20W, скорост v=125mm/s и продължителност на импулса τ =5ns).

Таблина 4. Ел	ектрохимични ха	рактеристики	на образни с	различна ског	рост на сканира	не
таолица и Цл	whippommin min m	ipuntepnerinni	па образції с	pussiin ina eno	poor na enampa	

					lcorr.,		
	V(mm/s)	Ест.mV	Ekor, mV	lkor, mA	mA/cm <sup>2</sup>	CR(mm/yr)	Epit.
Доставка	-	+205	-124.424	1.470*10 <sup>-5</sup>	3,670*10 <sup>-5</sup>	3.820*10 <sup>-4</sup>	-90/445
К1	75	+126	-422.203	1.102*10 <sup>-4</sup>	2.756*10 <sup>-4</sup>	2.870*10 <sup>-2</sup>	-257/138
К2	125	117	-436.966	1.031*10 <sup>-3</sup>	2.577*10 <sup>-3</sup>	2.684*10 <sup>-2</sup>	-254/4
КЗ	175	185	-333.934	1.022*10 <sup>-3</sup>	2.556*10 <sup>-3</sup>	2.662*10 <sup>-2</sup>	-190/190

На Фиг. 4(б) се вижда как различната скоростта на лазерното маркиране влияе върху потенциодинамичните криви при направените тестове за стомана AISI 304, а в Таблица 4 са обобщени електрохимичните характеристики. Анализът показва, че избраните скорости за лазерно маркиране (при фиксирани останали параметрите) оказват съществено влияние върху корозионното поведение. Това проличава и от представените хистограми на Фиг. 6. Вижда се че  $E_{corr}$  и  $i_{corr}$  се влияят от скоростта на маркиране, и че при скорост V=75mm/s имаме

корозионно поведение (по отношение на i<sub>corr</sub>) почти аналогично с това на необработената проба.



Фиг. 6 Есогг (а) и i<sub>corr</sub> (б) на образци с различна скорост на сканиране dx (постоянни честота ν=50kHz, мощност P=20W, стъпка dx =50 μm/s и продължителност на импулса τ =5ns).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Както може да се очаква в следствие на термичното въздействие на лазерния лъч в легираната с Сг неръждаема стомана AISI 304 (както показват проведените стандартни електрохимични тестове) настъпват изменения (вероятно свързани с т.н. "сензибилизация" - отделяне на хромови карбиди по границата на зърната и обедняване на хром на известни участъци) водещи до влошаване на корозионната устойчивост. Това се илюстрира и от питинговите образувания на повърхността на пробите (Фиг. 3).

Образците обработени със стъпка 20µm и 40µm показват липса на пасивна област върху кривата, и вместо нея област на влошено анодно разтваряне. По-големите стъпки на сканиране също влошават корозионното поведение, но в по-малка степен. Това се вижда ясно и от по-положителните стойности на  $E_{corr}$  (които са съпоставими с тези на изходното състояние) и по-малките стойности на  $i_{corr}$  (които се влошават с два порядъка при маркираните повърхности). От тази гледна точка по-големите стъпки на маркиране следва да се препоръчат при водене на процеса, в случаите когато корозионната устойчивост на изделието е от съществено значение.

Установяваме, че влошаването на корозионните характеристики на образците не зависи силно от скоростта на маркиране в изследвания диапазон V= 75-175 mm/s. Все пак по-малките скорости изглеждат по-подходящи за водене на процеса (вероятно заради постигане на по-хомогенна структура и морфология на повърхността).

Резултатите от експеримента зададоха обхват на работни лазерни параметри (режим на маркиране със стъпка dx=80  $\mu$ m и скорост V=75 mm/s, v=50kHz, P=20W, продължителност на импулса  $\tau$  =5ns), който се оказва най-подходящ от гледна точка на запазване корозионната устойчивост на стомана AISI 304.

Следва да се има пред вид, че корозионни параметри са определени и изчислени при предпоставката, че площта на корозионно въздействие при снемане на потенциодинамичната крива е еднаква за всички проби и не се отчита промяната в релефа. Това означава, че номиналните стойности на величините (Ecorr, icorr) след лазерно въздействие би следвало да се очакват даже по-негативни от тук приведените.

### Благодарности

Изследването е реализирано с финансова подкрепа по проект 2022-МТФ-01, към фонд "Научни изследвания" на РУ "Ангел Кънчев".

## REFERENCES

Silfvast W. Laser fundamentals. Cambridge University Press, UK, 1996, pp. 670.

Laser Physics and Applications, Subvolume A: Laser Fundamentals, Part 1, Fundamentals of light-matter interaction, Edited by H. Weber, G. Herziger, R. Poprawe, in New Series Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, Group VIII, Volume 1, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (2004), pp. 263.

Eichler, H., J. Eichler, O. Lux, Lasers. Basics, Advances and Applications, Springer, 2018 Laakso P, Ruotsalainen S, Pantsar H, Penttila R. "Relation of laser parameters in color marking of stainless steel", Phys B Condens Matter, 2009, pp.378–380, Corpus ID: 5544646

Leone C., Genna S., Caprino G., and De Iorio I., "AISI 304 stainless steel marking by a Qswitched diode pumped Nd: YAG laser," J. Mater. Process. Technol. 210(10), 1297–1303 (2010)

Baumeister M., Dickmann K., and Hoult T., "Fiber laser micro-cutting of stainless-steel sheets," Appl. Phys. A85(2), 121–124 (2006).

Conde A., Colac R., Vilar R., and de Damborenea J., "Corrosion behaviour of steels after laser surface melting," Mater. Des. 21(5), 441–445 (2000).

Veiko V., Odintsova G., Ageev E., Karlagina Y., Loginov A., Skuratova A., and Gorbunova E., "Controlled oxide films formation by nanosecond laser pulses for color marking," Opt. Express 22(20), 24342–24347 (2014)

Zhang L., Zhang Y. K., Lu J. Z., Dai F. Z., Feng A. X., Luo K. Y., Zhong J. S., Wang Q. W., Luo M., and Qi H., "Effects of laser shock processing on electrochemical corrosion resistance of ANSI 304 stainless steel weldments after cavitation erosion," Corros. Sci. 66, 5–13 (2013).

Conde A., Garcia I., and de Damborenea J. J., "Pitting corrosion of 304 stainless steel after laser surface melting in argon and nitrogen atmospheres," Corros. Sci. 43, 817–828 (2001).

Lawrence S. K., Adams D. P., Bahr D. F., and Moody N. R., "Mechanical and electromechanical behavior of oxide coatings grown on stainless steel 304L by nanosecond pulsed laser irradiation," Surf. Coat. Technol. 235, 860–866 (2013).