

UNIVERZITA PALACKÉHO V OLMOUCI

Přírodovědecká fakulta



DISERTAČNÍ PRÁCE

Lenka Řiháková

2018

UNIVERZITA PALACKÉHO V OLOMOUCI

Přírodovědecká fakulta



Mgr. Lenka Řiháková

**NETRADIČNÍ VYBRANÉ APLIKACE LASEROVÝCH
TECHNOLOGIÍ**

Katedra Experimentální fyziky

Společná laboratoř optiky Univerzity Palackého a Fyzikálního ústavu
Akademie věd České republiky

Školitel: Prof. RNDr. Miroslav Hrabovský, DrSc.

Studijní program: Fyzika

Obor: Aplikovaná fyzika

Forma studia: prezenční

Olomouc 2018

Prohlašuji, že jsem disertační práci vypracovala samostatně pod vedením prof. RNDr. Miroslava Hrabovského, DrSc., za použití literatury uvedené v závěru práce.

V Olomouci dne

.....

Mgr. Lenka Řiháková

Děkuji svému školiteli prof. RNDr. Miroslava Hrabovského, DrSc. za pracovní podmínky, které mi vytvořil, za odborné vedení, podporu a pomoc, kterou mi během studia poskytoval.

Dále bych ráda poděkovala RNDr. Haně Chmelíčkové za uvedení do problematiky laserového obrábění, cenné rady a pomoc a podporu při realizaci experimentů během celého studia.

Další poděkování patří rovněž RNDr. Petru Schovánkovi za zajištění technického zázemí pro přípravu a vyhodnocení experimentů a za odborné konzultace z oblasti laserového obrábění. Mé poděkování je určeno i dalším blízkým spolupracovníkům za vytvoření příjemného a podnětného pracovního prostředí.

Děkuji také prof. Antonio Anconovi, Ph. D. a Rosarii Anna Picca, Ph. D., kteří umožnili mou stáž na Univerzitě Aldo Moro v Bari, Itálie a po celý průběh stáže mi zajišťovali technické zázemí, poskytovali podporu a dávali cenné rady.

Tato práce vznikla za podpory projektu IGA Koherenční a nelineární optika – Vybrané kapitoly IX, č. IGA_PrF_2018_009.

Bibliografická identifikace

Jméno a příjmení autorky:	Mgr. Lenka Řiháková
Název práce:	Netradiční vybrané aplikace laserových technologií
Typ práce:	Disertační
Pracoviště:	Společná laboratoř optiky Univerzity Palackého a Fyzikálního ústavu Akademie věd České republiky
Vedoucí práce:	Prof. RNDr. Miroslav Hrabovský, DrSc.
Rok obhajoby práce:	2018

Abstrakt: Tato práce se věnuje dvěma odlišným tématům z oblasti současných laserových technologií a jejich využití. Prvním tématem je laserové obrábění keramických materiálů v závislosti na parametrech procesu. V první části práce jsou tedy popsány vlastnosti keramických materiálů, především hliníkové keramiky, mechanismy obrábění keramiky a v experimentální části je realizováno několik technik obrábění hliníkové keramiky. Konkrétně je práce zaměřena na vrtání keramiky pomocí pevnolátkových Nd:YLF a Nd:YAG laserů a pomocí kvazi-kontinuálního ytterbiového vláknového laseru, řezání keramiky vícenásobnými přejezdy pomocí Nd:YAG laseru a vláknového laseru a také gravírování keramiky pomocí Nd:YLF laseru. Jednotlivé procesy jsou zkoumány a hodnoceny z hlediska vlivu parametrů procesu např. energie pulsu, délky pulsu, frekvence pulsu, počtu pulsů, výkonu záření a dalších parametrů a pro každý proces jsou nalezeny optimální parametry, při kterých nevznikají defekty jako např. praskání.

Druhá část práce je zaměřena na syntézu mono a bimetalických Cu, Ag a Cu/Ag nanočástic, jelikož jsou oba tyto kovy široce využívány pro své antimikrobiální vlastnosti. Nanočástice byly připraveny laserovou ablací v kapalině pomocí dvou krokového procesu probíhajícího v průtokové cele. Průtoková cela byla navržena a vyrobena tak, aby umožňovala odvedení v ní syntetizovaných koloidních nanočástic, jakmile jsou vytvořeny a snižovala tak jejich další interakci s laserovým zářením. Experimenty byly realizovány pomocí femtosekundového vláknového laseru vyzařujícího na vlnové délce 1 030 nm. Terčíky stříbra nebo mědi byly alternativně

vybrány jako první ablatovaný materiál, načež následovala ablace druhého kovu přímo do koloidního roztoku prvního kovu. Ve všech případech byl použit chitosan jako činidlo zabraňující růstu nanočástic v jeho optimální koncentraci 1 g/L v 0,1% vodném roztoku kyseliny octové. Mono a bimetalické nanočástice byly zkoumány a charakterizovány pomocí Transmisní Elektronové Mikroskopie, UV-VIS spektroskopie a Fotoelektronové spektroskopie za účelem určení jejich struktury, morfologie a chemického složení.

Klíčová slova:

laserové obrábění, hliníková keramika, pevnolátkové lasery, vláknové lasery, laserové vrtání, řezání a gravírování, parametry procesu syntéza nanočástic, bimetalické nanočástice, ablace, průtoková cela, koloidní roztok, TEM, UV-VIS spektroskopie, Fotoelektronová spektroskopie

Počet stran: 150

Jazyk: český

Bibliographical identification

Author's first name and surname:	Mgr. Lenka Řiháková
Title:	Unusual selected applications of laser technologies
Type of thesis:	Doctoral
Department:	Joint Laboratory of Optics of Palacky University and Institute of Physics of the Czech Academy of Sciences
Supervisor:	Prof. RNDr. Miroslav Hrabovský, DrSc.
Year of presentation:	2018

Abstract: This thesis is devoted to two different topics concerning current laser technologies and their exploitation. First topic is laser machining of ceramic materials in dependence on process parameters. In the introduction part the properties of ceramic materials, namely alumina ceramic and ceramic machining mechanisms are described and in the experimental part several techniques of machining alumina ceramics are realized. Specifically the thesis is focused on the drilling of ceramics using solid state lasers Nd:YLF and Nd:YAG and using quasi-continuous ytterbium fibre laser, multi-pass cutting of ceramics using Nd:YAG laser and fibre laser and also engraving of ceramics using Nd:YLF laser. Particular processes were investigated and evaluated in terms of the effect of process parameters, for example pulse energy, pulse length, pulse frequency, number of pulses, radiation power and other parameters and for each process the optimum parameters that do not cause defects like cracking were found.

Second part of the thesis is focused on synthesis of mono and bimetallic Cu, Ag and Cu/Ag nanoparticles as both these metals are characterized by antimicrobial properties. Nanoparticles were prepared by laser ablation in liquid using a two-step process taking place in a flowing cell. The flowing cell was designed and developed so that it could remove the as-synthesized colloidal particles as soon as they are obtained, thus reducing their interactions with incident laser pulses. Experiments were realized by femtosecond fibre laser emitting at wavelength of 1 030 nm. Silver and copper targets were alternatively selected as first ablated material, followed by the ablation of the second metal directly to the colloidal solution of first metal. In all cases chitosan was

used as ultimate capping agent at its optimal working concentration of 1 g/L in 0,1% aqueous solution of acetic acid. Mono and bimetallic nanoparticles were analyzed and characterized by Transmission Electron Microscopy, UV-VIS spectroscopy and X-ray Photoelectron spectroscopy to evaluate their structure, morphology and chemical composition.

Key words:

laser machining, alumina ceramics, solid-state lasers, fiber lasers, laser drilling, cutting and engraving, process parameters, nanoparticles' synthesis, bimetallic nanoparticles, ablation, flowing cell, colloid solution, TEM, UV-VIS spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy

Numer of pages: 150

Language: Czech

OBSAH

ČÁST 1 – LASEROVÉ OPRACOVÁNÍ KERAMIKY.....	12
Úvod.....	12
1 Keramika a její vlastnosti	14
1.1 Dělení keramických materiálů	14
1.1.1 Tradiční keramika	14
1.1.2 Pokročilá keramika	15
1.2 Hliníková keramika.....	17
1.3 Výroba keramických materiálů.....	18
1.3.1 Příprava keramických surovin	19
1.3.2 Sušení.....	19
1.3.3 Tvarování	19
1.3.4 Tepelné zpracování	20
1.4 Využití konstrukčních keramických materiálů	21
2 Obrábění keramických materiálů	21
2.1 Interakce laserového záření s pokročilou keramikou	22
2.1.1 Absorpce laserové energie a mnohonásobné odrazy	23
2.1.2 Termální jevy	24
2.2 Laserové vrtání keramiky	30
2.3 Laserové řezání keramiky	33
2.4 Nastavení parametrů procesu při obrábění keramiky	37
2.4.1 Mechanismus propagace trhliny	38
3 Materiál a metody.....	40
3.1 Analyzátor laserového svazku Spiricon.....	40
3.2 Termoelektrický měřič výkonu laserového svazku	41
3.3 Laserová rastrovací konfokální mikroskopie.....	42
3.4 Použité laserové systémy	43

3.4.1	Laserový systém KLS 246-102.....	43
3.4.2	Laserový systém Quantronix 527 DP-N.....	44
3.4.3	Laserový systém IPG YLR-150/1500-QCW-MM-AC.....	47
3.5	Studovaný materiál	48
4	Výsledky.....	49
4.1	Vrtání keramiky Nd:YLF laserem	49
4.2	Vrtání keramiky Nd:YAG laserem	51
4.2.1	Vrtání základním rezonátorem.....	51
4.2.2	Vrtání speciálním rezonátorem.....	58
4.3	Vrtání keramiky QCW laserem	63
4.4	Řezání keramiky vícenásobnými přejezdy Nd:YAG laserem	69
4.4.1	Optimalizace kombinace frekvence a energie pulsu.....	70
4.4.2	Závislost hloubky a šířky spáry na počtu přejezdů.....	71
4.4.3	Zjišťování limitního výkonu v pulsu při konstantní energii	74
4.5	Řezání keramiky vícenásobnými přejezdy QCW laserem	75
4.6	Gravírování keramiky Nd:YLF laserem	79
4.6.1	Závislost hloubky a šířky spáry na rychlosti procesu	79
4.6.2	Závislost hloubky a šířky spáry na výkonu záření.....	82
4.6.3	Závislost hloubky a šířky spáry na počtu přejezdů.....	84
	Závěr	87
	Summary.....	91
	Seznam použité literatury	95
	ČÁST 2 – SYNTÉZA NANOČÁSTIC LASEROVOU ABLACÍ.....	105
	Úvod.....	105
1	Nanočástice.....	106
1.1	Nanočástice mědi a stříbra, vlastnosti a aplikace	106
1.2	Bimetalické nanočástice	109

2	Syntéza nanočástic laserovou ablací v kapalině	110
2.1	Mechanismus generace nanočástic laserovou ablací	111
2.1.1	Interakce laserového svazku s materiálem.....	111
2.1.2	Generace nanočástic laserovou ablací - postup	112
2.1.3	Mechanismus generace nanočástic laserovou ablací v kapalině	113
2.2	Vliv parametrů procesu na velikost nanočástic a jejich distribuci.....	114
3	Materiál a metody.....	116
3.1	Laser Active Fiber Systems GmbH	116
3.2	Průtoková cela.....	117
3.3	Syntéza mono a bimetalických nanočástic v přítomnosti chitosanu.....	118
3.4	Charakteristika nanočástic	119
3.4.1	Elektronová mikroskopie	119
3.4.2	UV-VIS spektroskopie.....	120
3.4.3	Rentgenová fotoelektronová spektroskopie.....	121
4	Výsledky a diskuse	122
4.1	Syntéza monometalických nanočástic	123
4.2	Syntéza bimetalických nanočástic	127
	Závěr	133
	Summary.....	135
	Seznam použité literatury	137
	SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK.....	144
	SEZNAM AUTORČINÝCH PUBLIKACÍ A PUBLIKACÍ S PŘÍSPĚNÍM AUTORKY	147

ČÁST 1 – LASEROVÉ OPRACOVÁNÍ KERAMIKY

Úvod

Během několika posledních desetiletí dramaticky vzrostl zájem o keramické materiály díky jejím vynikajícím vlastnostem jako je pevnost při vysoké teplotě, odolnost vůči opotřebením, vysoká tvrdost, vysoký tepelný a elektrický odpor a chemická stabilita, které je předurčují pro využití v široké škále průmyslových aplikací v oblasti mechanického, automobilového, leteckého, biologického a chemického inženýrství. Díky zachování těchto vynikajících vlastností materiálu při zvýšených teplotách a v chemicky agresivních prostředích může být keramika exkluzivním řešením problémů v inženýrství. Na druhou stranu, mají tyto vlastnosti několik omezení, jako je obtížnost výroby, vysoké náklady a špatná reprodukovatelnost pro praktické aplikace.

Rozvoj efektivní obráběcí techniky je jedním z klíčových úkolů pro použití technické keramiky ve strojírenských oblastech. Procesy mechanického obrábění (např. broušení) jsou považovány za nejžádanější a nejspolehlivější techniky, které splňují požadavky na rozměrovou přesnost. Bohužel většina technik mechanického obrábění nemůže být u keramiky použita kvůli křehkosti a tvrdosti materiálu. Laserové obrábění představuje alternativní techniku pro obrábění křehkých a tvrdých materiálů jako je keramika prostřednictvím tavení, odpařování či ablace, což potenciálně poskytuje rychlé a flexibilní obrábění bez opotřebením nástroje, vibrací a řezných sil. Vzájemný pohyb laserového svazku a obrobku může být snadno automatizován pomocí CNC stolů a lze tak dosáhnout 3D obrábění.

Během několika posledních let bylo provedeno mnoho studií, které demonstrovaly obrábění keramiky pomocí laserů. Nicméně, některá omezení (vznik prasklin, nízká rychlost úběru materiálu při řezání keramických materiálů s tloušťkami nad 2 mm, vznik teplem ovlivněné oblasti, špatná povrchová úprava, vznik lomů a depozice roztaveného materiálu) způsobené intenzivním tepelným účinkem a vadami laserového obrábění nebyla stále vyřešena. Tyto vady omezují použití laserových obráběcích technik při opracování keramiky. Dostupnost vysokovýkonových vláknových laserů s vysokou kvalitou svazku a ultrakrátkých pulsních laserů s galvanometrickými zrcadlovými skenery otevřela nové možnosti pro dosažení laserového obrábění s vysokou konečnou kvalitou a přesností. Některé výhody obrábění

keramiky pomocí těchto laserů byly demonstrovány. Bohužel některé vědecké problémy nebyly předchozími studii a technikami vyřešeny:

Praskání při laserovém obrábění keramiky je největším problémem. Teplé poškození při obrábění infračerveným zářením bylo v minulosti považováno za nevyhnutelné.

Rychlost odstraňování materiálu při obrábění keramiky je stále nízká, i když je vyšší než při mechanickém obrábění. Pro vysokovýkonové lasery nemůže být rychlost obrábění příliš zvýšena vzhledem k významnému tepelnému poškození, které může vyvolat tvorbu trhlin.

Kvalita povrchové úpravy po laserovém obrábění keramiky je nižší než při mechanickém obrábění. Drsnost opracovaného povrchu je dalším problémem při makroobrábění. Nízká kvalita povrchové úpravy bývá přisuzována charakteristickým vlastnostem laserového obrábění (oscilace taveniny, re-depozice). Následné mechanické opracování je nezbytné pro získání vysoké kvality povrchových úprav. Ačkoli ultrakrátké lasery prokázaly schopnost obrábění s dobrou kvalitou povrchových úprav, nízká rychlost obrábění omezuje jejich využití.

Dosud ještě nebyly úplně odhaleny přesné mechanismy laserového obrábění keramických materiálů díky komplikovaným fyzikálním jevům probíhajícím během obrábění. Proto je velmi obtížné kontrolovat proces laserového obrábění tak, aby byla získána kvalitní povrchová úprava.

Vzhledem k výše uvedeným problémům při obrábění keramiky je nezbytné další studium vlivu procesních parametrů na kvalitu procesu a rychlost obrábění, vyšetřit neodhalené mechanismy procesu a prozkoumat nové potenciální techniky a dosáhnout tak vysoce kvalitního obrábění keramických materiálů. Cílem této práce je zkoumat proveditelnost, vlastnosti a potenciální zlepšení obrábění keramiky pomocí různých laserových systémů pracujících s různými parametry za různých podmínek. Konkrétně byly v této práci zkoumány procesy laserového vrtání, řezání a gravírování keramiky pomocí pevnolátkového Nd:YAG a Nd:YLF laseru a kvazikontinuálního vláknového yterbiového laseru. Jednotlivé procesy byly zkoumány a analyzovány v závislosti na parametrech procesu (délka pulsu, energie pulsu, počet pulsů, výkon záření) a pro každou metodu byly nalezeny optimální parametry s cílem dosáhnout kvalitního obrábění keramiky v praxi. Vzorčky byly pozorovány a hodnoceny pomocí skenovacího konfokálního mikroskopu OLYMPUS LEXT 3100.

1 Keramika a její vlastnosti

Keramické materiály jsou anorganické nekovové materiály, mezi jejichž vlastnosti patří vysoká tvrdost, křehkost a odolnost proti korozi a teple. Keramické materiály mají krystalickou nebo částečně krystalickou strukturu se skelnou fází a póry, což je samostatná fáze se zcela specifickými fyzikálně mechanickými vlastnostmi. Ve 20. století byly vyvinuty pokročilé keramické materiály, které našly daleko širší uplatnění ve strojírenství než tradiční keramika (porcelán, cihly, cement) [1, 2].

Pokročilá keramika je dále klasifikována jako konstrukční a funkční keramika. Funkční keramika se často používá jako součást elektronických součástek díky jejím elektrickým, magnetickým, dielektrickým, feroelektrickým, optickým a dalším vlastnostem, které hrají aktivní úlohu v elektronice. Konstrukční keramika je využívána jako stavební prvek ve strojírenském průmyslu. Ve srovnání s jinými konstrukčními materiály (kovy, nekovy) nabízí konstrukční keramika řadu zlepšení, např. lepší trvanlivost, spolehlivost, chemickou stabilitu, tvrdost, mechanickou pevnost při zvýšených teplotách, odolnost proti opotřebení a tepelný odpor. Do kategorie konstrukční keramiky spadá mnoho sloučenin, včetně oxidů, karbidů, nitridů, boridů a křemičitanů. Také do ní řadíme skelnou keramiku a kompozitní materiály s polymerní, kovovou a keramickou maticí. Nejčastěji používanou konstrukční keramikou jsou oxid hlinitý (Al_2O_3), oxid zirkoničitý (ZrO_2), nitrid hliníku (AlN), nitrid křemíku (Si_3N_4), a karbid křemíku (SiC) [3].

Keramické materiály jsou vázány meziatomovými vazbami iontovými a kovalentními. Jejich vazba však není čistě iontová nebo kovalentní, zpravidla se objevují obě vazby navzájem. V krystalické struktuře převažují složité mřížky kubické a hexagonální [3, 4].

1.1 Dělení keramických materiálů

Pro rozdělení keramických materiálů v současnosti neexistuje žádná specifická norma. Proto lze keramiku všeobecně rozčlenit takto [2, 5]:

1.1.1 Tradiční keramika

Vyrábí se z přírodních surovin (kaolín, jíl, cihlářská hlína), především na bázi silikátových surovin. Jedná se převážně o materiály heterogenní, které po vypálení obsahují krystaly různého složení, značný podíl skelné fáze a pórů. Z toho důvodu tuto

keramiku nazýváme jako skelnou nebo porézní. U skelné keramiky využíváme hlavně její izolační vlastnosti (výroba tepelných a elektrických izolátorů). Mezi tradiční keramiku lze zařadit i porcelán, dlaždice, obklady, cihly a zdravotní keramiku.

1.1.2 Pokročilá keramika

Tato keramika je vyráběna převážně ze syntetických surovin. Jde o novější typ keramiky, který se využívá v řadě technických aplikací, zejména za extrémních podmínek. Má výbornou chemickou odolnost, žáruvzdornost, odolnost proti opotřebení a pevnost v tlaku. Navíc, oproti keramice tradiční musí odolávat kolísání teplot a zatížení.

a) **Keramika oxidová**

Obsahuje 99,5% Al_2O_3 , má vysokou tvrdost, otěruvzdornost a výbornou chemickou odolnost a stabilitu při vysokých teplotách. Naopak má malou odolnost proti mechanickému a tepelnému rázovému zatížení a ohybovou pevnost.

Čistá – Al_2O_3

Čistá oxidová keramika má bílou barvu a skládá se hlavně z oxidu hlinitého a přísad (asi 2 % až 5 % oxidu zirkoničitého). Oxid zirkoničitý se přidává ke zvýšení lomové houževnatosti keramických nástrojů, aniž by to ovlivnilo jejich odolnost proti opotřebení. Čistá oxidová keramika má obecně nízkou tepelnou vodivost, a proto je náchylná na tepelný šok při obrábění.

Polosměsná – $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2 + \text{CoO}$

Obsahuje 15 % až 20 % oxidu zirkoničitého, ale může obsahovat i jiné složky, např. oxid kobaltnatý. Ve srovnání s čistou oxidovou keramikou má větší pevnost. ZrO_2 a zlepšení technologie výroby podstatně snižuje náchylnost k lomu a zároveň zvyšuje houževnatost.

Směsná – $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiC}$, $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiN}$, $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2 + \text{TiC}$, $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2 + \text{TiN}$

Směsná keramika obsahuje oxid hlinitý, karbid titanu (30 hm. % až 40 hm. %) nebo nitrid titanu. Rozptýl těchto tvrdých částic zvyšuje tvrdost při teplotě 800 °C. Současně je zlepšena lomová houževnatost a pevnost v ohybu v důsledku zpomalování, odkloňování a větvení trhlin rovnoměrně rozptýlenými tvrdými částicemi. Nižší délková roztažnost a vyšší tepelná vodivost směsné keramiky zlepšuje odolnost vůči tepelným šokům a cyklickému tepelnému

zatížení. Směsná keramika má černou nebo tmavě hnědou barvu, v závislosti na tom, zda byl přidán TiC nebo TiN.

Keramika neoxidová (nitridová)

Je tvořena širokou škálou materiálů, které lze rozdělit na kovové a nekovové bez ostré hranice mezi skupinami. Dosahují velmi vysokých teplot tavení, až 1 800 °C a většinou vynikají velmi dobrou tvrdostí. Nejčastěji jsou to materiály na bázi nitridů a karbidů. Do této skupiny patří např. SiC, Si₃N₄, ale také zde můžeme zařadit polykrystalický diamant a nitrid či karbid bóru.

Keramické materiály na bázi SiC

Hlavní součástí této keramiky je převážně hexagonální α SiC nebo kubický β SiC. Vlastnosti závisí na typu a čistotě prášku, na použitých přísadách a na způsobu přípravy. Lze ji připravovat několika způsoby a to žárovým lisováním, slinováním bez tlaku či reakčním slinováním.

Konstrukční keramika typu Si₃N₄

Tento typ keramiky je na bázi Si₃N₄. Vyskytuje se ve fázích $\alpha+\beta$. Výchozí prášky se připravují jak v α , tak v β fázi. Mohou se výrazně lišit čistotou, rozměry i tvary zrn. Vlastnosti závisí především na technologii její přípravy a na druhu slinovacích přísad. Jako slinovací přísada se používá několik desetin procentní až několika procentní MgO, Y₂O₃, atd. Metody přípravy této keramiky jsou žárové slinování, slinování bez užití tlaku, reakční slinování tuhými roztoky oxidů kovů jako Al₂O₃, MgO, BeO. *Konstrukční keramika z karbidu, nitridu boru*

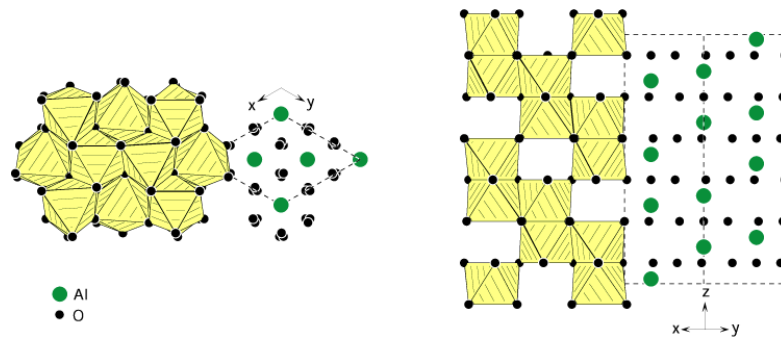
Karbid boru B₄C je po diamantu a borazonu (BN) nejtvrdším materiálem. Tato keramika se tvaruje především žárovým lisováním. Nitrid boru má dvě modifikace, a to hexagonální BN, který je velmi dobrý elektrický izolant a má výbornou odolnost vůči náhlým změnám teploty a kubický BN, který se připravuje za vysokých tlaků a teplot a po diamantu má nejvyšší tvrdost.

Mezi pokročilou keramikou také patří biokeramika, která musí splňovat velmi vysoké nároky na pevnost, odolnost vůči vnitřnímu prostředí těla člověka a v neposlední řadě musí být zdravotně nezávadná. Využívá se ve zdravotnictví především na výrobu implantátů - např. hlavice kloubů. Mezi pokročilou keramikou lze také zařadit řeznou keramiku. U této keramiky je především využíváno její vysoké tvrdosti, která zůstává zachována i při vysokých teplotách. Používá se zejména k výrobě řezné techniky, kde je potřeba dobré otěruvzdornosti a tvrdosti, např. při rychlořezném obrábění.

1.2 Hliníková keramika

Hliníková keramika je jednou z nejčastěji používaných konstrukčních keramik v různých oblastech průmyslu díky dobré mechanické pevnosti, odolnosti vůči teple, korozi a opotřebení a díky izolačním vlastnostem. Obvykle se používá pro výrobu obráběcích strojů, tepelně odolných obalů, elektronických součástek a žáruvzdorného obložení. Substráty a hliníková keramika se vyznačují vynikající dielektrickou pevností, tepelnou stabilitou a vodivostí, hladkým povrchem a nižší porozitou, vysokou tepelnou odolností, odolností vůči deformaci, vysokou teplotní a chemickou stabilitou a velmi stabilní pevností v lomu [6]. Proto jsou nejčastěji využívány v elektronice jako substráty pro čipové rezistory a hybridní integrované obvody nebo jako elektrické izolátory. Vzhledem k širokému využití byla hliníková keramika vybrána jako experimentální vzorek [7].

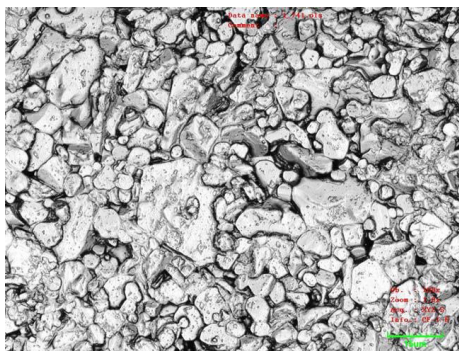
Existuje několik krystalických forem oxidu hlinitého, jmenovitě α , β , γ , δ - Al_2O_3 atd. Termodynamicky nejstabilnější je forma α - Al_2O_3 známá jako korund. Krystalová struktura Al_2O_3 má jednoduché schéma (obr. 1.1): ionty kyslíku mají husté šesterečné (hexagonální) uspořádání a tvoří vrstvy kolmé na trojspirálovou osu. Kationy Al jsou uloženy mezi těmito vrstvami v podobě hexaedrů a vyplňují dvě třetiny osmistěnových (oktaedrických) dutin. Přitom každá skupina tří iontů kyslíku vytváří společnou plochu pro dva sousední oktaedry v sousedních vrstvách.



Obr. 1.1: Rhomboedrální krystalová struktura α - Al_2O_3 (prostorová skupina $R3, -c$). Vpravo je tato vrstva promítána podél $[110]$ ve směru $[8]$.

Konstrukční polykrystalická hliníková keramika je obvykle slinována z prášku α - Al_2O_3 při vysoké teplotě ($> 1300\text{ }^\circ\text{C}$). Typická mikrostruktura hliníkové keramiky je ukázána na obr. 1.2. Obecně je hliníková keramika rozdělována do dvou hlavních skupin; první, kam řadíme hliníkovou keramiku s obsahem oxidu hlinitého nejméně 99 % a druhou, do níž patří hliníková keramika s obsahem oxidu hlinitého v rozmezí 80 % až 99 % [9]. Tab. 1.1 uvádí vlastnosti hliníkové keramiky patřící do různých tříd. Hliníková keramika s vysokou čistotou se vyznačuje vysokou hustotou ($> 3,75\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$),

vysokou teplotou slinování (1 500 °C až 1 900 °C) a relativně dobrými mechanickými vlastnostmi. Hliníková keramika s nižší čistotou je levnější a proto je atraktivní pro účely, kde jsou její vlastnosti dostatečné [10].



Obr. 1.2: Typická mikrostruktura hliníkové keramiky.

Třída	Al ₂ O ₃ (%)	Porozita (%)	Hustota (g.cm ⁻³)
A1	99,6	0,2 - 3,0	3,75 - 3,95
A2	99,8	< 1	3,97 - 3,99
A3	99,5	< 1	3,90 - 3,99
A4	99,6	3 - 6	3,75 - 3,85
A5	99,0	1 - 5	3,76 - 3,94
A6	96,5 - 99,0	1 - 5	3,71 - 3,92
A7	94,5 - 96,5	2 - 5	3,60 - 3,90
A8	86,0 - 94,5	2 - 5	3,40 - 3,90
A9	80,0 - 86,0	3 - 6	3,30 - 3,60

Tabulka 1.1: Vlastnosti hliníkové keramiky různých tříd [9].

1.3 Výroba keramických materiálů

Výroba keramiky je založena na vytvarování a tepelném zpracování práškových látek, které se žářem zpevní a zhutní. Vznikne polykrystalický produkt, jehož fázové složení se může vlivem vysokoteplotních reakcí lišit od výchozí směsi. Krystalickými fázemi u klasické keramiky jsou často minerály známé v přírodě, které se vyznačují pevností, chemickou odolností a stálostí za zvýšených teplot. Většina tradičních i pokročilých keramik se vyrábí slinováním keramických práškových surovin. Základní kroky při výrobě keramiky jsou:

- Příprava keramických surovin (práškové směsi) k tvarování mletím nebo mícháním
- Sušení
- Tvarování
- Tepelné zpracování (slinování, zhutňování)

- Úpravy povrchu

1.3.1 Příprava keramických surovin

Na výrobní proces i na vlastnosti produktu má vliv chemické a minerálové složení surovin, velikost částic a stav jejich povrchu. Všechny tyto veličiny mohou být proměnné v širokém rozmezí. Pro získání požadovaných vlastností je nutné dát mimořádnou péči přípravě práškové směsi před tvarováním [1, 11]. V případě keramických prášků se aplikují převážně chemické postupy, zajišťující řízenou nukleaci i vlastní růst částic z roztoku nebo plynné fáze. Podle potřeby můžeme prášek upravit mletím, míšením, sušením a tříděním.

1.3.2 Sušení

Sušením se snižuje obsah kapalného pojiva. Pevné částice prášku se k sobě přibližují, stýkají se v bodech nebo plochách a hmota se jako celek smršťuje. Smršťování probíhá až do doby, kdy se částice navzájem dotknou. Od tohoto okamžiku rychlost sušení klesá. Jak se částice přiblíží na dotek, tak podstatná část smršťování je skončena [1]. Nesprávný postup sušení vede k vážným poruchám. Když neprobíhá odstraňování vlhkosti a smršťování rovnoměrně v celé hmotě, vznikají tahová napětí v sušší zóně a při překročení meze pevnosti způsobují vznik trhlin.

1.3.3 Tvarování

Před vlastním vytvářením, kdy se z prášku připravuje základní tvar výrobku, se do suroviny přidávají další chemické látky. Tyto látky se nazývají přísady. Důležité přísady jsou vazební (usnadňují manipulaci s polotovarem), lubrikační (snižují tření mezi částicemi samotnými a mezi částicemi a formou), slinovací (ovlivňují a zlepšují difúzi) a plastifikátory (zajišťují dokonalé vyplnění tvaru) [1, 4, 11].

Postupy využívající se pro tvarování jsou:

- Lisování - částice keramického prášku se lisují za sucha, v plastickém stavu nebo za mokra v závislosti na typu zpracovávaného materiálu.
- Vytlačování a plastické vytváření - keramické díly stejného průřezu se vyrábí vytlačováním keramického prášku a pojiva v plastickém stavu přes tvarovací nástroj.
- Izostatické lisování - probíhá za tepla i za studena. Tímto způsobem je možné zhotovit tvarově členité součástky (lopatky, disky).

- Metody suspenzního lití do porézních forem - vhodné pro tvarování dílů s tenkými stěnami a komplexními tvary.
- Injekční vstřikování - moderní metoda, která se uplatňuje především při výrobě pokročilých keramických materiálů.

1.3.4 Tepelné zpracování

Za vysoké teploty nastane konečná fixace tvaru zpevněním hmoty a to procesem tzv. slinování. Speciální postupy slinování jsou tlakové lisování (žárové lisování HP, žárové izostatické lisování HIP) a reakční slinovací proces.

- Slinování - je proces tepelného zpracování, při kterém se prášek ve výlisku zhutní jako důsledek souhrnu převážně fyzikálních procesů, aby výlisek získal požadované složení. Prášek má oproti masivnímu tělesu podstatně větší měrný povrch a tím i vyšší povrchovou energii. Přebytek této energie je hnací silou při slinování, jelikož se výlisek snaží snížit povrchovou energii. Mechanismus tohoto procesu je difúze atomů. Difúze se uvede do pohybu dodáním aktivační energie v podobě tepla a začíná na styčných plochách zrn nebo na hranicích zrn. Výsledkem atomárního transportu je zhutnění výlisku a ubývání pórovitosti. V praxi se vypalovací teploty pohybují nejčastěji mezi 1 000 °C až 1 400 °C [4, 11].
- Žárové lisování (Hot pressing, HP) - je významnou metodou k urychlení slinování a dosažení vysokých konečných hustot, kdy látky slinují pod vnějším tlakem, který umožňuje plastickou deformaci částic. Probíhá přeskupováním zrn skluzem po rozhraních a difúzí z míst vystavených tlaku do míst s tahovým napětím. Teploty při tlakovém slinování jsou o několik set stupňů vyšší než při slinování za normálního tlaku. Lisovací tlaky jsou v rozmezí od 40 MPa až do 60 MPa [1].
- Žárové izostatické lisování (Hot isostatic pressing, HIP) - je metoda tepelného slinování prášku, kdy pomocí vysokého tlaku a teploty se snižuje poréznost a zvyšuje hustota různých keramických materiálů. Používá se inertní plyn (nejčastěji argon nebo helium), který působí na těleso rovnoměrně ze všech stran. Současně v atmosféře plynu probíhá ohřev tělesa, kterým je patrona naplněná práškem. Toto lisování se provádí pod tlaky 100 MPa až 300 MPa a při teplotě 2 000 °C [1, 4].

- Reakční slinování - tato metoda využívá poznatku, že pevné látky jsou snáze neformovatelné v intervalu teplot. Chemickou cestou se aktivuje proces spékání. Probíhající chemické reakce produkují nové fáze, které krystalizují v pórech nebo na konkrétních plochách částic a zintenzivňují vlastní zhutňování[1, 11].

1.4 Využití konstrukčních keramických materiálů

Keramika je se svými vynikajícími elektrickými, magnetickými, tepelnými a chemickými vlastnostmi nepostradatelná v průmyslu elektrotechnickém a elektronickém. Díky jejím mechanickým vlastnostem za vysokých teplot, odolností proti otěru a dalším termomechanickým vlastnostem se uplatňuje ve strojírenství, hutnictví, chemickém a textilním průmyslu [4, 11, 12]. Konstrukční keramiku lze použít např. jako brusné materiály pro řezání, broušení a leštění (oxid hlinitý a karbid křemíku), řezné nástroje (keramika na bázi oxidu hlinitého), ložiska (nitrid křemíku), tepelné stroje a výměníky (karbid křemíku), ořevzdorné součásti s vysokou tvrdostí, chemickou odolností, houževnatostí, pevností a korozní odolností. Jako materiál se nejčastěji používá oxid hlinitý, nitrid křemíku, karbid křemíku či karbid bóru. Keramiku nalezneme také v lékařství jako dentální nebo ortopedické implantáty nebo ve vojenství pro výrobu např. raketových trysek a součástí pro spalovací motory. Zde se využívá oxid hlinitý, karbid bóru a křemíku nebo borid titanu na pancéřování vojenských strojů (letadel a helikoptér).

2 Obrábění keramických materiálů

Pro obrábění pokročilé keramiky bylo v minulosti použito několik laserů zahrnujících CO₂, Nd:YAG, Nd:YVO₄ lasery, excimerové, vláknové, diodové lasery a ultrakrátké (pikosekundové, femtosekundové) pulsní lasery. Každý laser pracuje na dané vlnové délce a je vhodný pro určité aplikace. Přestože mohou některé z těchto laserů pracovat v kontinuálním i pulsním režimu, jsou pulsní lasery vhodnější pro opracování keramiky díky efektivnější kontrole pracovních parametrů [13]. IR lasery jsou pro makroobrábění v průmyslu vhodnější než ultrakrátké a ultrafialové lasery díky jejich vysokému průměrnému výkonu zajišťujícímu vysoké rychlosti odstraňování materiálu. Ultrakrátké a UV lasery se obecně používají při mikroobrábění a povrchových úpravách. CO₂, Nd:YAG a vláknové lasery byly hojně využívány pro makroobrábění keramiky. IR lasery v současnosti částečně nahradily techniky mechanického odstraňování materiálů v některých strojírenských aplikacích díky

výhodám této fototermální, bezkontaktní a flexibilní metody [14]. Obecně platí, že rychlost odstraňování materiálu a konečná kvalita obrobku závisí na laserových parametrech (výkon, průměr svazku, ohnisková vzdálenost, rychlost procesu, frekvence a délka pulsu) a také na termálních a fyzikálních vlastnostech materiálu. IR lasery jsou proto vhodné pro obrábění tvrdých a křehkých materiálů s nízkou tepelnou vodivostí jako je pokročilá keramika. Přestože je laserové obrábění v průmyslu využíváno už spoustu let, obrábění pokročilé keramiky stále čelí několika problémům. Hlavním úkolem je dosažení vysoké kvality procesu (bez vzniku trhlin a velké drsnosti povrchu) a vysoké rychlosti opracování. Proto bylo v několika posledních letech provedeno mnoho studií a byla vyvinuta řada technik s cílem zlepšit kvalitu procesu a rychlost obrábění.

2.1 Interakce laserového záření s pokročilou keramikou

Lasery v současné době nahradily konvenční metody obrábění keramiky díky několika jejím vlastnostem [14]:

- Bezkontaktní proces - přenos energie z laserového zdroje do keramického materiálu prostřednictvím záření eliminuje řezné síly, opotřebení nástroje a vibrace.
- Tepelný proces - účinnost laserového obrábění závisí na tepelných a do jisté míry optických vlastnostech materiálu. Díky tomu jsou tvrdé a křehké materiály jako keramika s nízkým součinitelem teplotní a tepelné vodivosti vhodné k obrábění.
- Flexibilní proces - v kombinaci s víceosým polohovacím systémem nebo robotem může být stejný laser použit k vrtání, řezání, svařování, orýsování či tepelnému opracování bez nutnosti přemísťovat součásti po jejich opracování specializovanými stroji. Během laserového obrábění je možné měřit klíčové parametry procesu a dosáhnout tak vysoké úrovně reprodukovatelnosti [15].

Interakce laseru s materiálem je považována za velmi složitý jev, protože jevy vznikající při obrábění materiálu jsou ovlivňovány mnoha faktory. Interakce záření s materiálem byla popsána Wangem a kol. 2000 [16] z hlediska termálních, fyzikálních, dynamických a dalších vědeckých aspektů. Wang uvedl, že faktory, které ovlivňují interakci laseru s materiálem, jsou výkon laseru, složení materiálu, tloušťka vzorku a rozložení teploty. Interakce laserového záření s kovy byla zkoumána mnoha jinými

autory, např. Pratem a kol. 1991 a 1993 [17, 18] a Limem a Chatwinem 1994 [19], kteří se zaměřili mimo jiné na vliv plazmy s rostoucí intenzitou nebo tvorbu rázové vlny a mechanického impulsu. Interakce ale především závisí na vlastnostech obráběného materiálu. Interakce laserového záření s kovy má jiný průběh než interakce laserového záření s keramikou kvůli rozdílům v jejich struktuře. Kovy absorbují termální energii lépe než keramické materiály a termální šok způsobuje, že je materiál pod kompresivním napětím, jak se teplo snaží uniknout. Tento jev se u keramických materiálů nevyskytuje, jelikož indukovaný termální šok by vyvolal vznik mikrotrhlin a rozšíření pórů, které by vedly k vzniku poruchy. Následující část práce se zabývá důležitými fyzikálními procesy, které se uplatňují v procesu obrábění keramiky a věnuje se různým technikám obrábění.

2.1.1 Absorpce laserové energie a mnohonásobné odrazy

Fyzikální jevy, které nastanou, když laserový svazek dopadá na povrch keramiky, jsou odraz, absorpce, rozptyl a transmise (obr. 2.1). Absorpce, nejdůležitější ze všech jevů, je interakce elektromagnetického záření s elektrony materiálu a závisí jak na vlnové délce, tak na spektrálních absorpčních vlastnostech (např. koeficient odrazu) obráběné keramiky [13, 14]. Absorpce je také ovlivněna natočením povrchu keramiky vzhledem k laserovému svazku a dosahuje maximální hodnoty pro úhly dopadu větší než 80° [14]. Při vrtání otvorů s vysokým „aspect ratio“ (poměr hloubky a průměru otvoru) dochází k mnohonásobným odrazům svazku podél stěny dutiny, které ovlivňují množství absorbované energie [20, 21]. Mnohonásobné odrazy ve vrtané dutině jsou ukázány na obr. 2.2, kde I_0 je dopadající laserová energie a I_{a1} , I_{a2} , I_{a3} jsou první, druhá a třetí absorpce a I_{r1} , I_{r2} , I_{r3} jsou první, druhá a třetí reflexe [22]. Během skutečného obrábění keramiky bude docházet k mnohem většímu počtu odrazů než na obr. 2.2. Jevo mnohonásobných odrazů byl do procesu obrábění zahrnut mnoha způsoby [23-27]. Výkon laseru Q_a absorbovaný v keramice po n_r odrazech je dán vztahem [28]:

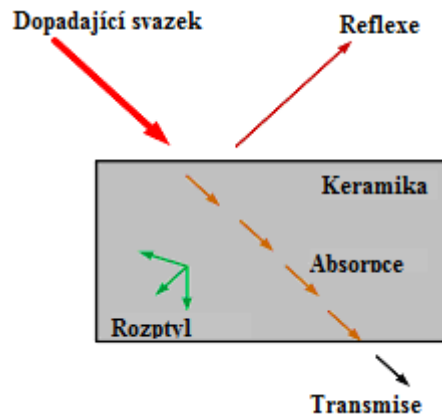
$$Q_a = Q(r_c)^{n_r}, \quad 2.1$$

kde Q je dopadající výkon laseru, r_c je koeficient odrazivosti keramiky v závislosti na úhlu a n_r je počet mnohonásobných odrazů daný vztahem

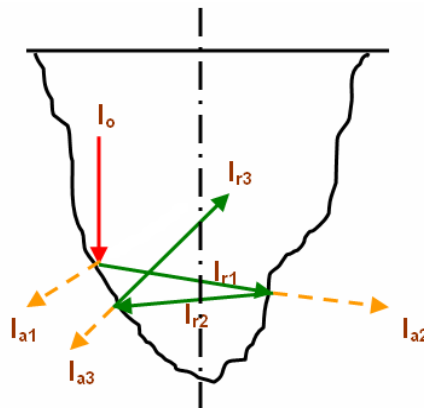
$$n_r = \frac{\pi}{4\theta}, \quad 2.2$$

kde θ je úhel, který stěna dutiny svírá s normálou. Navíc, jelikož tepelná vodivost strukturální keramiky je menší než u většiny kovů, probíhá absorpce energie rychleji

v keramice a očekává se, že 100 % dopadající energie je okamžitě přeměněno na teplo [29, 30]. Absorbovaná energie tedy závisí na vlastnostech keramiky (koeficient odrazivosti), velikosti dopadající energie, vlnové délce záření a úhlu dopadu. Energie je poté přeměněna na teplo a jeho následné vedení do materiálu stanovuje rozložení teploty v materiálu, které ovlivňuje dobu obrábění a hloubku obráběné dutiny [31].



Obr. 2.1: Interakce dopadajícího laserového svazku s keramikou, upraveno z [31].



Obr. 2.2: Mnohonásobné odrazy záření při vrtání dutiny [22].

2.1.2 Termální jevy

Excitační energie, kterou poskytuje laser, je rychle přeměněna na teplo, načež následují různé procesy přenosu tepla, jako je vedení do materiálu, proudění a sálání z povrchu [28]. Vedení tepla do materiálu se řídí dle zákona:

$$\frac{\partial T(x, y, z, \tau)}{\partial \tau} = \alpha(T) \left[\frac{\partial^2 T(x, y, z, \tau)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T(x, y, z, \tau)}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T(x, y, z, \tau)}{\partial z^2} \right], \quad 2.3$$

kde T je teplota pole, τ je čas, x, y, z jsou prostorové souřadnice. Výraz $\alpha(T)$ je koeficient teplotní vodivosti materiálu a je dán výrazem $\lambda/\rho C_p(T)$, kde ρ je hustota keramiky, λ je koeficient tepelné vodivosti a C_p je měrná tepelná kapacita. Rovnováha

mezi absorbovanou laserovou energií na povrchu vzorku a radiačními ztrátami je dána vztahem:

$$-k(T) \left(\frac{\partial T(x, y, 0, \tau)}{\partial x} + \frac{\partial T(x, y, 0, \tau)}{\partial y} + \frac{\partial T(x, y, 0, \tau)}{\partial z} \right) = \frac{\delta Q_a}{S} - \varepsilon \sigma (T(x, y, 0, \tau)^4 - T_0^4), \quad 2.4$$

$$\delta = 1 \text{ když } 0 \leq \tau \leq t_p$$

$$\delta = 0 \text{ když } \tau > t_p$$

kde Q_a je absorbovaná energie záření (předpokládána po zvážení vícenásobných odrazů), ε je emisivita povrchu materiálu, T_0 je teplota okolí, t_p je doba zapnutí laseru, σ je Stefan-Boltzmanova konstanta ($5,67 \times 10^{-8} \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-4}$) a S je plocha průřezu svazku. Veličina δ nabývá hodnoty 1, když čas τ je kratší než doba zapnutí laseru t_p a je rovna 0, když čas τ překračuje dobu zapnutí laseru. Hodnota δ tedy závisí na čase τ a zajišťuje, že energie je do systému dodávána, pouze když je laser zapnutý a je přerušena, když je laser vypnutý. Proudění tepla, které probíhá na spodním povrchu vzorku je dáno vztahem:

$$-k(T) \left(\frac{\partial T(x, y, L, \tau)}{\partial x} + \frac{\partial T(x, y, L, \tau)}{\partial y} + \frac{\partial T(x, y, L, \tau)}{\partial z} \right) = h_p (T(x, y, L, \tau) - T_0), \quad 2.5$$

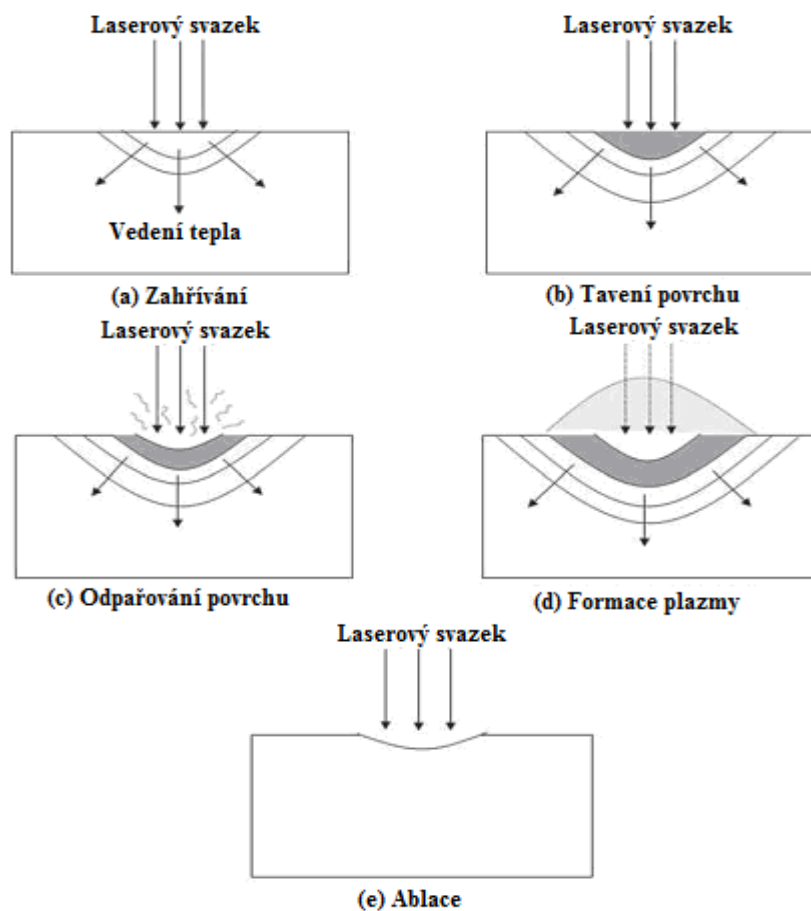
kde L je tloušťka vzorku, h_p je na teplotě závislý součinitel přestupu tepla a T_0 je teplota okolí.

Rozložení teploty uvnitř materiálu jako výsledek procesů přenosu tepla závisí na termofyzikálních vlastnostech materiálu (hustota, emisivita, tepelná vodivost, specifické teplo, teplotní vodivost), rozměrech vzorku (tloušťka) a parametrech laseru (absorbovaná energie, průřez svazku). Vzrůst teploty v důsledku dodání energie řídí fyzikální jevy v materiálu jako je tavení, sublimace, odpařování, tvorba plazmy a ablace, které jsou zodpovědné za odstranění/obrábění materiálu, jak je popsáno dále (obr. 2.3) [28, 32, 33].

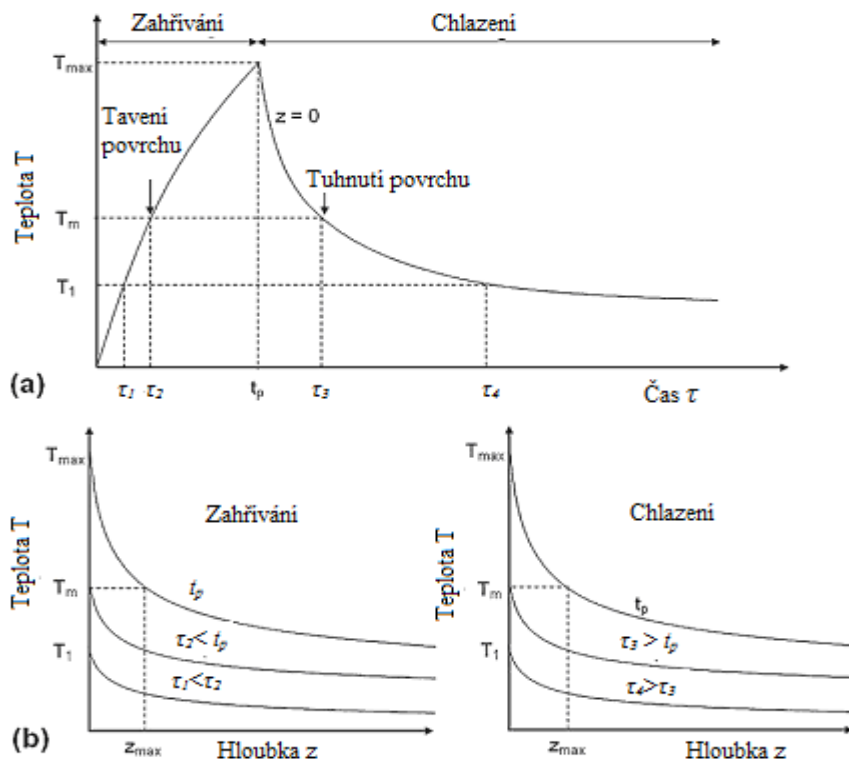
Tavení a sublimace

Při vysokých hustotách výkonu laseru ($Q_p > 10^5 \text{ W.cm}^{-2}$) může teplota povrchu keramiky T (předpokládána pomocí rovnic 2.1 až 2.5) dosáhnout teploty tavení T_m a odstraňování materiálu probíhá tavením, jak předpokládal Salonitis a kol. 2007 [34]. Jak je ukázáno na obr. 2.4, povrchová teplota roste s rostoucí dobou ozařování, dosahuje maximální teploty T_{max} pro celkový čas zapnutí laseru a poté klesá [28]. Dosažené teploty a odpovídající doby ozařování jsou $T_1 < T_m$ pro čas $\tau_1 < t_p$, T_m pro čas τ_2 , T_{max} v čase t_p , T_m v čase $\tau_3 > t_p$ a konečně T_1 pro čas $\tau_4 > t_p$. Odpovídající teplotní profily v hloubce z materiálu pro různé časy během laserového ozařování jsou uvedeny na obr.

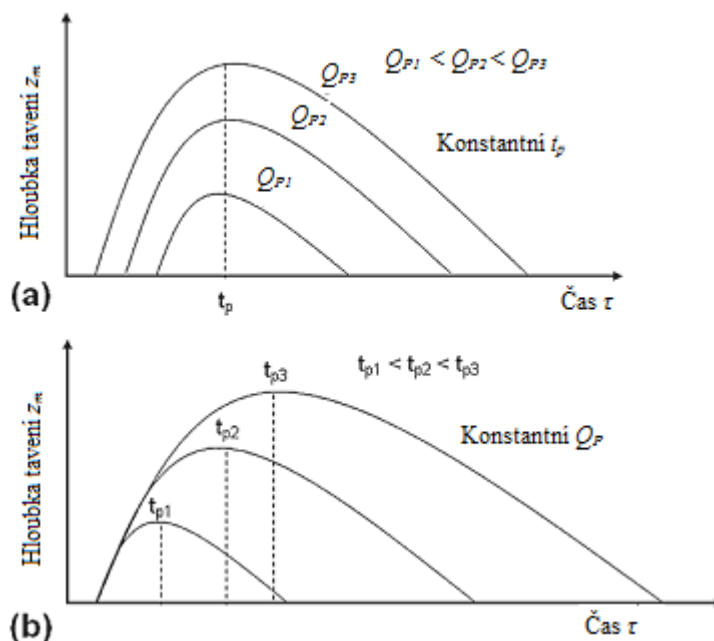
2.4b. Rozhraní pevná látka - kapalina lze předpovědět sledováním bodu tavení v grafech závislosti teploty T na hloubce z vzorku (obr. 2.4b). Např. můžeme na obrázku vidět, že v čase t_p , poloha rozhraní pevná látka - kapalina (hloubka taveniny) odpovídá hloubce pod povrchem vzorku z_{max} . Před započítím povrchového odpařování maximální hloubka taveniny roste s hustotou výkonu laseru Q_P při konstantní době ozáření (obr. 2.5a), zatímco při konstantní hustotě výkonu se maximální hloubka taveniny zvyšuje s rostoucí dobou ozáření (obr. 2.5b). Předpověď hloubky taveniny pomocí teplotních profilů získaných z rovnic 2.1 až 2.5 napomáhá při určování hloubky vrtané dutiny v těch keramických materiálech, u kterých k odstranění materiálu dochází zcela nebo částečně tavením [28].



Obr. 2.3: Fyzikální jevy během interakce laseru s keramickým materiálem, upraveno z [28].



Obr. 2.4: Výpočet časového vývoje hloubky taveniny a) povrchová teplota jako funkce doby ozáření, b) teplotní profily v hloubce z pod povrchem vzorku během zahřívání a chlazení, upraveno z [28].



Obr. 2.5: Hloubka taveniny během laserového ozařování a) vliv hustoty výkonu záření při konstantní době ozáření, b) vliv doby ozáření při konstantní hustotě výkonu, upraveno z [28].

Některé konstrukční keramiky jako Si_3N_4 se netaví, ale sublimují a emitují N_2 a dochází k vytvoření přepracované vrstvy křemíku na obráběném povrchu [35]. Proto byly provedeny pokusy obrábění Si_3N_4 na vzduchu a ve vodě za pomoci Nd:YAG laseru s vysokými vrcholovými výkony (50 kW) a krátkými pulsy (100 ns). Opracování na vzduchu vedlo k tvorbě přepracované vrstvy a vzniku mikrotrhlin, kdežto při obrábění

ve vodě nebyla pozorována žádná přepracovaná vrstva ani praskliny. Jelikož voda propouští záření Nd:YAG laseru, bylo možné Si₃N₄ opracovat bez nežádoucích efektů [36, 37]. Voda také způsobuje tuhnutí páry křemíku a odplavuje mikročástice, čímž zabraňuje páře dosažení nasycení.

Odpařování a disociace

Jakmile povrchová teplota keramiky dosáhne bodu varu, další zvýšení hustoty výkonu nebo doby ozáření vede k odstranění materiálu odpařováním na místo tavení. Jakmile je odpařování na povrchu materiálu započato, rozhraní kapalina - pára se s přísunem energie laseru pohybuje uvnitř materiálu dále a materiál je odpařen z povrchu nad rozhraním kapalina - pára [28]. Rychlost pohybu rozhraní kapalina - pára $V_{evaporation}$ a odpovídající hloubka odpaření $d_{evaporation}$ jsou dány vztahy [32]:

$$V_{evaporation} = \frac{Q_a}{\rho(cT_b + L_v)} \quad 2.6$$

$$d_{evaporation} = \frac{Q_a t_p}{\rho(cT_b + L_v)} \quad 2.7$$

kde Q_a je absorbovaná energie laseru, ρ je hustota keramiky, c je rychlost světla, T_b je bod varu keramiky, L_v je latentní teplo odpařování a t_p je doba zapnutí laseru (doba, po kterou je povrch keramiky vystaven dopadajícímu laserovému záření). V minulosti se předpokládalo, že k odstranění materiálu dochází pouze mechanismem přímého odpařování [38-42]. V takových případech závisí hloubka odpaření (rovnice 2.7) odpovídající hloubce obráběné dutiny na parametrech laseru (doba opracování, absorbovaná energie) a vlastnostech materiálu (hustota, latentní teplo odpařování a bod varu).

Některá keramika jako např. SiC a MgO se přímo rozkládá na několik stechiometrických nebo nestechiometrických druhů v závislosti na převládajících termodynamických podmínkách při laserovém obrábění. Na druhou stranu, hliníková keramika je při obrábění stabilní až do teploty 2 327 K, po jejíž překročení je roztavena a přeměněna na kapalinu. Tato kapalina zůstává stabilní v rozmezí teplot 2 327 K až 3 500 K a při překročení teploty 3 250 K dochází v důsledku disociace k vytváření suboxidů hliníku, hliníkové kovové páry a plynného kyslíku. Nad teplotou 5 000 K je disociace kompletní a hliníková pára a atomový kyslík jsou vytvořeny. Při disociační reakci jsou vytvořené prvky odstraněny během procesu obrábění. Ztráty disociační energie ovlivňují vstup energie laseru a tím i rozložení teploty, rozměry obráběné dutiny a dobu obrábění [43-47].

Expandující pára působí na povrch zpětným tlakem (p_{recoil}) [48, 49] daným vztahem [50]:

$$\frac{Sp_{recoil}}{Q_a} = \frac{1,69}{\sqrt{L_v}} \left(\frac{b}{1 + 2,2b^2} \right), \quad 2.8$$

kde $b^2 = \frac{kT_s}{m_v L_v}$, T_s je teplota povrchu, k je Boltzmannova konstanta ($1,38065 \times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$) a m_v je hmotnost molekuly páry, S je plocha průřezu svazku, Q_a je absorbovaná energie laseru a L_v je latentní teplo odpařování. Absorbovaná energie laseru (rovnice 2.1 a 2.2) a příslušné povrchové teploty předpovězeny pomocí rovnic 2.3 až 2.5 ovlivňují zpětný tlak, který vyvolává vypuzení kapalné fáze vytvořené během tavení v rozmezí teplot 2 327 K a 3 500 K a disociace nad teplotou 3 250 K a hraje tak zásadní roli při odstraňování materiálu v roztaveném stavu během obrábění některých keramik jako SiC, Al₂O₃ a Si₃N₄. Samant a Dahotre publikovali, že za obrábění je zodpovědná spíše kombinace různých fyzikálních dějů uvedených výše než pouze jeden převládající proces [43-47].

Formace plazmy

Pokud hustota energie laseru překročí určitou prahovou hodnotu, materiál je okamžitě odpařen, ionizuje se a vytváří plazmu o teplotě až 50 000 K a tlaku 500 MPa [51]. Stupeň ionizace ξ závisí na teplotě povrchu (předpovězena z rovnic 2.1 až 2.5) a je dán Sahovou rovnicí [52]:

$$\frac{\xi^2}{1 - \xi} = \frac{2g_i}{g_a N_g} \left(\frac{2\pi m_v k T_s}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{E_i}{k T_s} \right), \quad 2.9$$

kde $\xi = N_e/N_g$ a $N_g = N_e + N_a$. N_e a N_a jsou číselné hustoty elektronů a atomů/molekul, g_i a g_a jsou degenerace stavů iontů a atomů/molekul, E_i je ionizační energie, m_v je hmotnost molekuly páry, T_s je povrchová teplota, k je Boltzmannova konstanta ($1,38065 \times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$) a h je Planckova konstanta ($6,626 \times 10^{-34} \text{ m}^2.\text{kg}.\text{s}^{-1}$). Oblak plazmatu vytváří štít nad obráběnou oblastí a dochází ke snížení energie dopadající na obrobek, pokud povrchová teplota překročí určitou prahovou hodnotu. Vlivem kondenzace ionizované páry vznikají aerosoly, které ulpívají k povrchu a snižují účinnost opracovaných dílů určených pro aplikace, které značně zatěžují a opotřebovávají obrobek. Proto je stupeň ionizace důležitým parametrem, který nám říká, zda bude plazma během procesu obrábění vytvořena a podle toho musí být vynaloženo nezbytné úsilí pro překonání škodlivých účinků plazmy. Tönshoff a kol.

1994 [53] vynalezli speciální plynovou trysku, která zabraňuje usazování aerosolů. Tato technika byla úspěšně aplikována pro obrábění SiC bez přítomnosti nečistot [51]. Pomocí kombinace pracovního a dodatečného výfukového toku plynu je odpařený materiál transportován a je tak zabráněno radiálnímu rozložení plazmy.

Ablace

Pokud je materiál vystaven dostatečně vysoké laserové energii, teplota povrchu přesahuje bod varu, což způsobuje rychlé odpařování a následné odstranění materiálu procesem označovaným jako termální ablace [52]. Ablace nastává, když laserová energie překročí charakteristickou prahovou hodnotu energie laseru, která představuje minimální energii laseru potřebnou pro odstranění materiálu ablací. Komplexní interakce laseru s materiálem během ablace závisí na interakci mezi fototermálními a fotochemickými procesy. Nad prahovou energií ablace je odstranění materiálu usnadněné přerušením vazeb, zatímco tepelné účinky probíhají pod prahovou energií ablace. Absorpční vlastnosti keramiky a parametry dopadajícího laserového záření určují místo, kde absorbovaná energie dosáhne prahu ablace a tak je určena hloubka ablace $d_{ablation}$ daná vztahem [28]:

$$d_{ablation} = \frac{1}{\mu_a} \ln\left(\frac{Q_a}{Q_{th}}\right), \quad 2.10$$

kde μ_a je absorpční koeficient keramiky, Q_{th} je prahová energie laseru. Rychlost ablace a s tím související hloubka obrobění jsou určeny absorbovanou energií laseru Q_a (rovnice 2.1), délkou pulsu, počtem pulsů a frekvencí pulsů. Ytrem stabilizovaný Si-Al-O-N (Y-SiAlON) byl ozařován excimerovým KrF laserem s hustotou energie $850 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$ s frekvencí pulsu 2 Hz až 20 Hz a různým počtem pulsů, kdy úběr materiálu za těchto podmínek probíhal pomocí ablace [54].

2.2 Laserové vrtání keramiky

Laserové vrtání keramiky bylo vyvinuto během několika posledních let. Firma Coherent Ltd. úspěšně provedla opracování Al_2O_3 a PSZ, ačkoli byla pozorována pouze 30% až 45% penetrace záření do vzorku [55]. Murray a Tyrer 1999 [56, 57] porovnávali řezání a vrtání keramických substrátů pomocí Nd:YAG laseru. Použili 7,3 mm tlustý vzorek PSZ a vytvořili v něm otvor s průměrem 679 μm . Testovaný materiál byl před a po ovlivnění laserem zahříván, což vedlo k redukci vzniku trhlin. Optimální parametry

pro vrtání (200 Hz, 0,6 ms, 3,2 J) a pro řezání (170 Hz, 100 mm.min⁻¹, 0,4 ms, 4 J) byly nalezeny.

Al₂O₃ se převážně používá jako substrát v hybridních obvodech, protože má vynikající dielektrickou pevnost, tepelnou stabilitu a vodivost [7]. CO₂ lasery byly přizpůsobeny pro vrtání otvorů v tenkých plátech Al₂O₃ používaných jako substráty pro tenké vrstvy v obvodových deskách. Laserové orýsování Al₂O₃ provedl pomocí CO₂ laseru Saifi a Borutta 1975 [58] s cílem oddělit jednotlivé obvody na velkém substrátu. Zjistili, že pro kratší pulsy byla teplem ovlivněná oblast menší s rychlým poklesem teploty. Na druhou stranu, vývoj mikrotrhlin v oblasti orýsování snížil ohybovou pevnost substrátů.

Prahová hodnota hustoty energie (400 J.cm⁻²) pro vrtání Al₂O₃ s vrstvou zlata pomocí rubínového laseru byla menší než prahová hodnota pro nepotažený Al₂O₃ (750 J.cm⁻² až 1 000 J.cm⁻²). Tento pokles může být přisuzován relativně vysoké tepelné vodivosti zlata [60]. Chryssolouris a Brecht 1987 [61] vyvrtali slepé otvory s hloubkami od 0,02 cm do 1 cm použitím kontinuálního CO₂ laseru s výkonem 1,2 kW a hustotou energie v rozmezí 2 kJ.cm⁻² až 500 kJ.cm⁻². CO₂ a Nd:YAG lasery s hustotami výkonu mezi 10⁶ W.cm⁻² a 10⁸ W.cm⁻² byly využity pro vrtání otvorů v Al₂O₃ s průměry do 0,25 mm a bylo zjištěno, že otvory vrtané CO₂ laserem vykazují zřetelnou kuželovitost ve srovnání s Nd:YAG laserem [62].

Pro opracování Al₂O₃ byl také použit excimerový KrF laser s hustotami energie 1,8 J.cm⁻² a 7,5 J.cm⁻², délkou pulsu 25 ns, počtem pulsů 1 až 500 a frekvencí 1 Hz až 120 Hz [63]. Po ovlivnění byly zkoumány změny v mikrostruktuře a bylo zjištěno, že při nižší hustotě energie dochází na povrchu vlivem tavení a opětovného ztuhnutí materiálu k tvorbě šupin, zatímco vyšší hustoty energie způsobují odpaření materiálu a k tvorbě šupin tudíž nedochází. Hloubka odstraněného materiálu byla přímo úměrná počtu pulsů. Tento laser však není vhodný pro snížení drsnosti. Naopak femtosekundové lasery vyzařující v blízké IR oblasti zajistily při mikrostrukturování vysokou kvalitu okrajů a zlepšení drsnosti [7].

Karnakis a kol. 2006 [64] obráběli keramiku pomocí CVL laseru s vlnovou délkou 511 nm. V nitridu křemíku byly vytvořeny otvory s průměrem 45 μm. Dále pomocí pikosekundového laseru Nd:YVO₄ s vlnovou délkou 1 064 nm opracovávali oxid hlinitý a vytvářeli v něm čtverce o obsahu 1 mm². Opracované oblasti byly bez známek praskání či jiného poškození a povrch bylo možné považovat za hladký s drsností odpovídající neopracovanému povrchu. Liu a kol. 2007 [65] také představili

efektivní opracování tohoto tvrdého materiálu pomocí fs laseru s vlnovou délkou 775 nm a hustotou energie 2,8 J.cm⁻² až 8,4 J.cm⁻².

Také Nedialkov a kol. 2003 [66] vrtali keramiku (Al₂O₃, AlN a Si₃N₄) pomocí nanosekundového laseru s vlnovými délkami 1 064 nm, 532 nm a 355 nm. Vědci zkoumali hloubku otvoru v závislosti na hustotě energie v rozmezí 10 J.cm⁻² až 200 J.cm⁻² pro všechny materiály a vlnové délky. Maximální rychlost ablace a tedy nejlepší účinnost vrtání byla pozorována při použití záření s vlnovou délkou 1 064 nm. Rostoucí hustota energie výrazně neovlivňovala průměr kráteru a množství strusky. Avšak změna vlnové délky vyústila ve změnu průměru kráteru při stejné hustotě energie záření.

Zavedením nové techniky tvarování keramiky založené na gelovém lití tzv. gelcastingu bylo zamezeno tvorbě běžných závad spojených s laserovým vrtáním (praskání, rozstřík taveniny [67-71]). Tato metoda nezanechává po slinutí žádné nečistoty. Metodou gelového lití je pevnost v ohybu mnohonásobně vyšší než u běžných tvarovacích technik. Keramika připravená touto metodou vykazuje homogenitu v celém objemu. Takto vzniklá keramika má relativně volnou strukturu ve srovnání se slinutou keramikou, proto lze vyvrtat otvory s jednotným tvarem bez praskání a rozstříku taveniny.

Samant a Dahotre 2008-2011 [44, 72-74] obráběli keramiku pomocí pulsního Nd:YAG laseru. Pro laserové vrtání vytvořili hydrodynamický model, který zahrnoval vliv vícenásobných odrazů na množství absorbované energie, tepelné účinky při tavení materiálů, účinek tlaku par na vypuzování roztaveného materiálu, ztráty materiálu v důsledku odpařování a inverzní účinek povrchového napětí na hloubku vypuzené taveniny. Ukázali, že odrazy v dutinách s vysokým aspekt ratio jsou zodpovědné za zvýšení množství absorbované energie (~100%). Tepelné účinky jsou zodpovědné za tavení a odpařování materiálu, zatímco zpětný tlak a povrchové napětí jsou zodpovědné za vypuzení roztaveného materiálu. Předpokládaná hloubka dutiny předpovězena výpočetním modelem byla v souladu s experimentálními výsledky. Jejich práce potvrdila důležitost vypuzení taveniny a odpaření materiálu v procesu obrábění hliníkové keramiky [44].

2.3 Laserové řezání keramiky

Laserové řezání je nejběžnější technikou opracování materiálů laserem. Různé materiály jsou běžně řezány různými lasery s různými parametry. Většina studií zaměřujících se na řezání keramiky se soustředila na získání řezu bez vzniku trhliny. Předchozí studie ukázaly, že vysokovýkonové lasery s nízkými rychlostmi procesu mohou snižovat úroveň tepelného napětí a tak redukovat možnost vzniku praskliny při řezání CW lasery [75]. Nicméně CW lasery se pro řezání křehké keramiky nedoporučují z důvodu vstupu velkého množství tepla do materiálu, které vyvolává tepelné přetížení a vznik trhlin [76]. Pulsní lasery jsou pro řezání keramiky vhodnější, jelikož výrazně snižují akumulaci tepla v materiálu [77, 78]. Některé práce demonstrují obrábění keramiky pomocí mili [79], nano [80], piko [81] a femtosekundových laserů [82]. Na druhou stranu, obrábění pulsními lasery může vést k nízké rychlosti obrábění kvůli nízkému průměrnému výkonu [76-82].

Black a kol. 1998 [83] studovali vliv pracovního plynu na kvalitu řezu a zjistili, že má na ni významný vliv. V tenkých vzorcích (< 6 mm) byla vysoká kvalita řezu dosažena při tlaku plynu 2 bary, ale v tlustších vzorcích bylo nutné použít tlak plynu vyšší než 3 bary. Při nízkých tlacích ($< 2,5$ baru) výrazně klesla maximální řezná rychlost, jelikož plyn nebyl schopen vyčistit spáru řezu. Pracovní plyn také působí jako chladicí medium a minimalizuje velký teplotní gradient vzniklý laserovým ozářením. Použití inertních plynů (argon, dusík) při řezání keramiky vedlo k dosažení lepších výsledků zejména u dusíku díky jeho vysoké účinnosti chlazení.

Vzhledem k významu pracovních plynů, zkoumali Quintero a kol. 2001 [79, 84] vliv pracovních plynů při řezání mulitu - sloučeniny oxidu hlinitého a oxidu křemičitého ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$). Pro řezání 4 mm tenké sloučeniny použili vláknem vedený 500W Nd:YAG laser a zjistili hodnotu maximální řezné rychlosti jako funkci průměrného výkonu a tlaku pracovního plynu. Lineární závislost řezné rychlosti na průměrném výkonu ukazuje na malý vliv ztrát tepla vedením na celkovou teplotní bilanci při řezání materiálů s nízkou tepelnou vodivostí. Při zvýšení tlaku pracovního plynu nebylo pozorováno zvýšení řezné rychlosti, jelikož silná rázová vlna snižuje účinnost pracovního plynu. Quintero a kol. 2004 [85, 86] dále vyšetřovali vliv parametrů laseru a nastavení plynové trysky na kvalitu řezání mulitu pomocí Nd:YAG laseru. Jejich studie ukázaly, že vlastnosti teplem ovlivněné oblasti (HAZ) závisely na průměrném výkonu laseru, rychlosti řezání a frekvenci pulsu (délka pulsu byla

konstantní 1 ms), zatímco maximální řezná rychlost byla stanovena jako funkce průměrného výkonu a tlaku plynu. Frekvence pulsu měla zřejmý vliv na rozšíření a intenzitu HAZ [85]. Quinterův výzkum se nezabýval vznikem trhlin při laserovém řezání díky nízkému koeficientu tepelné roztažnosti a Youngovu modulu mulitu. Kromě toho mohou být praskliny zachyceny díky tečení změkčené skelné fáze mulitu při vysokých teplotách. Proto má mulit poměrně vysokou odolnost vůči praskání indukovaným tepelným namáháním při laserovém řezání. V konstrukční keramice je méně skelné fáze a je tedy náchylnější k praskání, proto je velmi důležité pečlivě vybrat parametry laseru pro účinné obrábění bez vzniku prasklin.

Kacar a kol. 2009 [87] demonstrovali perkusní vrtání 95% hliníkové keramiky s tloušťkou až 10 mm. Z jejich práce lze odvodit, že může být provedeno i laserové řezání bez vzniku trhlin pokud jsou vrty opakovány po požadované trase. Na základě této hypotézy Ji a kol. 2008 [88] vyvinuli metodu laserového řezání close - piercing lapping (CPL) vhodnou pro řezání 99% hliníkové keramiky bez vzniku trhlin pomocí 3,5kW CO₂ laseru. Řezací proces této techniky je založen na perkusním vrtání série otvorů namísto pulsního řezání. Akumulace tepla je potlačena díky dostatečnému chlazení mezi sousedními otvory. Pomocí této metody byly vytvořeny řezy bez vzniku prasklin, ačkoli rychlost řezání touto metodou je velmi malá a představuje překážku pro průmyslové aplikace. Aby bylo dosaženo kvalitního řezu, je nutné zvažovat i další faktory kvality. Quintero a kol. 2004 [86] např. vylepšili některé další vlastnosti řezu, konkrétně zajistil vytvoření malého množství strusky, tenčí přepracované vrstvy a HAZ nebo hladšího povrchu řezu.

Při řezání laserem však vždy dochází na řezných plochách k tvorbě drážek (striace) a to i při použití femtosekundového laseru [82]. Striace jsou relativně pravidelné periodické rovné linie s mírným sklonem od osy laserového svazku. Ovlivňují kvalitu (drsnot řezaného povrchu) a přesnost (změna šířky spáry) laserového řezání [89]. Pro tlustší vzorky keramiky se drsnot řezané plochy zvyšuje [86]. V minulosti bylo provedeno několik studií zaměřujících se na prozkoumání tvorby drážek. Schuocker 1986 [90] navrhl, že drážky vznikají jako důsledek malých výkyvů výkonu laseru a průtoku plynu, které mohou vyvolat hydrodynamické nestability taveniny. Vicanek a kol. 1987 [91] uvedli, že drážky mají původ v nestabilitě tlakového gradientu, který řídí odstraňování taveniny. Kaebernick a kol. 1998 [92] pozorovali, že hloubka drážek roste s rostoucím tlakem plynu. Na základě teoretických a experimentálních zkoumání mechanismů vzniku drážek a jejich vlastností bylo

provedeno několik pokusů o odstranění těchto drážek. Wee a kol. 2008 [93] používali statistickou analýzu ke studiu tvorby drážek při řezání 7 mm tenké hliníkové keramiky pomocí 1kW CW vláknového laseru s různými provozními podmínkami. Zjistili, že tvorbu drážek nelze zcela eliminovat, přestože kvalitu řezu lze zlepšit pomocí statistického modelu. Avšak Ji a kol. 2011 [94] nedávno demonstrovali řezání 1 mm tenkých substrátů hliníkové keramiky použitím 1kW CW vláknového laseru bez vzniku drážek. Navzdory mnoha pracím zaměřeným na odstranění vzniku drážek při řezání CW laserů, žádná práce neprokázala možnost řezání pulsními lasery bez jejich vzniku. V předchozích studiích byly pulsní lasery považovány za nejvhodnější pro řezání keramických materiálů, jelikož praskání převážně vznikalo vlivem velkých tepelných šoků při řezání CW lasery [76]. Další studie prokázaly, že krátké a ultrakrátké pulsy (ns a fs) mohou dosáhnout větší kvality řezu než CW nebo ms pulsní lasery [82]. Nicméně eliminace tvorby drážek je i nadále výzvou při řezání krátkými nebo ultrakrátkými pulsními lasery.

Keramické materiály lze také řezat postupně, vícenásobnými přejezdy po stejné trase dokud není vzorek rozdělen. Každý přejezd odstraňuje materiál pouze do určité hloubky, která je vždy menší než tloušťka vzorku. Laserovému řezání keramiky vícenásobnými přejezdy se věnovali např. Naeem a kol. 1979 [95] a Tönshoff a kol. 1989 [70], kteří řezali Al_2O_3 , ZrO_2 nebo Si_3N_4 a uvedli slibné výsledky. Naeem a kol. 1979 z pozorování interakce laserového záření s materiálem zjistili, že tlustší vzorky mají tendenci praskat dříve než vzorky tenčí (zejména Al_2O_3) díky špatné odolnosti vůči tepelným šokům. Ani jedna skupina autorů však nevytvořila kompletní řez bez vzniku mikrotrhlin a povrchových vad způsobených tepelným šokem. Vzorky byly řezány různými počty přejezdů, které vedly k vytvoření konečného řezu. První přejezd zajišťoval vytvoření drážky na povrchu vzorku, další přejezd vedl k prohloubení drážky a posledním přejezdem byl vzorek rozřezán. Tento přístup zabraňuje vystavení vzorků nadměrnému tepelnému šoku a velkému přísunu tepla do materiálu.

Lei a Lijun 1999 [96] využívali pulsní CO_2 laser s vysokým vrcholovým výkonem 12,5 kW, délkou pulsu 1 μs , frekvencí pulsu 20 kHz a průměrným výkonem 250 W k řezání keramiky Si_3N_4 vícenásobnými přejezdy s řeznou rychlostí od 8 $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ do 220 $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$. Pro každou řeznou rychlost byl proces řezání několikrát opakován do té doby než vstup energie laseru na délku řezu dosáhl hodnoty 240 $\text{J}\cdot\text{mm}^{-1}$. Krátký puls snížil tepelné zatížení a vysoká řezná rychlost redukovala tepelný účinek, délka trhlin tak byla omezena na hranici zrn, čímž bylo dosaženo řezání bez trhlin. Lei a Lijun

zjistili, že trhliny se neobjevovaly s rychlostí procesu $220 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ a s průměrem svazku $100 \text{ }\mu\text{m}$. Quintero a kol. 2007 [97] potvrdili, že řezání vícenásobnými přejezdy je schopné zajistit nejlepší kvalitu řezu při řezání SiC bez vzniku trhlin.

Black a Chua 1997 [76] uvedli, že teplotní gradient při řezání vícenásobnými přejezdy je výrazně snížen díky nízkému vstupu tepla do materiálu během jednoho přejezdu, čímž bylo tepelné poškození vzorku minimalizováno. Přestože je tato metoda vhodná pro řezání tlusté keramiky bez jakýchkoli zlomenin, je nízká rychlost opracování velkou nevýhodou této metody. Pro vyřešení tohoto problému byla Blackem a kol. 1998 [83] vyvinuta vylepšená technika, kdy byla metoda vícenásobných přejezdů zahájena nízkým výkonem laseru (100 W) pro vytvoření dobře definované drážky. Tento proces byl opakován do té doby, než měla drážka hloubku cca 2 mm . Poté byl výkon laseru zvýšen na 500 W a úplný průřez $9,2 \text{ mm}$ tlusté keramiky byl dokončen. Tato technika zlepšila efektivitu procesu a výrazně snížila tepelné přetížení při kontinuálním laserovém řezání [83]. Pro tuto metodu je také doporučeno použití pulsních laserů, jelikož délka trhlin vzniklých termálním šokem může být omezena na velikost zrn, čímž lze dosáhnout obrábění keramiky bez vzniku trhlin [98].

Řezání keramiky jako Si_3N_4 nebo SiC vícenásobnými přejezdy bylo převážně zkoumáno díky jejich disociačním vlastnostem (během procesu nedochází k tavení). Nicméně během řezání hliníkové nebo zirkoniové keramiky je tavení a následné vypuzení taveniny primárním mechanismem odstraňování materiálu [99]. Tudiž depozice roztaveného a znovu ztuhlého materiálu představují velkou výzvu při řezání vícenásobnými přejezdy. Pro keramiku s bodem tavení se obvykle používají lasery s vysokými vrcholovými výkony, které umožňují odstraňování materiálu mechanismem ablace namísto tavením. Navíc, kontinuální lasery byly zřídka použity pro obrábění keramiky při pokojové teplotě bez chlazení, jelikož akumulace tepla při obrábění může způsobit katastrofické rozbití obrobku.

Pro vyšší kvalitu procesu byly aplikovány piko a femtosekundové lasery a prokázaly své jedinečné výhody jako je eliminace tepelného poškození nebo nízká drsnost obrobených povrchů. Avšak nízké rychlosti odstraňování materiálu v důsledku nízkého průměrného výkonu laseru je předurčují pouze pro mikroobrábění [7, 100]. Lei a kol. 2002 [101] studovali řezání keramiky Si_3N_4 vícenásobnými přejezdy pomocí pulsního CO_2 laseru a vytvořili 2D matematický model, na jehož základě zjistili, že kontinuální lasery nebo lasery s dlouhými pulsy by vyvolaly praskání keramického materiálu díky velkému teplotnímu gradientu, zatímco při použití laserů s krátkými

pulsy a vysokými vrcholovými výkony může převládat proces odpařování a teplotní gradient je redukován.

Samant a Dahotre 2011 [73] představili pro laserové řezání hliníkové keramiky termální model, aby získali informace o míře absorpce v keramice při jejím řezání v závislosti na teplotě. Pomocí tohoto modelu byli schopni předpovědět hloubky řezu pro různé rychlosti obrábění, které navíc byly v souladu s experimentálními výsledky. Zjištění míry absorpce je užitečné pro efektivnější kontrolu obrábění, proto Samant a Dahotre model zlepšili a zahrnují do něj několik dalších vlivů, jako např. zahřívání vzorku vlivem přejezdů a defokusaci laserového svazku s rostoucí hloubkou drážky, aby bylo možné přesně předpovědět hloubku a šířku drážky za daných procesních podmínek.

Solomah a kol. 1993 [102] provedli srovnání vrtání a řezání Si_3N_4 CO_2 laserem a konvenčním diamantovým obráběním. Zjistili, že laserové obrábění vede ke snížení nákladů obrábění. Solomah také testoval vliv pracovního plynu (kyslík, argon, dusík) na proces řezání a zjistil, že nejvhodnějším plynem je kyslík, jak pro kontinuální, tak pro pulsní režim. Avšak použití kyslíku jako pracovního plynu pro obrábění keramiky nemusí být ideální vzhledem k tomu, že atmosférický účinek kyslíku může změnit složení horního povrchu vzorku, jak zjistil Shukla 2011 [103]. Změna materiálového složení je větší pro CW režim, kdy záření dopadá na povrch po delší dobu a větší plocha může být ovlivněna pracovním plynem.

2.4 Nastavení parametrů procesu při obrábění keramiky

Správné nastavení parametrů laseru je důležitým aspektem při jakémkoli obrábění. Umožňuje nám pochopit chování materiálu a jeho schopnost odolávat tepelné energii, která je do materiálu dodávána laserovým svazkem. To je obzvláště důležité pro keramiku, jelikož je náchylná k praskání při vystavení termálnímu šoku během interakce s laserovým zářením. Na toto téma bylo provedeno několik studií, které se převážně zaměřovaly na dosažení kvalitní povrchové úpravy keramiky bez trhlin a závad [104-109].

Murray a Tyrer 1999 [56, 57, 110] a Murray 2001 [111] prováděli řezání keramiky pomocí CO_2 laseru po jejím předchozím předehřátí v peci na teplotu 1 500 °C. Ester a kol. 2008 [104] používali diodový laser pro povrchové úpravy oxidové keramiky Al_2O_3 a ZrO_2 . Dosáhli kvalitních výsledků bez vzniku prasklin díky kontrole výkonu záření, rychlosti posuvu a teploty předehřevu vzorků. Triantafyllidis a kol. 2002-2006

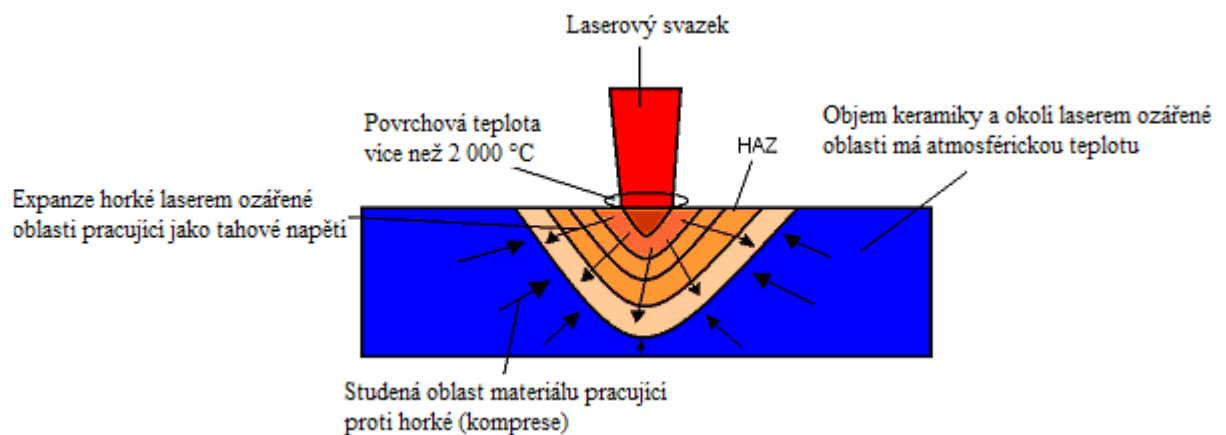
[105-109] ukázali, že žáruvzdorná keramika Al_2O_3 může být ovlivňována kombinací laserových zdrojů (diodový laser následovaný CO_2 laserem nebo naopak), aby bylo minimalizováno šíření trhlin účinnou kontrolou teploty [105, 106]. Tyto metody však nejsou snadno opakovatelné, jelikož vyžadují velmi přesné načasování a uspořádání. Na druhou stranu výskyt prasklin může zlepšit některé vlastnosti keramiky jako např. odolnost vůči korozi, morfologii povrchu, smáčivost a propustnost vody [106, 108].

Avšak tyto parametry jsou vhodné pro opracování žáruvzdorné keramiky Al_2O_3 s konkrétním složením. Chemické složení jiných keramických materiálů je odlišné, a tím se mění i jejich mechanické a tepelné vlastnosti, které mají vliv na jejich opracování. Ačkoli má keramika nízkou tepelnou vodivost a vysokou odolnost vůči tepelnému namáhání, existuje prahová hodnota po jejíž překročení dochází k selhání materiálu. K tomuto selhání dochází buď roztříštěním způsobeným křehkým lomem nebo šířením ostrých trhlin. Obecně platí, že k selhání keramiky při tepelném zatížení dochází zejména v důsledku zavedení termálního šoku během intenzivního ozařování laserovým svazkem. Proto je velmi důležité přivádět do keramiky takové množství energie, aby nedocházelo k praskání. Je tedy nutné nastavit správný výkon laseru, rychlost procesu, průměr svazku a tlak pracovního plynu. Přestože v minulosti proběhlo několik výzkumů zaměřujících se na optimalizaci parametrů pro opracování keramiky laserem, nebyla stále odhalena prahová hodnota, a to z toho důvodu, že jednotlivé keramické materiály se liší ve svém složení a způsobu výroby a zpracování.

2.4.1 Mechanismus propagace trhliny

Jedním z důvodů, proč dochází k selhání keramiky je indukce tepelného šoku [111]. Jelikož je keramika tvrdá a křehká, je proto náchylná k praskání. Díky nízké tepelné vodivosti, vysoké tepelné roztažnosti a nízké houževnatosti se v keramice během vystavení vysokým teplotám vytvářejí praskliny. Navíc, pokud ji vystavíme rozdílným termálním gradientům nebo změnám teploty, dochází k jejímu selhání. Tepelný šok vzniká po zavedení vysoké teploty do keramiky, která má teplotu okolního prostředí. To platí zejména pro opracování laserem s vysokými hustotami výkonu, kdy je svazek fokusovaný na malou plochu a interaguje s materiálem o teplotě $20\text{ }^\circ\text{C}$ až $25\text{ }^\circ\text{C}$. Během interakce stoupá teplota povrchu keramiky z $25\text{ }^\circ\text{C}$ na $2\,000\text{ }^\circ\text{C}$ v krátkém časovém intervalu 1 s (v závislosti na typu a parametrech laseru), poté následuje chlazení, jak se laserový svazek pohybuje do dalších oblastí a vzniká teplotní rozdíl. To postupně vede k rozpínání keramiky, jak se pokouší absorbovat teplo. Během

expanze jsou některé oblasti v objemovém materiálu poněkud chladnější a působí proti indukované termální energii a pokoušejí se keramiku opět smrštít (obr. 2.6). Nicméně vysoká tepelná energie musí uniknout, proto expanze (ve formě tahového napětí) keramiky působí jako síla vůči kontrakci (ve formě tlakového napětí) objemem chladnějších oblastí. Pokud je pnutí dostatečné, překoná kompresi (stlačení), což vede k selhání keramiky praskáním a často i rozbitím na kusy.



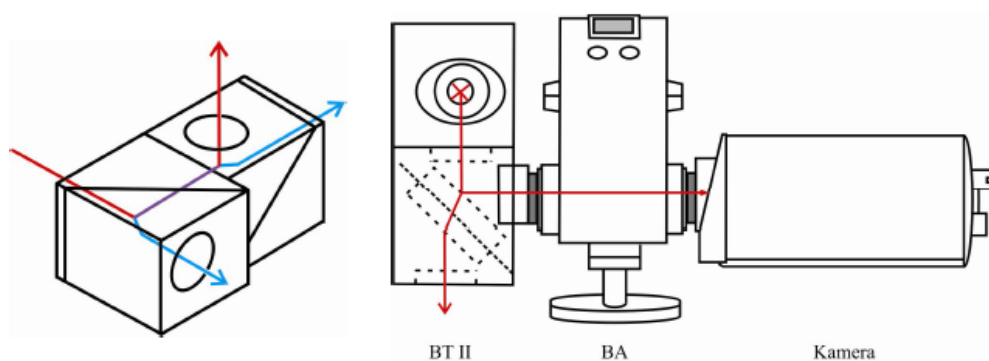
Obr. 2.6: Vliv termální energie na povrch a objem materiálu, upraveno z [103].

Vzhledem k tomu, že k praskání dochází vlivem rozdílného termálního gradientu, je možné se praskání vyhnout snížením gradientu. To lze zajistit předehřevem keramiky před zahájením obrábění laserem nebo případně následným ohřevem, pokud je to možné. Díky tomu se teplota keramiky mění pomaleji a je zabráněno rychlému šíření tepelného gradientu a střetu horkých a studených míst na povrchu a v objemu materiálu. Předehřev může být proveden jako přídavný proces a může být přínosem k laserové povrchové úpravě. Další možností je použití kombinace dvou laserových svazků, čímž dochází ke zvýšení rychlosti chlazení pomocí koncového svazku. Obě tyto možnosti však zvyšují hodnotu nákladů i čas opracování, proto by bylo ekonomičtější použít jen jeden laserový zdroj. Tento přístup byl zkoumán v této práci, kdy byly experimenty zaměřeny na hledání optimálních parametrů pro získání co nejkvalitnějších výsledků opracování keramiky bez praskání a vzniku vad.

3 Materiál a metody

3.1 Analyzátor laserového svazku Spiricon

System Spiricon sestává ze tří základních komponent, kterými jsou detektor a dělič svazku pro blízkou infračervenou oblast vlnových délek (Beam Tap II - NIR), zeslabovač svazku (Beam Attenuator - NIR) a doporučená CCD kamera (COHU 4812). Signál z kamery je zpracován softwarem Laser Beam Analyser (LBA – 400 PC). Detektor a dělič svazku Beam Tap II-NIR (dále jen BT II), je složen ze dvou identických propojených komponent Beam Tap I (dále jen BT I), jejichž vzájemnou polohu prezentuje obr. 3.1.



Obr. 3.1: Schéma BTII (vlevo) a analyzátoru laserového svazku Spiricon (vpravo).

Svazek je přiveden na první BT I, prochází vstupním otvorem a dopadá na dělicí desku pod úhlem 45° . Část záření je odražena, zbývající většina však dělicí deskou prochází díky antireflexnímu povlaku na její zadní stěně. Odražená část záření prochází dále do druhého BT I, který je natočen kolmo k prvnímu, kde se popsaný proces opakuje. Vzhledem k rozdílné odrazivosti *s* a *p* složky polarizace jsou dva odrazy nutné pro zajištění stejné polarizace svazku na výstupu z BT II, jakou měl na vstupu.

Svazek opouštějící BT II je zeslaben na 0,055 % energie svazku do BT II vstupujícího. Zbylé záření je odkloněno do kalorimetrů, kde je zajištěna jeho bezpečná absorpce. Svazek vystupující z BT II je přiveden do zeslabovače svazku Beam Attenuator – NIR (BA). BA se skládá ze dvou disků, z nichž každý obsahuje 5 zeslabovacích filtrů kalibrovaných na vlnovou délku 1 064 nm. Kombinací těchto filtrů je zajištěno požadované zeslabení intenzity svazku v rozsahu $0x$ až $1,6 \cdot 10^{-5}x$. Svazek opouštějící BA musí být dostatečně zeslaben, aby nedošlo k překročení prahu poškození dále zařazené CCD kamery COHU 4812. Prahy poškození jednotlivých částí analyzátoru jsou uvedeny v tab. 3.1 [112].

	Teoretický práh poškození	
	Kontinuální režim	Pulsní režim
BT II	1 MW.cm ⁻²	1 MJ.cm ⁻²
BA	5 W.cm ⁻²	300 J.cm ⁻²
COHU 4812	0,15 mW.cm ⁻²	1 mJ.cm ⁻²

Tabulka 3.1: Prahy poškození jednotlivých částí analyzátoru Spiricon [112].

Signál snímaný kamerou je převáděn do počítače k dalšímu zpracování pomocí programu LBA – 400 PC. Pomocí programových nástrojů je automaticky prováděna kalibrace kamery a na základě vložené celkové energie nebo výkonu svazku je vypočtena hustota těchto veličin, rozložení energie, poloha maxima intenzity či těžiště příslušné křivky. Je také možné určit průměr svazku na základě známé ohniskové vzdálenosti použité fokusační čočky a zjištěné divergence svazku. Zachycený svazek je možné znázornit pomocí 2D řezů nebo jako 3D rekonstrukci intenzitního profilu.

3.2 Termoelektrický měřič výkonu laserového svazku

Měření výkonu laserového záření patří mezi základní metody kontroly správnosti vyzařování laseru. Zařízení k měření výkonu obvykle zahrnují dvě komponenty. První z nich je senzor, který je umístěn do dráhy laserového svazku a který poskytuje výstupní signál úměrný vstupnímu laserovému signálu. Druhou složkou je měřič, který provádí analýzu, zobrazuje a interpretuje signál ze senzoru, provádí různé analogové a digitální korekce. Firma Ophir nabízí mimo jiné měřiče s USB rozhraními, které umožňují komunikaci s počítačem. Veškerá měřicí elektronika senzoru je integrována do jeho USB konektoru a senzor tedy nevyžaduje žádný externí měřicí box. Měřiče s těmito rozhraními jsou dodávány se softwarem, který umožňuje zákazníkovi ovládat měřič na dálku a ukládat data do PC.

Pro měření výkonu laserového systému byl použit termoelektrický senzor L50(150)A-PF-35 a USB rozhraní Juno (obr. 3.2), který využívá počítač jako měřič výkonu či energie. Stačí propojit senzor s Juno modulem a ten spojit USB kabelem s USB portem v PC. Pomocí příslušného softwaru StarLab můžeme zaznamenávat výkon a energii, provádět statistickou analýzu, průměrování a tvořit histogramy. Software také umožňuje výpočet hustoty výkonu a energie a další operace. Senzor absorbuje dopadající laserové záření a přeměňuje jej na teplo. Teplo dále proudí do chladiče, jehož teplota je udržována na teplotě okolí konvenčním chlazením. Teplotní rozdíl mezi absorbérem a chladičem je převeden na elektrický signál pomocí

termočlánkového spojení. Senzor L50(150)A-PF-35 měří průměrný výkon v rozsahu 100 mW až 150 W s přesností $\pm 4 \%$ daného rozsahu. Jeho další parametry jsou uvedeny v tab. 3.2 [113].



Obr. 3.2: Senzor L50(150)A-PF-35 a USB rozhraní Juno.

Model senzoru	L50(150)A-PF-35
Typ absorbéru	PF
Apertura (mm)	$\phi 35$
Spektrální rozsah (μm)	0,15 - 20
Rozsah výkonů (W)	0,1 – 150
Max. hustota průměrného výkonu ($\text{kW}\cdot\text{cm}^{-2}$)	3
Časová odezva (s)	2
Rozsah energií (J)	$5\cdot 10^{-2} - 300$
Max. hustota energie ($\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$)	7

Tabulka 3.2: Parametry senzoru L50(150)A-PF-35 [113].

3.3 Laserová rastrovací konfokální mikroskopie

K analýze vzorků byl použit bezkontaktní laserový konfokální řádkovací mikroskop Olympus LEXT OLS 3100 (Pittsburgh, USA). Vzorky byly vždy umístěny přímo na mikroskopický stolek bez použití vakuové komory a dalších úprav. Pozorování vzorků probíhá v reálném čase a není nutné, aby byl povrch vzorku vodivý. Konfokální mikroskop Olympus LEXT OLS 3100 využívá laserový svazek o vlnové délce 408 nm s optickými prvky uzpůsobenými pro tuto krátkou vlnovou délku tak, aby byla kvalita obrazu optimální a případné odchylky minimální. Tento mikroskop poskytuje zvětšení 120x až 14 400x [114]. Rozlišení v rovině XY je 120 nm a ve vertikální ose 40 nm. Rozsah měření v ose z je až 10 mm, nejmenší krok 10 nm. Umožňuje různé způsoby zobrazení povrchů, včetně zobrazení v reálných barvách, měření výšek a hloubek profilů, objemů a povrchů vybraných elementů, měření drsnosti, ale také měření vzdáleností a ploch z 2D obrazu.

3.4 Použité laserové systémy

3.4.1 Laserový systém KLS 246-102

Laserový systém KLS 246-102 (LASAG, Thun, Švýcarsko) je pulsní pevnolátkový průmyslový laser s polohovacím stolem (obr. 3.3). Maximální průměrný výkon laseru činí 150 W, maximální vrcholový výkon je pak 6 kW. Aktivním prostředím laseru jsou trojmocné ionty neodymu, dopované do krystalu Yttrium-Aluminium Granátu $Y_3Al_5O_{12}$, které vyzařují na vlnové délce 1 064 nm. Čerpání aktivní látky je realizováno kryptonovou výbojkou, čerpací napětí výbojky lze nastavovat v rozmezí 150 V až 400 V. Parametry laseru jsou uvedeny v tab. 3.3 [115].



Obr. 3.3: Laserový systém LASAG KLS 246-102 (1- pevná pracovní hlava, 2- vláknová hlava, 3- posuvný pracovní stůl).

Délka pulsu	0,1 až 20 ms
Frekvence pulsu	0,1 až 1 000 Hz
Energie pulsu	0,1 až 30 J
Průměrný výkon	Max. 150 W

Tabulka 3.3: Parametry laserového systému LASAG KLS 246– 102, upraveno z [115].

Optický rezonátor laseru se skládá ze dvou paralelních zrcadel. Nastavením vzdálenosti totálně odrazného zadního zrcátka od čela krystalu (190 mm – 390 mm) lze měnit délku rezonátoru a tím i kvalitu laserového svazku. Pro použitý rezonátor s totálně odrazným zadním zrcátkem nastaveným ve vzdálenosti 190 mm od čela krystalu je délka rezonátoru 530 mm a kvalita výstupního svazku BPP má hodnotu 18 mm.mrad až 22 mm.mrad v závislosti na aktuálním příkonu laseru. Maximální výkon laseru je 150 W. Se zadním zrcadlem v poloze 390 mm od čela krystalu je délka rezonátoru 730 mm, kvalita svazku 8 mm.mrad a výkon laseru 48 W. Laserový systém také umožňuje měnit další komponenty, např. zařazované clony a měnit tak průměr a kvalitu svazku. Různá nastavení jsou vhodná pro odlišné aplikace laseru.

Laserové záření prochází předním částečně propustným zrcadlem z rezonátoru. Přibližně 2 % záření jsou odkloněna do detektoru svazku, kde dochází k transformaci jeho intenzity na elektrický signál, ze kterého je v kontrolním systému vypočtena

energie pulsu [115]. Zbylé záření pokračuje přes elektromagnetickou závěrku do expandéru. Závěrka, která blokuje nežádoucí výstup záření, je elektromagneticky ovládané zrcadlo, které v uzavřené poloze odklání svazek do vodou chlazeného absorberu. Je-li závěrka otevřená, prochází jí svazek do expandéru, který dvojnásobně zvětší jeho průměr, což umožní dosáhnout menšího průměru svazku v ohnisku fokusační čočky. Po zdvojnásobení průměru je laserový svazek fokusován čočkou o ohniskové vzdálenosti 100 mm umístěné v pracovní hlavě laseru na vzorek, který můžeme umístit do ohniskové roviny, nad nebo pod ni podle vybrané aplikace a požadovaném průměru svazku a hustotě výkonu [115].

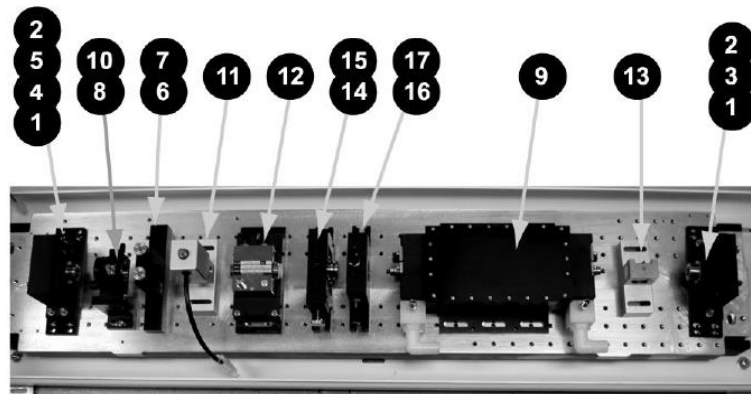
Vzájemný pohyb svazek - vzorek byl zajištěn pohybem pracovního stolu v ose x a y . Laserová hlava je stacionární, vzdálenost vzorku od ohniskové roviny je nastavována pomocí lineárního posuvu stolu ve vertikální ose z .

3.4.2 Laserový systém Quantronix 527 DP-N

Přístroj Quantronix 527 DP-N (Quantronix, USA) je optimalizován pro čerpání Ti:Safir regenerativních zesilovačů. Díky delší době života fluorescence (480 μ s ve srovnání s 230 μ s u Nd:YAG laseru) poskytuje laserový systém 527 DP-N vyšší energii pulsu než Nd:YAG, rovněž vykazuje lepší stabilitu amplitudy a směřování svazku díky mnohem slabšímu „thermal lensing“ efektu. Nelineární krystal LiB_2O_3 k vytváření druhé harmonické frekvence se vyznačuje extrémně vysokým prahem poškození, proto může být využit jako intra - kavitární generátor záření s vlnovou délkou 527 nm. Lasery Quantronix 527 využívají techniku extrakce dvojitým průchodem, která umožňuje generaci vyššího průměrného výkonu na zelené vlnové délce při omezených hustotách výkonů IČ záření dopadajícího na kritické optické prvky. Komponenty laserové hlavičky jsou upevněny na hliníkové základně, což umožňuje bezproblémový provoz v řádech tisíců hodin. Spínací režim zdroje pro kryptonovou výbojku zajišťuje vynikající stabilitu pulsu.

Schéma vnitřního uspořádání laserového systému 527 DP-N je zobrazeno na obr. 3.4 [116]. Aktivním prostředím laseru jsou trojmocné ionty neodymu, dopované do krystalu Yttrium-Lithium Fluorid (YLF) o velikosti 3 mm x 104 mm, které vyzařují na vlnové délce 1 053 nm v pulsním režimu (9). Laser se chová jako typický akustooptický Q-switch laser (12). Infračervený puls, generovaný laserem, je poté nelineárním krystalem LBO, umístěným přímo v dutině (10), konvertován na záření s druhou harmonickou vlnovou délkou 527 nm. Infračervené záření je potlačeno tak, že obě

koncová zrcadla rezonátoru (3,4) jsou vysoce odrazná pro záření s vlnovou délkou 1 053 nm. Nelineární krystal má pro tento laser funkci částečně propustného zrcadla rezonátoru (output coupler, OC). Dva svazky se tak šíří směrem k výstupnímu zrcadlu, vysoce odraznému pro 1 053 nm, ale propustnému pro 527 nm (4). Záření s 527 nm je tímto zrcadlem propuštěno, zatímco záření s 1 053 nm opětovně prochází přes LBO krystal, kde je znovu konvertováno na 527 nm. Toto dodatečné záření přispívá k energii Q-switch pulsu na vlnové délce 527 nm a dvakrát prochází nelineárním krystalem. Dva svazky poté postupují k dichroickému zrcadlu HT@1 053 nm/HR@527 nm (6), které odráží záření s 527 nm zpět na přední propustné zrcadlo a svazek s 1 053 nm zůstává v rezonátoru. Čerpání aktivní látky je realizováno kryptonovou výbojkou (9). Parametry deklarované v prospektu v roce výroby laseru jsou uvedeny v tab. 3.4. Kvalita výstupního svazku M^2 je menší než 15 [116].



- | | |
|---|-----------------------------------|
| 1 Držák zrcadla | 9 Kavita s krystalem YLF |
| 2 O – kroužek | 10 LBO krystal |
| 3 Odrazné zrcadlo | 11 Závěrka |
| 4 Zrcadlo odrazné pro 1 053 nm/propustné pro 527 nm | 12 Q - switch |
| 5 12% propustné zrcadlo | 13 Polarizátor |
| 6 Zrcadlo propustné pro 1 053 nm/odrazné pro 527 nm | 14 Sestava pro cylindrickou čočku |
| 7 Držák zrcadla | 15 Cylindrická čočka |
| 8 Polohování $x - y$ | 16 Sestava pro sférickou čočku |
| | 17 Sférická čočka |

Obr. 3.4: Schéma vnitřního uspořádání laserového systému 527 DP-N [116].

Část laserového záření (12 %) ve svazku prochází předním propustným zrcadlem rezonátoru do expandéru, kde je průměr svazku 8x rozšířen. Poté je laserový svazek fokusován čočkou na vzorek.

Délka pulsu	150 ns
Frekvence pulsu	1 kHz
Energie pulsu	15 mJ
Průměrný výkon	15 W

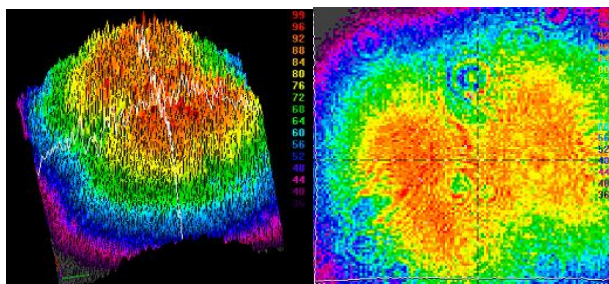
Tabulka 3.4: Parametry laserového systému Quantronix 527 DP-N [116].

Měření profilu svazku

Před provedením samotných experimentů byl provedeno ověření prostorového rozložení intenzity svazku použitého laserového systému. Intenzitní profil je základním parametrem, který ukazuje, jak se svazek bude chovat. Vzhledem k tomu, že laser byl dopraven z FZÚ AV ČR Praha a zprovozněn v laboratoři SLO, bylo nutné kontrolu provést.

Pro měření byl použit analyzátor svazku Spiricon viz kap. 3.1. Měření profilu svazku probíhalo s nainstalovaným expandérem se zvětšením 8x. Nejprve bylo nutno odšroubovat červený tubus s fokusační čočkou. Na základě znalosti plošné hustoty výkonu analyzovaného svazku v místě dopadu na BT II a jejích bezpečných hodnot pro další zařazené komponenty je nutné stanovit a zajistit potřebné zeslabení svazku. Teoretický průměr kolimovaného svazku je 8 mm, pro tuto hodnotu byly vypočítány minimální meze zeslabení a nastaveny kotouče zeslabovače.

Záchyt svazku jsme realizovali při délce pulsu 150 ns, frekvenci 1 kHz a energii pulsu 5 mJ. Pro zeslabení svazku v BA byly použity filtry označené 0 a 4, s jejichž zařazením je propuštěno 0,01 % energie dopadající na BA. Celková propustnost analyzátoru dosahovala 0,0000055 % a na kameru dopadal svazek s bezpečnou hustotou energie $5,5 \cdot 10^{-5} \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$. Obr. 3.5 znázorňuje 3D rekonstrukci a příčný řez svazku, který byl zachycen na výstupu z rezonátoru. Je zřejmé, že se jedná o svazek s TEM₁₀. Pokud byl záchyt svazku realizován při nízké energii, 0,015 mJ, byly použity filtry 0 a 2, kdy celková propustnost dosahovala 0,00055 %. Při nižší energii záření se jednalo o svazek vyššího řádu a svazek je méně kvalitní.



Obr. 3.5: 3D rekonstrukce (vlevo) a příčný profil (vpravo) svazku laseru Quantronix 527 DP-N při energii pulsu 5 mJ.

Měření výkonu laseru

Výkon laseru lze ladit pomocí proudu protékajícího výbojkou I , který je nastavitelný na panelu kontrolní jednotky (CU). Jelikož laser nemá integrovaný měřič výkonu a generovaný výkon není zobrazen na displeji ovládacího panelu, bylo nutné před provedením každého experimentu provést měření výkonu. Pro měření byl použit termoelektrický senzor L50(150)A-PF-35, PC a rozhraní Juno. Měření výkonu probíhalo při použití expandéru se zvětšením 8x a s fokusační čočkou o ohniskové vzdálenosti 75 mm. Senzor byl umístěn do vzdálenosti 20 cm od ohniska, kde svazek dosahuje průměru 21 mm a je tak zachována bezpečná hustota výkonu. Laser vyzařuje s frekvencí 1 kHz a délkou pulsu 150 ns. Proud výbojkou byl postupně zvyšován od hodnoty, kdy je dosažen práh generace laserového záření (11,5 A) až po maximální možný proud (38 A). Naměřené hodnoty průměrného výkonu P jsou uvedeny v tab. 3.5.

I (A)	P (mW)	I (A)	P (mW)	I (A)	P (mW)	I (A)	P (mW)	I (A)	P (mW)	I (A)	P (mW)
11,5	6	16,0	245	20,5	650	25,0	1 322	29,5	2 370	34,0	3 600
12,0	25	16,5	282	21,0	690	25,5	1 400	30,0	2 480	34,5	3 750
12,5	42	17,0	324	21,5	769	26,0	1 502	30,5	2 600	35,0	3 900
13,0	62	17,5	369	22,0	842	26,5	1 598	31,0	2 700	35,5	4 000
13,5	83	18,0	417	22,5	927	27,0	1 728	31,5	2 800	36,0	4 260
14,0	112	18,5	453	23,0	1 000	27,5	1 880	32,0	2 920	36,5	4 490
14,5	138	19,0	501	23,5	1 081	28,0	1 950	32,5	3 070	37,0	4 740
15,0	171	19,5	541	24,0	1 180	28,5	2 100	33,0	3 300	37,5	4 950
15,5	206	20,0	586	24,5	1 270	29,0	2 230	33,5	3 450	38,0	5 150

Tabulka 3.5: Hodnoty průměrného výkonu laserového záření v závislosti na proudu protékajícího výbojkou I .

3.4.3 Laser IPG YLR-150/1500-QCW-MM-AC

YLR-150/1500-QCW-MM-AC (obr. 3.6) je kvazi-kontinuální vzduchem chlazený vláknový laser s maximálním průměrným výkonem 150 W a vrcholovým výkonem 1 500 W. Délka pulsu v oblasti 0,2 ms až 20 ms a vysoký vrcholový výkon umožňují dosáhnout energii v pulsu v řádu několika joulů, která je potřebná pro průmyslové aplikace. Takto velké energie ve výstupním pulsu je dosaženo pomocí laserových diod, které generují vysoce energetické budičí optické pulsy. Budičí laserové diody v QCW laseru mohou pracovat jak v kontinuálním, tak v pulsním režimu. QCW vláknové lasery jsou velmi efektivní, jejich konverzní účinnost elektrické energie na optickou dosahuje až 30 % a díky tomu je stačí chladit pouze vzduchem. Mezi další

výhody patří menší prostorové nároky (až 3x nižší), kompaktnost a vynikající stabilita výkonu a energie v pulsu. Výborná je také kvalita výstupního svazku (faktor kvality svazku BPP je 1,2). U těchto laserů lze volit různé průměry výstupního optického vlákna a tím měnit velikost pracovního bodu. Pro naše experimenty orýsování a řezání bylo multimódové vlákno o průměru 50 μm přivedeno do pracovní hlavy a fokusováno čočkou s ohniskovou vzdáleností 100 mm na vzorek [117].



Obr. 3.6: Laser YLR-150/1500-QCW-AC-MM z čelního pohledu (vlevo) a z pohledu na zadní panel (vpravo) [117].

3.5 Studovaný materiál

Jako vzorek byla v této práci použita 92% a 96% hliníková keramika získaná od firmy PURECERAM (Hradec Králové) s rozměry 10 mm x 10 mm x 2 mm. Důležité tepelné a mechanické vlastnosti materiálů, které byly uvedeny v datovém listu výrobce, jsou sepsány v tab. 3.6. Během laserového obrábění byly vzorky upevněny v držáku na pohyblivém pracovním stole.

Vlastnosti	92% Al_2O_3	96% Al_2O_3
Hustota	3,68 g.cm^{-3}	3,78 g.cm^{-3}
Tvrdość	12,3 GPa	13,7 GPa
Youngův modul	280 GPa	320 GPa
Pevnost v tlaku	1 900 MPa	2 350 MPa
Pevnost v ohybu	320 MPa	350 MPa
Koeficient tepelné roztažnosti	$7,0 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$	$7,2 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$
Měrná tepelná kapacita	$780 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$	$800 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$
Tepelná vodivost	$18 \text{ W.m}^{-1}\text{K}^{-1}$	$24 \text{ W.m}^{-1}\text{K}^{-1}$

Tabulka 3.6: Mechanické a tepelné vlastnosti použité hliníkové keramiky.

4 Výsledky

Proces laserového obrábění je závislý na několika parametrech. Mezi nejdůležitější patří vlnová délka, délka pulsu, vrcholový výkon a energie pulsu. Např. během laserového vrtání se mohou objevit problémy s produkcí taveniny. Tvar otvoru je ovlivněn vypuzením taveniny a nepravidelné nebo nekompletní vypuzení může zapříčinit vznik přetavené vrstvy a může dokonce dojít k uzavření otvoru. Proto je velmi důležité nastavit optimální parametry obrábění. V této práci bylo zkoumáno obrábění hliníkové keramiky pomocí tří různých laserů a jednotlivé procesy a jejich kvalita byly analyzovány v závislosti na několika parametrech (vlnová délka, energie pulsu, vrcholový výkon, délka pulsu nebo počet pulsů, atd.).

4.1 Vrtání keramiky Nd:YLF laserem

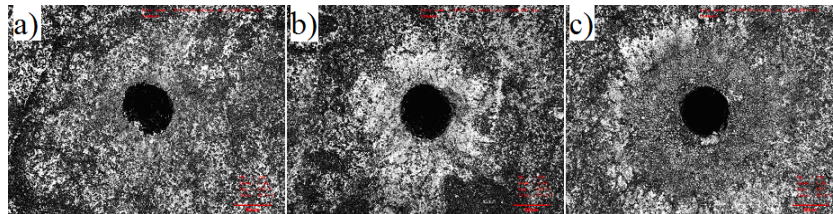
Prvním laserem použitým při vrtání 2 mm tenké hliníkové keramiky byl Nd:YLF laser pracující na vlnové délce 527 nm. Vrtání probíhalo při pokojové teplotě, pracovním plynem byl stlačený vzduch s tlakem 2,5 baru. Délka pulsu 150 ns a frekvence pulsu 1 kHz byly konstantní během celého procesu a na vzorek bylo aplikováno 60 000 pulsů. Proces vrtání byl zkoumán v závislosti na výstupním výkonu laseru, který byl postupně zvyšován v intervalu od 350 mW do 4,5 W, načež byly měřeny odpovídající průměry a hloubky otvorů. Parametry procesu jsou uvedeny v tab. 4.1.

Proud výbojkou (A)	Energie pulsu (mJ)	Průměrný výkon (mW)	Vrcholový výkon (kW)
20	0,35	350	2,33
25	1,01	1 010	6,73
30	2,02	2 015	13,46
32	2,53	2 530	16,87
35	3,70	3 700	24,67
38	4,50	4 500	30,00

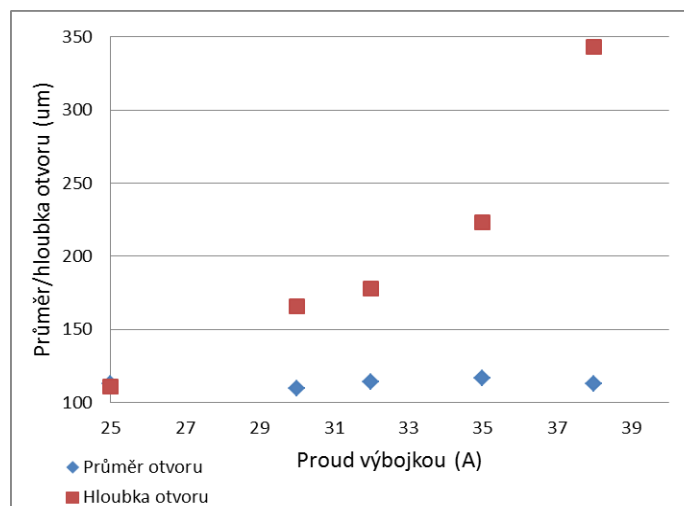
Tabulka 4.1: Parametry procesu vrtání hliníkové keramiky pomocí Nd:YLF laseru.

Otvor skrz celou tloušťku vzorku nebyl vytvořen, jelikož výstupní výkon nebyl dostatečný k provrtání materiálu. Obr. 4.1 ukazuje krátery vytvořené laserovým zářením s výkony 1 W, 2 W a 4,5 W. Okolí otvorů je relativně čisté, bez nečistot a strusky. Na povrchu vzorku nejsou patrné žádné praskliny, jen teplem ovlivněná oblast obklopuje otvor. Závislost průměru a hloubky otvoru na výstupním výkonu je uvedena na obr. 4.2. Z grafu je zřejmé, že výstupní výkon významně ovlivňuje hloubku kráterů, která

s rostoucím výkonem postupně roste a dosahuje maxima 343 μm pro výstupní výkon 4,5 W. Průměr kráterů se chová odlišně, zůstává stabilní, nezávislý na výkonu a jeho hodnota fluktuuje kolem hodnoty 110 μm . Nejnižší testovaný výkon 350 mW nevyvolal žádnou interakci mezi laserovým zářením a povrchem keramiky, tudíž nebylo pozorováno vytvoření kráteru.



Obr. 4.1: Otvory vyvrtané ve vzorcích hliníkové keramiky pomocí Nd:YLF laseru s délkou pulsu 150 ns, frekvencí pulsu 1 kHz a výstupním výkonem a) 1 W, b) 2 W, c) 4,5 W.
Zvětšení 240x, červená škála 160 μm .



Obr. 4.2: Závislost průměru a hloubky otvorů, vytvořených v hliníkové keramice pomocí Nd:YLF laseru, na výkonu laseru při frekvenci pulsu 1 kHz a délce pulsu 150 ns.

Vrtání slepých otvorů se v průmyslu využívá např. pro montáž technologických zařízení k povrchu keramického substrátu nebo pro elektronická propojení mezi vrstvami desek plošných spojů. Výkon byl kritickým parametrem, zejména pro start interakce, vytvoření otvoru a odstranění materiálu tavením nebo odpařením. Jeho hodnota také ovlivňuje kvalitu procesu a parametry otvoru, jelikož jakákoliv změna výkonu souvisí s energií nebo teplem dodaným do materiálu. Naše výsledky jsou v souladu s výsledky dosaženými Nedialkovem a kol. 2003 [66], kteří testovali účinnost vrtání různými vlnovými délkami (UV, VIS, IR). Zjistili, že hloubka kráteru roste s rostoucí energií pro každou vlnovou délku, zatímco průměr kráteru jí nebyl výrazně ovlivněn. Odlišné výsledky publikoval Mutlu a kol. 2009 [118], kteří s rostoucím výkonem pozorovali růst hloubky i průměru otvoru. Shather a Jabbar 2014 [119]

zkoumali vrtání slepých otvorů v hliníkové keramice a vlastnosti vytvořených otvorů v závislosti na době expozice a hustotě výkonu. Zjistili, že hloubka i průměr otvoru roste s rostoucí hustotou výkonu stejně jako s délkou expozice. Pro výkon 100 W, hustotu výkonu $109 \text{ W}\cdot\text{mm}^{-2}$ a dobu expozice 50 s byly vytvořeny otvory s průměrem 1,32 mm a hloubkou 1,5 mm.

4.2 Vrtání keramiky Nd:YAG laserem

4.2.1 Vrtání základním rezonátorem

Rezonátor pulsního Nd:YAG laseru byl nastaven na konfiguraci pro vrtání, tj. zadní zrcadlo bylo umístěno ve vzdálenosti L_1 (190 mm) od čela krystalu a byla použita clonka o průměru 5,8 mm, kdy teoretická hodnota průměru svazku v ohnisku je 0,6 mm. Maximální výkon v tomto základním uspořádání dosahuje až 150 W. Vzorky oxidové keramiky (92% Al_2O_3 a 96% Al_2O_3) o rozměrech 12 mm x 12 mm a tloušťce 2 mm byly upevněny do upraveného svěráku, ohnisko nastaveno cca 0,2 mm pod povrch vzorku. Frekvence pulsu byla nastavena na obvykle používanou hodnotu pro vrtání (20 Hz) a zůstávala konstantní pro všechny experimenty (tab. 4.2). Pro zkoumání vlivu energie a počtu pulsů byl editován program s časovými prodlevami pro otevření závěrky laseru 1 s, 2 s, až 9 s, což odpovídá počtu aplikovaných pulsů 20, 40, 60, 80, 100, 120, 140, 160, 180 v matici 3 x 3 bodů na každém vzorku. Pro první sadu experimentů byla délka pulsu konstantní (0,5 ms) a byla zvyšována pouze energie v intervalu hodnot od 0,7 J až do 2,7 J zvyšováním čerpacího napětí na výbojce. V rámci experimentu byl zkoumán vliv procesních parametrů na kvalitu a rozměry otvorů, konkrétně se jednalo o studium vlivu energie pulsu a počtu pulsů na průměr a kruhovitost vstupního a výstupního otvoru, kuželovitost otvorů, „aspect ratio“ a přítomnost taveniny na okrajích otvoru. Na základě pozorování byly vybrány optimální parametry, které zajišťovaly vytvoření kvalitních otvorů bez nečistot a prasklin.

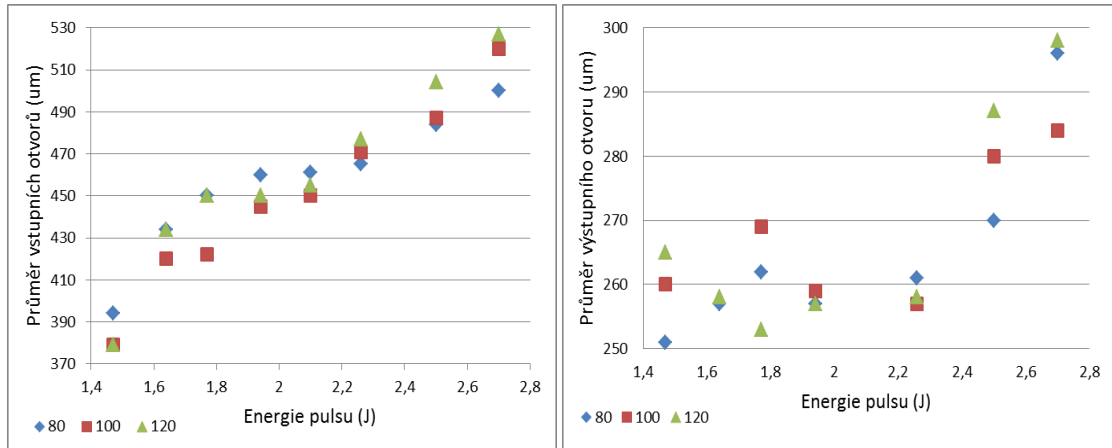
Čerpací napětí (V)	Energie pulsu (J)	Průměrný výkon (W)	Vrcholový výkon (kW)
220	0,7	14,0	1,40
230	0,81	16,3	1,63
240	0,94	18,7	1,87
250	1,07	21,4	2,14
260	1,19	23,8	2,38
270	1,33	26,6	2,66
280	1,47	29,4	2,94
290	1,64	32,8	3,28
300	1,77	35,4	3,54
310	1,94	38,8	3,88
320	2,10	42,0	4,20
330	2,26	45,2	4,52
340	2,50	50,0	5,00
350	2,70	54,0	5,40

Tabulka 4.2: Parametry procesu vrtání hliníkové keramiky Nd:YAG laserem se základním rezonátorem.

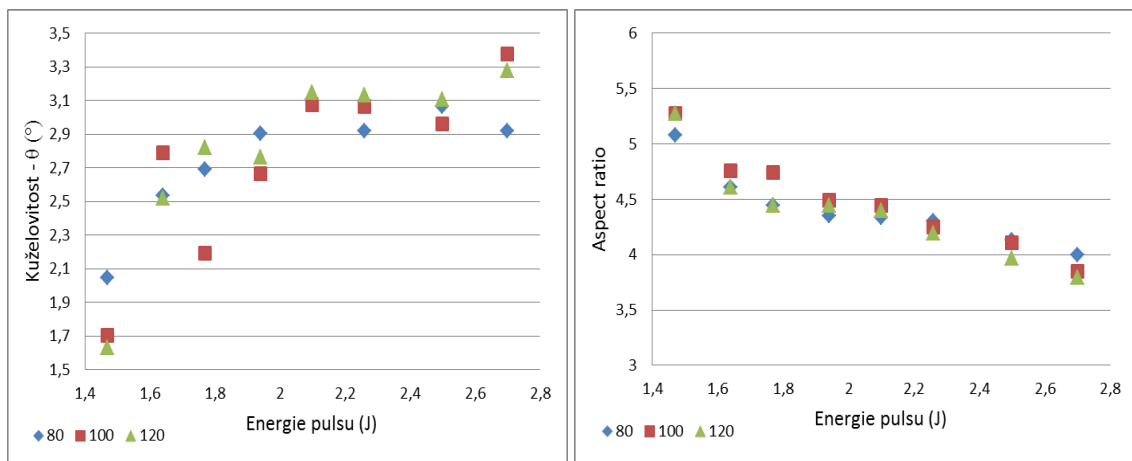
Závislost průměru vstupních a výstupních otvorů na pulsní energii pro tři různé počty pulsů je ukázána na obr. 4.3. Průměr vstupního otvoru rostl s rostoucí energií pulsu pro všechny časové prodlevy od 1 s do 9 s. Průměr výstupních otvorů s rostoucí energií pulsu až do hodnoty 2,3 J fluktuuje kolem hodnoty 260 μm , s dalším zvyšováním energie jeho hodnota roste. Nejnižší hodnota pulsní energie, kdy docházelo k vytvoření otvoru je 1,47 J, pro nižší hodnoty interakce mezi zářením a povrchem materiálu nebyla pozorována. Pro vyšší hodnoty energie pulsu byly vzorky keramiky kompletně provrtány. Nastavením různých hodnot energie pulsu byly vytvořeny otvory se vstupními průměry v rozmezí 374 μm až 537 μm a výstupní otvory v rozmezí 250 μm až 300 μm . Vzniklé otvory byly tedy kuželovité a jejich kuželovitost rostla s energií pulsu (obr. 4.4). Nejvyšší „aspect ratio“ byl dosažen pro nejnižší použitou energii pulsu, poté jeho hodnota klesala. Vliv počtu pulsů na rozměry otvorů nebyl jednoznačně prokázán, ačkoli více pulsů může zlepšit kruhovitost otvorů (obr. 4.5). Avšak např. Hanon a kol. 2012 [120] ukázali, že tvar a rozměry byly silně závislé na počtu pulsů.

Obr. 4.6 zobrazuje vytvořené vstupní a výstupní otvory pomocí laserového záření s energií pulsu 1,47 J a počtem pulsů 20 a 160. Kolem vstupních otvorů je evidentní přítomnost malého množství taveniny vytlačené asistenčním plynem z otvoru. Taveninu je také možné pozorovat na hranách výstupních otvorů vytvořených malým počtem pulsů. Tento jev je možné omezit použitím většího počtu pulsů, čímž dochází k

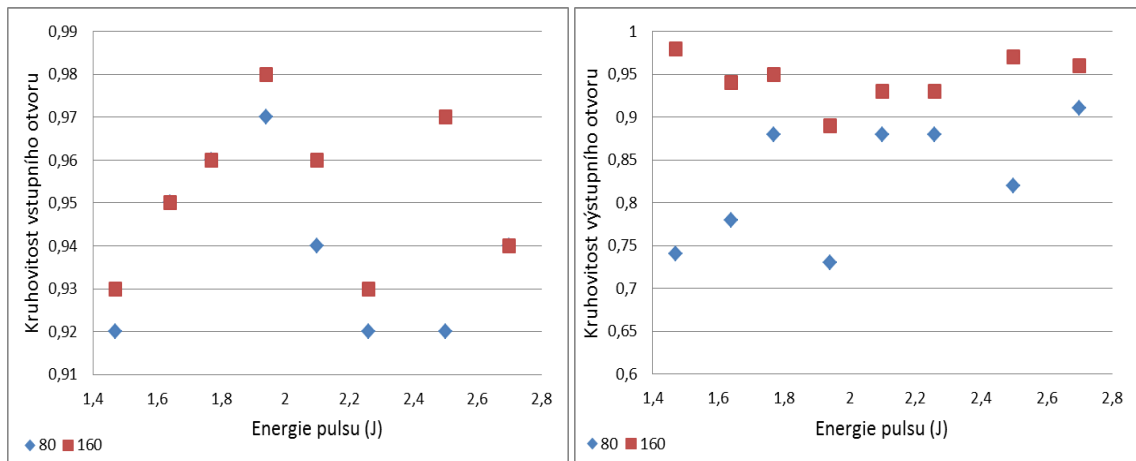
vyčištění otvoru a odstranění kapek taveniny z okolí výstupního otvoru. Větší počet pulsů tedy nemá významný vliv na průměr otvoru, ale může ovlivnit množství taveniny na hranách výstupního otvoru. Je tedy velmi důležité nastavit optimální parametry, které v našem případě jsou pulsní energie nejméně 1,47 J a počet pulsů nad 100.



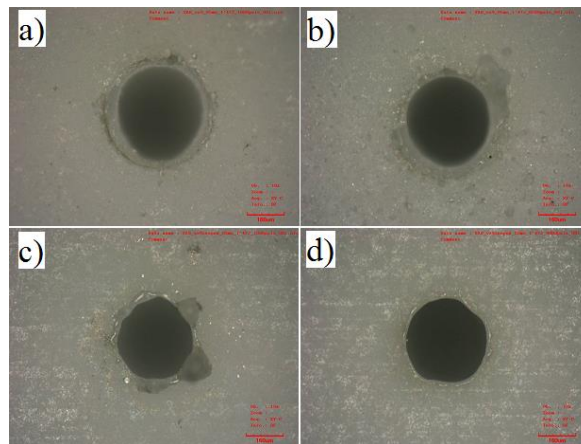
Obr. 4.3: Závislost průměru vstupních (vlevo) a výstupních (vpravo) otvorů, vytvořených v hliníkové keramice pomocí Nd:YAG laseru se základním rezonátorem, na energii pulsu pro tři různé počty pulsů (80, 100 a 120).



Obr. 4.4: Kuželovitost (vlevo) a „aspect ratio“ (vpravo) otvorů, vytvořených v hliníkové keramice pomocí Nd:YAG laseru se základním rezonátorem, v závislosti na energii pulsu pro tři různé počty pulsů (80, 100 a 120).



Obr. 4.5: Závislost kruhovitosti vstupních (vlevo) a výstupních (vpravo) otvorů, vytvořených v hliníkové keramice pomocí Nd:YAG laseru se základním rezonátorem, na energii pulsu pro dva různé počty pulsů (80 a 160).



Obr. 4.6: Vstupní a výstupní otvory vyvrtané ve vzorcích hliníkové keramiky pomocí Nd:YAG laseru se základním rezonátorem s energií pulsu 1,47 J a počtem pulsů: a) 20 pulsů, vstup, b) 160 pulsů, vstup, c) 20 pulsů, výstup, d) 160 pulsů, výstup. Zvětšení 240x, červená škála 160 μm .

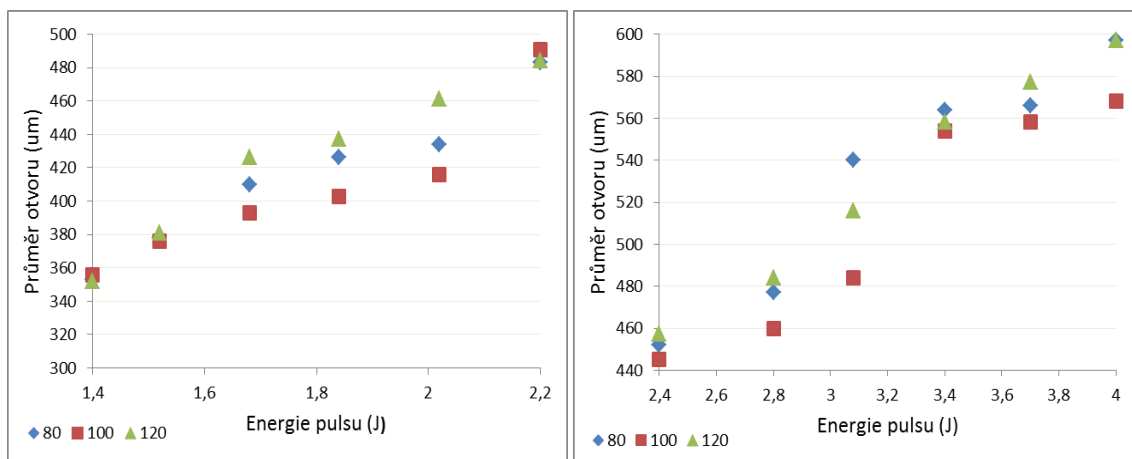
Studium charakteristik otvorů získaných v předchozím experimentu nám dává informaci o vlivu pulsní energie a počtu pulsů na vrtání hliníkové keramiky. Proto byl v rámci následující sady experimentů zkoumán také vliv délky pulsu na charakteristiky otvorů. Experiment probíhal tak, že byla zvyšována délka pulsu od 0,5 ms do 1 ms s krokem 0,1 ms a to vždy pro jednu hodnotu čerpacího napětí výbojky v intervalu 250 V až 300 V s krokem 10 V. Počet pulsů byl naprogramován pouze na tři hodnoty a to 80, 100 a 120. V tab. 4.3 je rovněž uveden odpovídající průměrný výkon a vrcholový výkon. S rostoucím napětím a délkou pulsu se obě hodnoty zvyšují a roste tak vstup tepla do materiálu.

Čerpací napětí (V)	Délka pulsu (ms)	Frekvence pulsu (Hz)	Energie pulsu (J)	Hustota energie (kJ.cm ⁻²)	Průměrný výkon (W)	Vrcholový výkon (kW)	Hustota výkonu (MW.cm ⁻²)
250	0,6	20	1,37	0,48	27,4	2,28	0,81
	0,7	20	1,63	0,58	32,6	2,33	0,82
	0,8	20	1,90	0,67	38,0	2,38	0,84
	0,9	20	2,16	0,76	43,2	2,40	0,85
	1,0	20	2,40	0,85	48,0	2,4	0,85
260	0,6	20	1,52	0,54	30,4	2,53	0,90
	0,7	20	1,81	0,64	36,2	2,59	0,91
	0,8	20	2,09	0,74	41,8	2,61	0,92
	0,9	20	2,38	0,84	47,6	2,64	0,94
	1,0	20	2,80	0,99	56,0	2,80	0,99
270	0,6	20	1,68	0,59	33,6	2,80	0,99
	0,7	20	2,00	0,71	40,0	2,86	1,01
	0,8	20	2,32	0,82	46,4	2,90	1,03
	0,9	20	2,70	0,96	54,0	3,00	1,06
	1,0	20	3,08	1,09	61,6	3,08	1,09
280	0,6	20	1,84	0,65	36,8	3,06	1,09
	0,7	20	2,20	0,78	44,0	3,14	1,11
	0,8	20	2,64	0,93	52,8	3,30	1,17
	0,9	20	3,00	1,06	60,0	3,33	1,18
	1,0	20	3,40	1,20	68,0	3,40	1,20
290	0,6	20	2,02	0,71	40,0	3,36	1,19
	0,7	20	2,40	0,85	48,0	3,43	1,21
	0,8	20	2,90	1,03	58,0	3,63	1,28
	0,9	20	3,31	1,17	66,2	3,68	1,30
	1,0	20	3,70	1,31	74,0	3,70	1,31
300	0,6	20	2,20	0,78	44,0	3,67	1,30
	0,7	20	2,73	0,97	54,6	3,90	1,38
	0,8	20	3,17	1,12	63,4	3,96	1,40
	0,9	20	3,60	1,27	72,0	4,00	1,42
	1,0	20	4,00	1,42	80,0	4,00	1,42

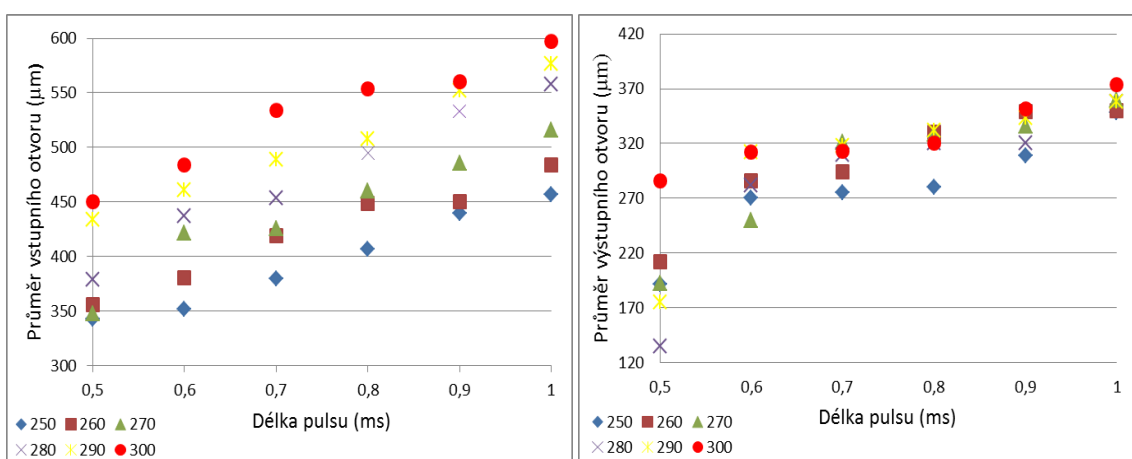
Tabulka 4.3: Parametry procesu vrtání hliníkové keramiky Nd:YAG laserem se základním rezonátorem pro šest hodnot čerpacího napětí a pět hodnot délek pulsu.

Na obr. 4.7 jsou uvedeny grafy závislosti průměru vstupních otvorů na energii pulsu současně pro tři různé počty pulsů a to pro dvě vybrané délky pulsu 0,6 ms a 1 ms. Dle grafů roste průměr otvoru plynule s rostoucí energií pulsu, závislost na počtu pulsů však zjištěna nebyla. Pro delší pulsy je také pozorována tendence zvětšování se otvoru. Tento jev byl potvrzen na grafech závislosti průměru vstupního a výstupního otvoru na délce pulsu pro šest různých hodnot napětí (obr. 4.8) a tři různé počty pulsů (v této práci uveden pouze graf pro počet pulsů 120, kdy každé délce pulsu odpovídá

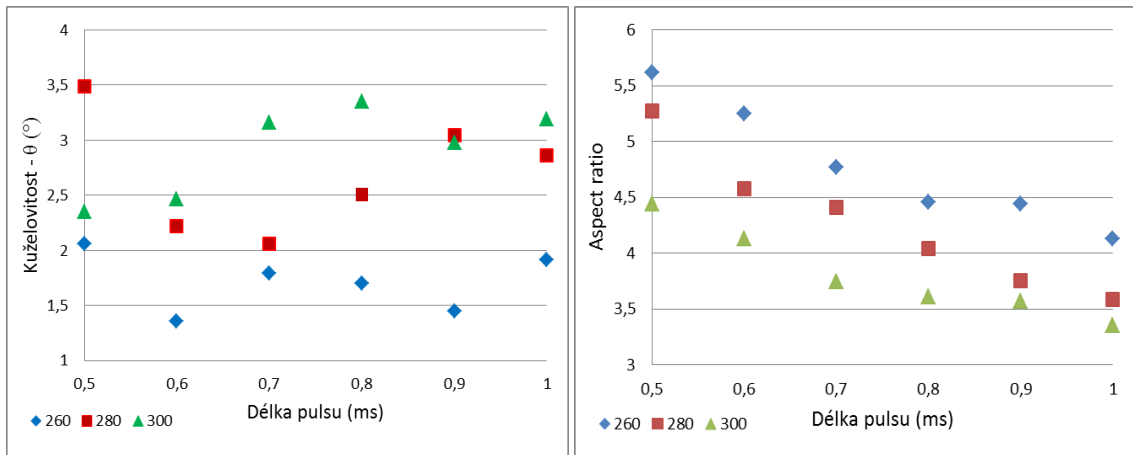
energie z tab. 4.3). Z grafu je zřejmý růst průměru vstupních i výstupních otvorů s rostoucí délkou pulsu a také rostoucí čerpací napětí vedoucí k většímu výkonu záření způsobuje růst průměru otvorů. Je možné konstatovat, že při dané konfiguraci rezonátoru laseru a teoretické hodnotě průměru svazku lze výsledný průměr vstupního otvoru ladit vhodnou kombinací energie a délky pulsu v rozmezí 350 μm až 600 μm a výstupní v rozmezí 135 μm až 374 μm . Podobné výsledky prezentovali také Kacar a kol. 2009 [87] a Hanon a kol. 2012 [120], kteří zjistili, že průměr vrtaných otvorů roste s délkou pulsu a vrcholovým výkonem. Vzniklé otvory jsou opět kuželovité a jejich kuželovitost roste s čerpacím napětím na rozdíl od „aspect ratio“, které s vyšším čerpacím napětím a rostoucí délkou pulsu klesá (obr. 4.9). Nastavením delších pulsů a aplikací většího množství pulsů můžeme docílit lepší kruhovitosti otvorů (obr. 4.10).



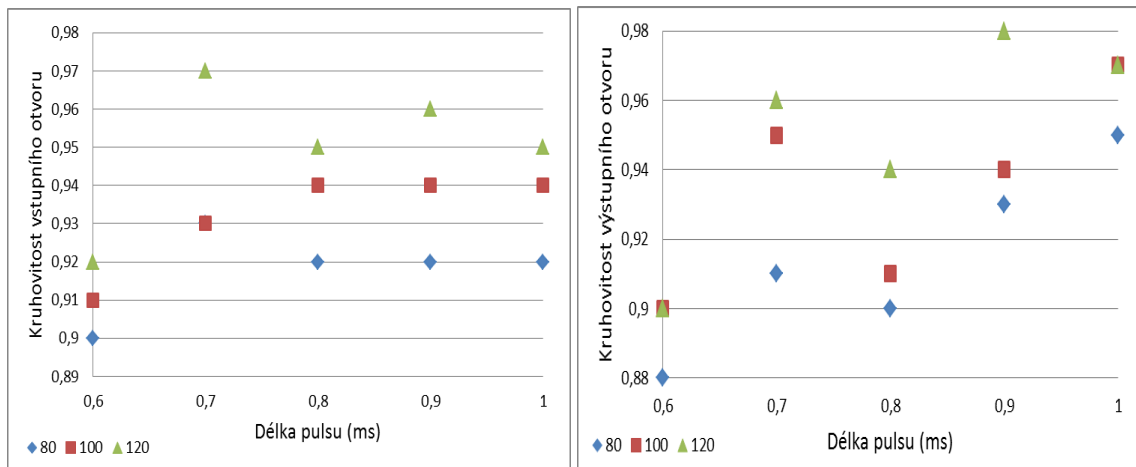
Obr. 4.7: Závislost průměru vstupních otvorů, vytvořených v hliníkové keramice pomocí Nd:YAG laseru se základním rezonátorem, na energii pulsu pro tři různé počty pulsů 80, 100 a 120 a délku pulsu 0,6 ms (vlevo) a 1 ms (vpravo).



Obr. 4.8: Závislost průměru vstupních (vlevo) a výstupních (vpravo) otvorů, vytvořených v hliníkové keramice pomocí Nd:YAG laseru se základním rezonátorem, na délce pulsu pro šest různých hodnot čerpacího napětí v rozmezí od 250 V do 300 V a pro počet pulsů 120.



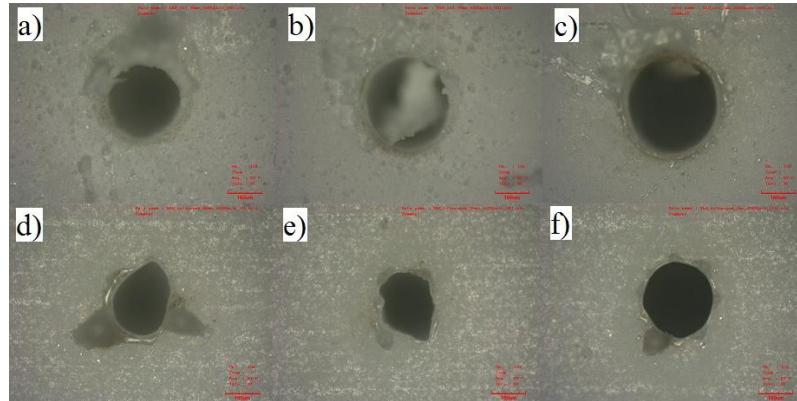
Obr. 4.9: Kružovitost (vlevo) a „aspect ratio“ (vpravo) otvorů, vytvořených v hliníkové keramice pomocí Nd:YAG laseru se základním rezonátorem, v závislosti na délce pulsu pro tři různá čerpací napětí (260 V, 280 V a 300 V).



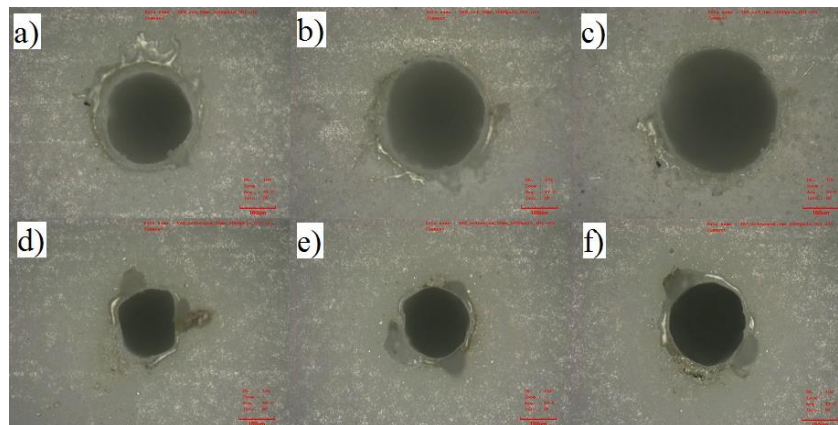
Obr. 4.10: Závislost kruhovitosti vstupních (vlevo) a výstupních (vpravo) otvorů, vytvořených v hliníkové keramice pomocí Nd:YAG laseru se základním rezonátorem, na délce pulsu pro tři různé časové prodlevy (80, 100 a 120 pulsů).

Fotografie vstupních a výstupních otvorů vrtaných Nd:YAG laserem pro hodnotu čerpacího napětí 250 V jsou uvedeny na obr. 4.11. Fotografie ilustrují graf závislosti průměru otvorů na rostoucí délce pulsu, kde je zjevné rozšiřování vstupního i výstupního otvoru s rostoucí délkou pulsu a tím i rostoucí energií. Stejný trend je pozorován i pro vyšší hodnotu čerpacího napětí 280 V (obr. 4.12), kdy jsou průměry vstupních i výstupních otvorů znatelně větší než na předchozím obrázku. Z obrázků lze posoudit i kruhovitosť otvorů, zatímco vstupní otvory jsou relativně kruhovitě, výstupní otvory mají nepravidelný tvar. Delší pulsy však kruhovitosť výstupních otvorů zlepšují. Kolem vstupních otvorů a na hranách výstupních otvorů je patrné malé množství znovu ztuhlé taveniny. Některé otvory dokonce mohou být taveninou částečně uzavřeny. Tento jev má pravděpodobně původ v erozi taveniny z bočních stěn otvoru způsobené vysokým tlakem par nad povrchem materiálu během laserového ozařování, které tlačí

taveninu ven z otvoru [121]. Tyto nedostatky mohou být redukovány např. zvýšením délky pulsu nebo energie pulsu. Z našich pozorování lze usuzovat, že pro vrtání hliníkové keramiky pomocí Nd:YAG laseru se základním rezonátorem jsou především vhodné relativně delší pulsy (1 ms) a hustoty energie s hodnotami kolem 1 kJ.cm^{-2} .



Obr. 4.11: Vstupní a výstupní otvory vyvrtané ve vzorcích hliníkové keramiky pomocí Nd:YAG laseru se základním rezonátorem pro hodnotu čerpacího napětí 250 V, počet pulsů 120 a délku pulsu: a) 0,6 ms, vstup, b) 0,8 ms, vstup c) 1 ms, vstup, d) 0,6 ms, výstup, e) 0,8 ms, výstup, f) 1 ms, výstup.
Zvětšení 240x, červená škála 160 μm .



Obr. 4.12: Vstupní a výstupní otvory vyvrtané ve vzorcích hliníkové keramiky pomocí Nd:YAG laseru se základním rezonátorem pro hodnotu čerpacího napětí 280 V, počet pulsů 120 a délku pulsu: a) 0,6 ms, vstup, b) 0,8 ms, vstup c) 1 ms, vstup, d) 0,6 ms, výstup, e) 0,8 ms, výstup, f) 1 ms, výstup.
Zvětšení 240x, červená škála 160 μm .

4.2.2 Vrtání speciálním rezonátorem

Rezonátor pulsního Nd:YAG laseru byl přestaven na konfiguraci pro jemné řezání, tj. zadní zrcadlo bylo umístěno ve vzdálenosti L_2 (390 mm) od čela krystalu a byla použita clonka o průměru 3,5 mm, kdy teoretická hodnota průměru svazku v ohnisku je 0,16 mm. Maximální výkon v tomto speciálním uspořádání dosahuje cca 36 W. Vzorky oxidové keramiky (92% Al_2O_3 a 96% Al_2O_3) o rozměrech 12 mm x 12 mm a tloušťce 2 mm byly upevněny do upraveného svěráku, ohnisko nastaveno cca 0,2 mm pod povrch vzorku. Frekvence pulsu byla nastavena obvykle používanou

hodnotu pro vrtání (20 Hz) a zůstávala konstantní pro délky pulsu 0,5 ms a 0,6 ms. Pro délku pulsu 1 ms musela být frekvence vzhledem k omezení průměrným výkonem snížena na 10 Hz (tab. 4.4). Tlak ochranného plynu (stlačený vzduch) byl nastaven na hodnotu 2 bary. Pro zkoumání vlivu energie a délky pulsu byl vytvořen CNC program s časovou prodlevou 1 500 ms, během které proběhlo vrtání dávkou 30, resp. 15 pulsů. V průběhu experimentu bylo čerpací napětí pro délku pulsu 0,5 ms zvyšováno z 330 V na 390 V s krokem 10 V. Pro délky pulsu 0,6 ms a 1 ms bylo zvyšováno v intervalu od 310 V do 350 V.

Čerpací napětí (V)	Délka pulsu ms	Energie pulsu (J)	Vrcholový výkon (kW)	Průměrný výkon (W)	Hustota energie (kJ.cm ⁻²)	Hustota výkonu (MW.cm ⁻²)
390	0,5	1,64	3,28	32,8	8,16	16,32
380	0,5	1,56	3,12	31,2	7,76	15,53
370	0,5	1,40	2,80	28,0	6,97	13,93
360	0,5	1,35	2,70	27,0	6,72	13,44
350	0,5	1,21	2,43	24,3	6,04	12,08
340	0,5	1,10	2,20	22,0	5,47	10,95
330	0,5	1,00	2,00	20,0	4,98	9,95
350	0,6	1,67	2,78	33,4	8,31	13,85
340	0,6	1,50	2,50	30,0	7,46	12,44
330	0,6	1,30	2,17	26,0	6,47	10,78
320	0,6	1,20	2,00	24,0	5,97	9,95
310	0,6	1,10	1,83	22,0	5,47	9,12
350	1,0	2,70	2,70	27,0	13,44	13,44
340	1,0	2,50	2,50	25,0	12,44	12,44
330	1,0	2,29	2,29	23,0	11,40	11,40
320	1,0	2,20	2,20	22,0	10,95	10,95
310	1,0	1,80	1,80	18,0	8,96	8,96

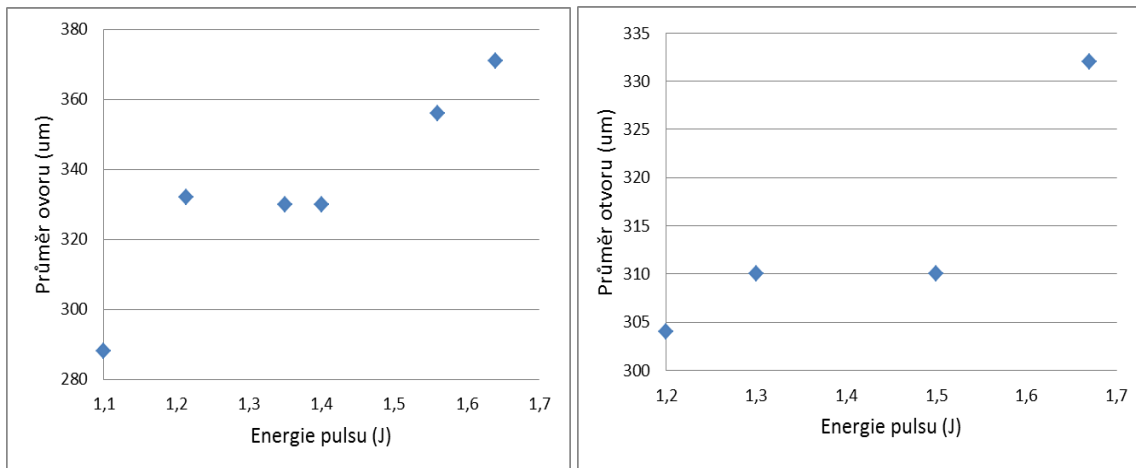
Tabulka 4.4: Parametry procesu vrtání hliníkové keramiky Nd:YAG laserem se speciálním rezonátorem pro tři hodnoty délky pulsu a rostoucí řady energií.

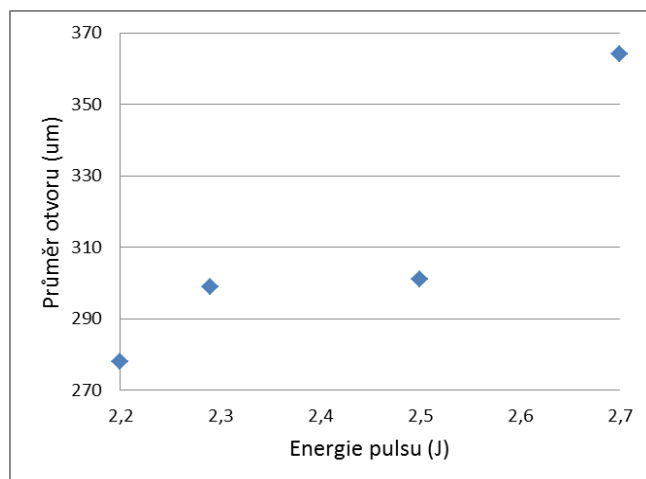
Pro délku pulsu 0,5 ms bylo možno aplikovat maximální čerpací napětí 390 V a tomu odpovídající vrcholový výkon 3,28 kW, kdy průměr vstupního otvoru dosáhl hodnoty 370 μm . Pro referenční hodnotu čerpacího napětí 350 V a energii pulsu 1,21 J byl naměřen průměr 332 μm (obr. 4.13). Nejnižší čerpací napětí 330 V s odpovídající energií pulsu 1 J nevedlo k vytvoření otvoru. Pro délku pulsu 0,6 ms bylo použito maximální čerpací napětí 350 V a energie pulsu 1,67 J, které zajistily vytvoření otvoru s průměrem 324 μm . Pro délku pulsu 1 ms bylo rovněž použito maximální napětí 350 V s odpovídající energií 2,7 J, vrcholový výkon zůstává téměř stejný jako pro délku pulsu 0,6 ms. Průměr vstupního otvoru je ale díky většímu vstupu tepla do materiálu až

364 μm (obr. 4.13). Křivky závislosti průměru vstupních otvorů na energii pulsu vykazují podobný trend pro všechny délky pulsů. Tento trend můžeme charakterizovat růstem průměru otvoru s energií pulsu až do té doby, kdy vrcholový výkon záření dosahuje hodnoty cca 2,2 kW. Rostoucí fáze je poté nahrazena téměř konstantním průběhem, který je opět následován rostoucí fází pro vrcholové výkony vyšší než 2,5 kW.

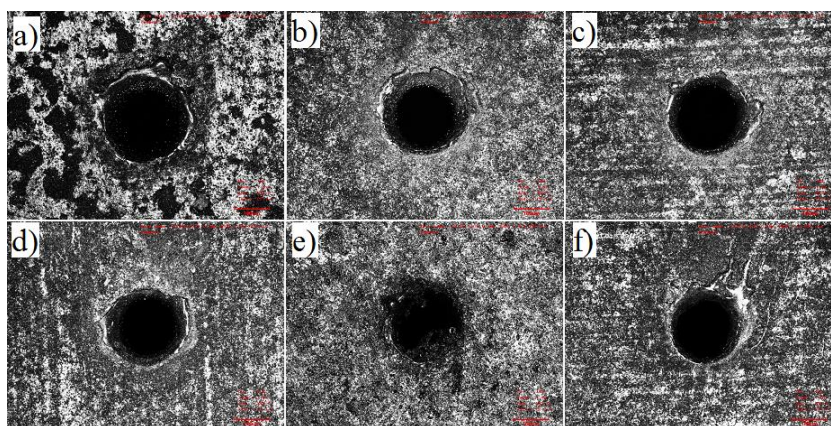
Na obr. 4.14 až obr. 4.19 jsou ukázány fotografie vstupních a výstupních otvorů vrtaných Nd:YAG laserem se speciálním rezonátorem. Zatímco vstupní otvory mají téměř pravidelný kruhový tvar, výstupní otvory jsou nekruhové s množstvím vytlačené taveniny na okrajích. Pro délku pulsu 0,5 ms dosahují průměry výstupních otvorů až 200 μm (obr. 4.15), pro délku pulsu 0,6 ms je možné na spodním okraji vzorku pozorovat nepravidelné otvory s rozměry od 172 μm do 203 μm se dvěma výraznými kapkami taveniny na okrajích (obr. 4.17). A konečně pro 1 ms jsou typické otvory s rozměry od 172 μm do 233 μm (obr. 4.19).

Z uvedených výsledků lze vyvodit, že pro úspěšné vrtání keramiky jsou vhodnější delší interakční časy (1 ms), ve kterých je obsažena stejná energie ale poloviční vrcholový výkon než u délky pulsu 0,5 ms, což šetří energetické nároky zdroje. Limitní hodnota hustoty energie pro natavení povrchu a vytvoření otvoru byla zjištěna u pulsu s nejkratší testovanou délkou 0,5 ms, a činila $5,47 \text{ kJ}\cdot\text{cm}^{-2}$.

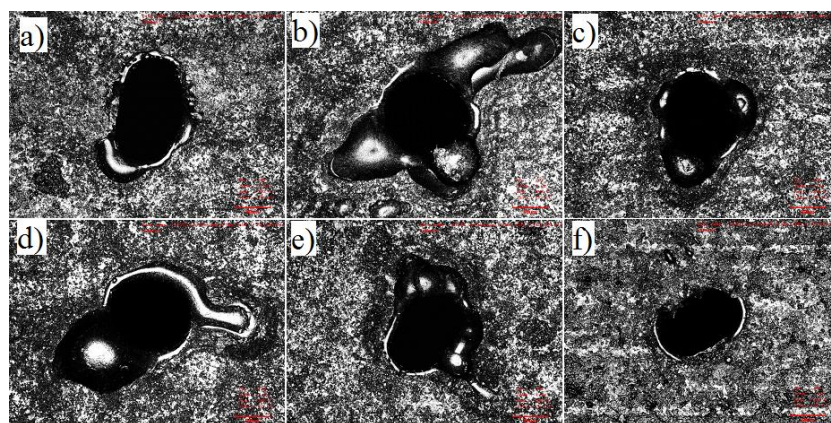




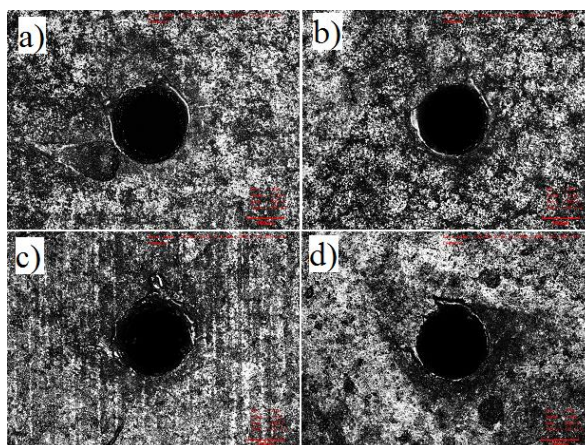
Obr. 4.13: Závislost průměru otvorů, vytvořených v hliníkové keramice pomocí Nd:YAG laseru se speciálním rezonátorem, na energii pulsu pro délku pulsu 0,5 ms (vlevo nahoře), 0,6 ms (vpravo nahoře) a 1 ms (dole).



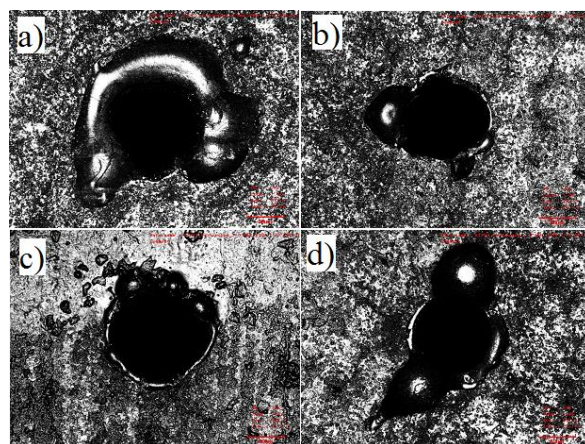
Obr. 4.14: Vstupní otvory vrtané ve vzorcích hliníkové keramiky pomocí Nd:YAG laseru se speciálním rezonátorem pro délku pulsu 0,5 ms, frekvenci 20 Hz a energie pulsu: a) 1,64 J, b) 1,56 J, c) 1,4 J, d) 1,35 J, e) 1,21 J, f) 1,10 J. Zvětšení 240x, červená škála 160 μm.



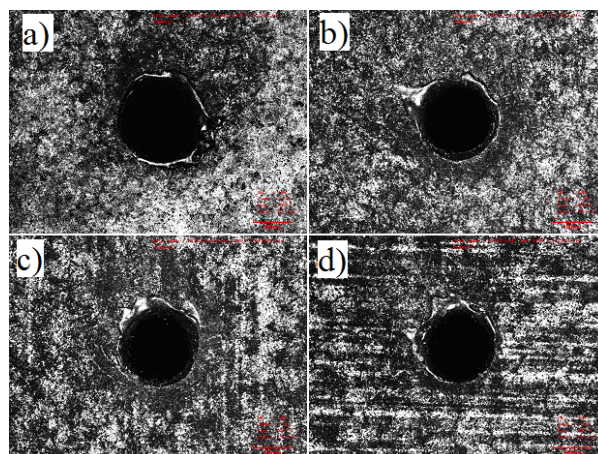
Obr. 4.15: Výstupní otvory vrtané ve vzorcích hliníkové keramiky pomocí Nd:YAG laseru se speciálním rezonátorem pro délku pulsu 0,5 ms, frekvenci 20 Hz a energie pulsu: a) 1,64 J, b) 1,56 J, c) 1,4 J, d) 1,35 J, e) 1,21 J, f) 1,10 J. Zvětšení 240x, červená škála 160 μm.



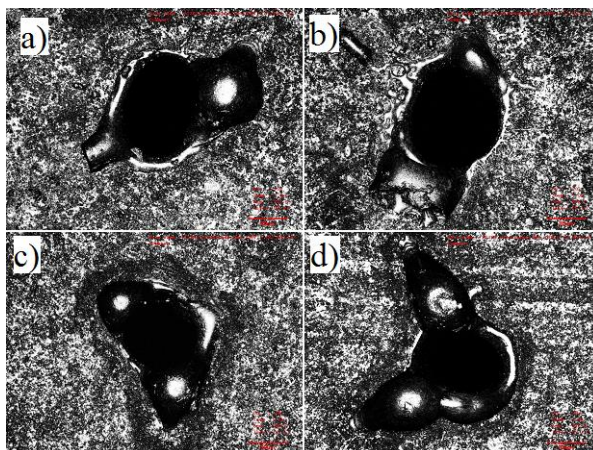
Obr. 4.16: Vstupní otvory vrtané ve vzorcích hliníkové keramiky pomocí Nd:YAG laseru se speciálním rezonátorem pro délku pulsu 0,6 ms, frekvenci 20 Hz a energie pulsu: a) 1,67 J, b) 1,5 J, c) 1,3 J, d) 1,2 J.
Zvětšení 240x, červená škála 160 μm .



Obr. 4.17: Výstupní otvory vrtané ve vzorcích hliníkové keramiky pomocí Nd:YAG laseru se speciálním rezonátorem pro délku pulsu 0,6 ms, frekvenci 20 Hz a energie pulsu: a) 1,67 J, b) 1,5 J, c) 1,3 J, d) 1,2 J.
Zvětšení 240x, červená škála 160 μm .



Obr. 4.18: Vstupní otvory vrtané ve vzorcích hliníkové keramiky pomocí Nd:YAG laseru se speciálním rezonátorem pro délku pulsu 1 ms, frekvencí 10 Hz a energie pulsu: a) 2,7 J, b) 2,5 J, c) 2,29 J, d) 2,2 J.
Zvětšení 240x, červená škála 160 μm .



Obr. 4.19: Výstupní otvory vrtané ve vzorcích hliníkové keramiky pomocí Nd:YAG laseru se speciálním rezonátorem pro délku pulsu 1 ms, frekvenci 10 Hz a energie pulsu: a) 2,7 J, b) 2,5 J, c) 2,29 J, d) 2,2 J. Zvětšení 240x, červená škála 160 μm .

4.3 Vrtání keramiky QCW laserem

Vzorky oxidové keramiky (96% Al_2O_3) o rozměrech 12 mm x 12 mm a tloušťce 2 mm byly upevněny do svěráku, ohnisko bylo nastaveno na povrch vzorku. Tlak pracovního plynu byl 3 bary. Frekvence pulsu byla nastavena na hodnotu pro vrtání (50 Hz) a zůstávala konstantní pro všechny experimenty (tab. 4.5). Délka pulsu byla zvyšována od 0,5 ms do 1 ms s krokem 0,1 ms a pro každou délku pulsu byl postupně zvyšován vrcholový výkon v intervalu 40 % až 90 % maximálního výkonu s krokem 10 %. Počet pulsů byl naprogramován na tři hodnoty (80, 100, 120) pro každý set parametrů a byl současně zkoumán vliv délky pulsu, vrcholového výkonu a počtu pulsů na charakteristiky otvorů. V tab. 4.5 je vypočítána odpovídající energie pulsu E a průměrný výkon P . S rostoucím vrcholovým výkonem a délkou pulsu se obě hodnoty zvyšují a roste tak vstup tepla do materiálu.

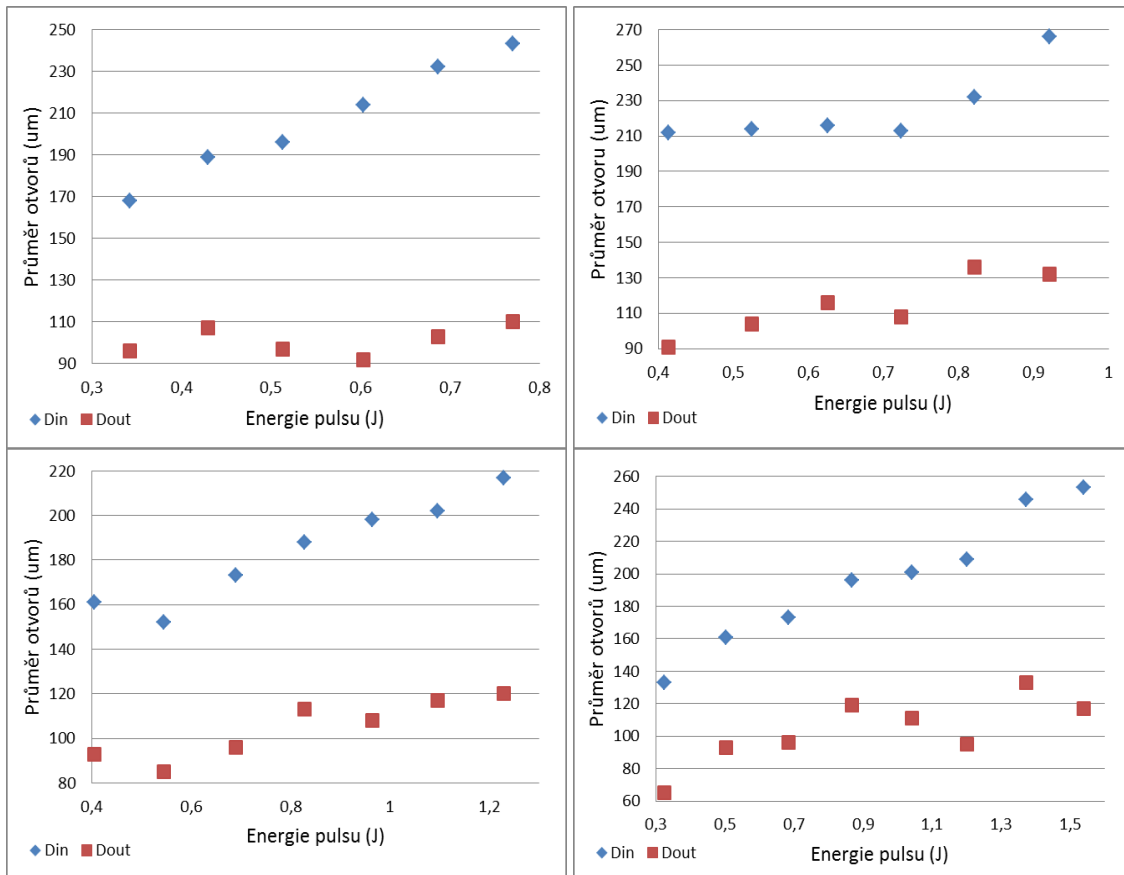
Na obr. 4.20 jsou uvedeny grafy závislosti průměru vstupních a výstupních otvorů na energii pulsu pro počet pulsů 100 a to pro čtyři délky pulsu zvlášť. Z obrázku je patrné, že průměr vstupního otvoru roste s rostoucí energií pulsu pro všechny délky pulsu. Pro délku pulsu 0,6 ms je závislost až do energie pulsu o hodnotě 0,724 J konstantní a pohybuje se kolem hodnoty 210 μm . Strmý nárůst velikosti průměru otvoru nastává až po překročení této hodnoty energie. U výstupního otvoru je patrný mírnější nárůst průměru otvoru s rostoucí energií pulsu a jeho hodnota se pohybuje v rozmezí 60 μm až 130 μm téměř pro všechny uvedené délky pulsu. Závislost průměru vstupního a výstupního otvoru na délce pulsu je uvedena na obr. 4.21. Průměr vstupního otvoru je nejmenší pro délku pulsu 0,8 ms a roste s rostoucím vrcholovým výkonem, což je

patrné i z obr. 4.22. Největší průměr otvoru pro délku pulsu 0,8 ms byl dosažen pro maximální testovaný vrcholový výkon 1 540 W a jeho hodnota byla 217 μm . Průměr výstupních otvorů s rostoucí délkou pulsu nejdříve roste, poté jeho hodnota klesá. Závislost průměru vstupních a výstupních otvorů na vrcholovém výkonu pro tři hodnoty délky pulsu je přehledně uvedena na obr. 4.22. Z grafu je jasně vidět, že s rostoucím výkonem dochází ke zvětšování průměru vstupního otvoru pro všechny délky pulsu, zatímco průměr výstupního otvoru s rostoucím výkonem nejdříve roste, poté klesá a nakonec opět roste.

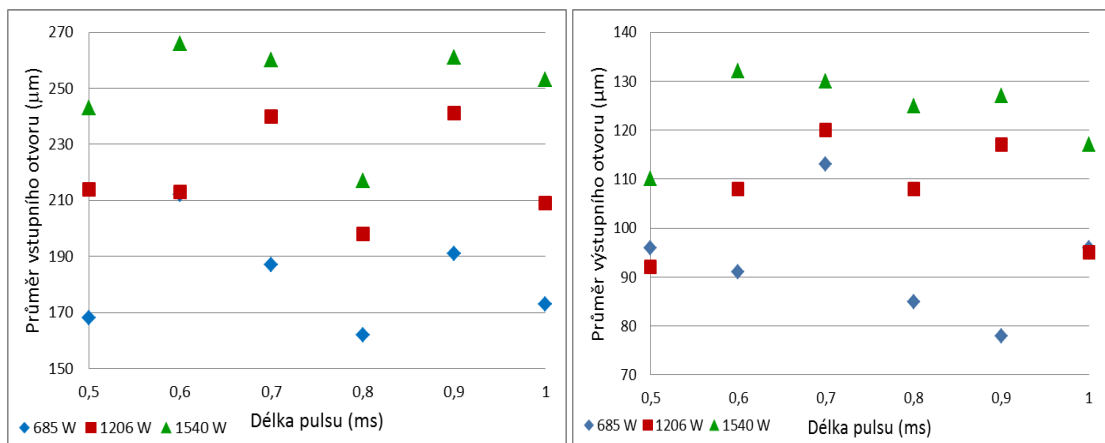
Různými parametry tak byly vytvořeny otvory se vstupními průměry v rozmezí od 133 μm do 266 μm a rozměry výstupních otvorů se pohybovaly v rozmezí 60 μm až 130 μm . Vzniklé otvory byly opět kuželovité, přičemž jejich kuželovitost rostla s rostoucím výkonem (obr. 4.23). Díky vysokému výkonu a dobré kvalitě svazku bylo dosaženo vysoké hodnoty „aspect ratio“ otvorů (obr. 4.23), avšak jeho hodnota s rostoucím výkonem klesala. Vstupní i výstupní otvory byly kruhové při použití krátkých i dlouhých pulsů v kombinaci s vysokými výkony záření (obr. 4.24), které transportuje taveninu dál od otvoru.

Délka pulsu (ms)	Frekvence pulsu (Hz)	Vrcholový výkon (%)	Vrcholový výkon (W)	Hustota výkonu (MW.cm ⁻²)	Energie pulsu (J)	Hustota energie (kJ.cm ⁻²)	Průměrný výkon (W)
0,5	50	40	685	8,72	0,343	4,36	17,13
0,5	50	50	860	10,95	0,430	5,48	21,50
0,5	50	60	1 027	13,08	0,514	6,54	25,68
0,5	50	70	1 206	15,36	0,603	7,68	30,15
0,5	50	80	1 374	17,50	0,687	8,75	34,35
0,5	50	90	1 540	19,62	0,770	9,81	38,50
0,6	50	40	689	8,78	0,413	5,27	20,67
0,6	50	50	874	11,13	0,524	6,68	26,22
0,6	50	60	1 043	13,29	0,626	7,97	31,29
0,6	50	70	1 206	15,36	0,724	9,22	36,18
0,6	50	80	1 369	17,44	0,821	10,46	41,07
0,6	50	90	1 535	19,55	0,921	11,73	46,05
0,7	50	30	509	6,48	0,356	4,54	17,82
0,7	50	40	689	8,78	0,482	6,14	24,12
0,7	50	50	854	10,88	0,598	7,62	29,89
0,7	50	60	1 042	13,27	0,729	9,29	36,47
0,7	50	70	1 206	15,36	0,844	10,75	42,21
0,7	50	80	1 369	17,44	0,958	12,21	47,92
0,7	50	90	1 535	19,55	1,075	13,69	53,73
0,8	50	30	507	6,46	0,406	5,17	20,28
0,8	50	40	682	8,69	0,546	6,95	27,28
0,8	50	50	863	10,99	0,690	8,79	34,52
0,8	50	60	1 035	13,18	0,828	10,55	41,40
0,8	50	70	1 206	15,36	0,965	12,29	48,24
0,8	50	80	1 369	17,44	1,095	13,95	54,76
0,8	50	90	1 535	19,55	1,228	15,64	61,40
0,9	50	30	502	6,39	0,452	5,76	22,59
0,9	50	40	690	8,79	0,621	7,91	31,05
0,9	50	50	863	10,99	0,777	9,89	38,84
0,9	50	60	1 030	13,12	0,927	11,81	46,35
0,9	50	70	1 203	15,32	1,083	13,79	54,14
0,9	50	80	1 367	17,41	1,230	15,67	61,52
0,9	50	90	1 535	19,55	1,382	17,60	69,08
1	50	20	324	4,13	0,324	4,13	16,20
1	50	30	502	6,39	0,502	6,39	25,10
1	50	40	684	8,71	0,684	8,71	34,20
1	50	50	869	11,07	0,869	11,07	43,45
1	50	60	1 042	13,27	1,042	13,27	52,10
1	50	70	1 203	15,32	1,203	15,32	60,15
1	50	80	1 374	17,50	1,374	17,50	68,70
1	50	90	1 541	19,63	1,541	19,63	77,05

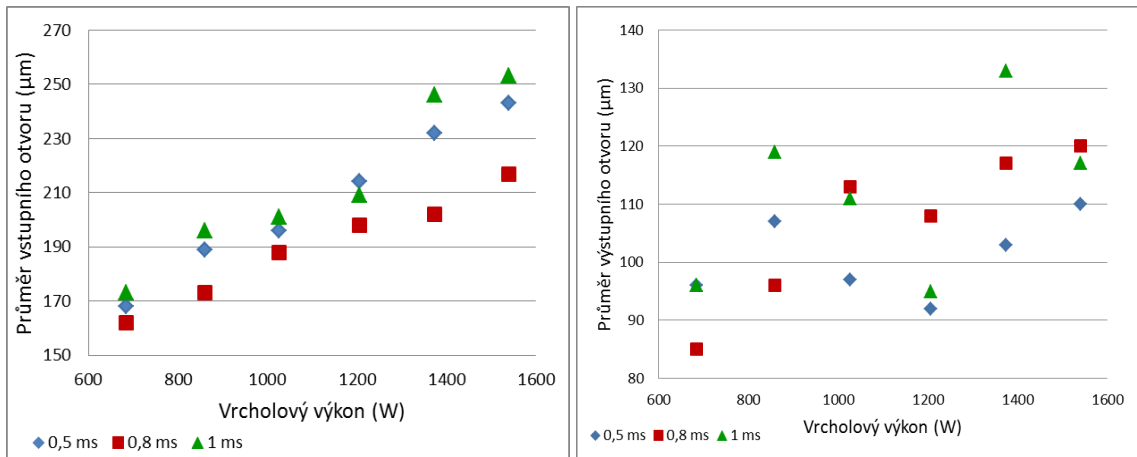
Tabulka 4.5: Parametry procesu vrtání hliníkové keramiky pomocí QCW laseru.



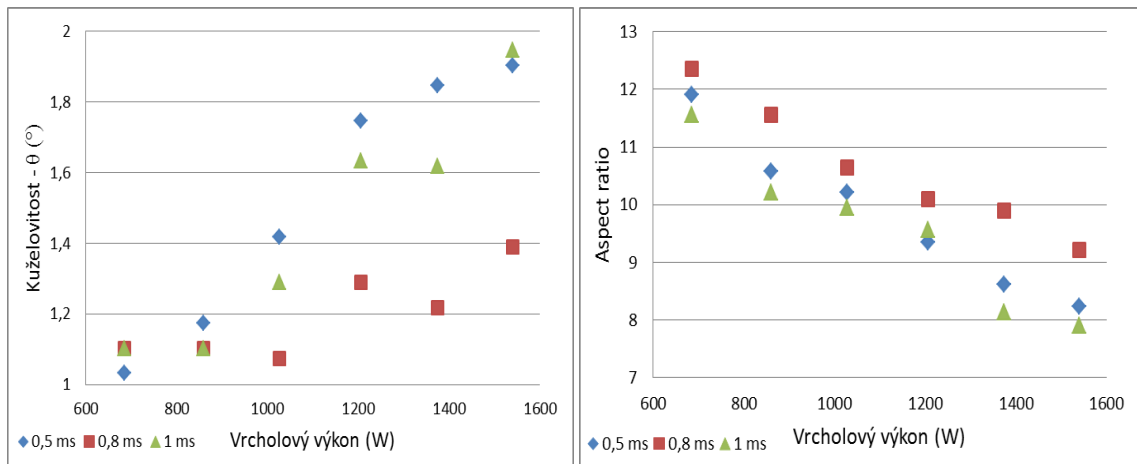
Obr. 4.20: Závislost průměru vstupních a výstupních otvorů, vytvořených ve vzorcích hliníkové keramiky pomocí QCW laseru, na energii pulsu pro počet pulsů 100 a délky pulsu 0,5 ms (vlevo nahoře), 0,6 ms (vpravo nahoře), 0,8 ms (vlevo dole) a 1ms (vpravo dole).



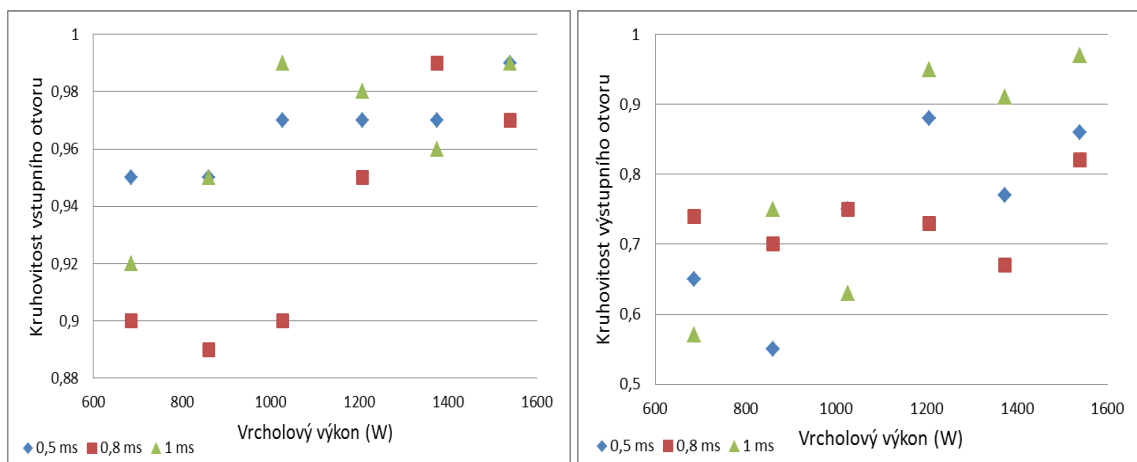
Obr. 4.21: Závislost průměru vstupních (vlevo) a výstupních (vpravo) otvorů, vytvořených ve vzorcích hliníkové keramiky pomocí QCW laseru, na délce pulsu pro vrcholové výkony 685 W, 1 206 W a 1 540 W a počet pulsů 100.



Obr. 4.22: Závislost průměru vstupních (vlevo) a výstupních (vpravo) otvorů, vytvořených ve vzorcích hliníkové keramiky pomocí QCW laseru, na vrcholovém výkonu pro délky pulsu 0,5 ms, 0,8 ms a 1 ms a počet pulsů 100.



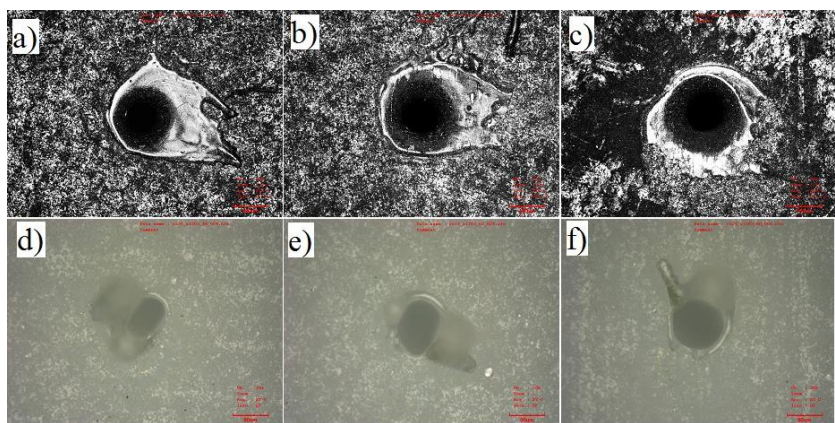
Obr. 4.23: Kuželovitost (vlevo) a „aspect ratio“ (vpravo) otvorů, vytvořených v hliníkové keramice pomocí QCW laseru, v závislosti na vrcholovém výkonu pro tři různé délky pulsu (0,5 ms, 0,8 ms a 1 ms).



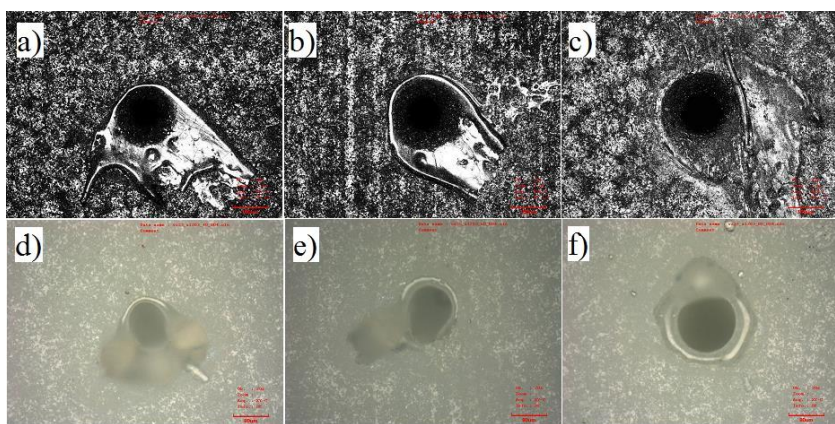
Obr. 4.24: Závislost kruhovitosti vstupních (vlevo) a výstupních (vpravo) otvorů, vytvořených v hliníkové keramice pomocí QCW laseru, na vrcholovém výkonu pro tři různé délky pulsu (0,5 ms, 0,8 ms a 1 ms).

Fotografie vstupních a výstupních otvorů pro délku pulsu 0,6 ms a 1 ms jsou uvedeny na obr. 4.25 a obr. 4.26. Každý obrázek je specifický pro určitou délku pulsu a rostoucí sérii vrcholových výkonů. Vstupní otvory jsou kruhové, ale kolem všech otvorů je patrná natavená oblast. Výstupní otvory mají nekruhový tvar a na jejich okrajích je také zřejmá přítomnost vytlačené taveniny. Je možné tvrdit, že množství taveniny kolem vstupních i výstupních otvorů je s rostoucím výkonem redukováno, stejně tak se s rostoucím výkonem se otvory stávají více kruhovými. Menší množství taveniny je také možné pozorovat pro kratší pulsy, z čehož lze usuzovat, že relativně krátké pulsy (0,5 ms a 0,6 ms) spolu s vysokými vrcholovými výkony nejméně 1 kW jsou adekvátní parametry pro vrtání hliníkové keramiky a získání kvalitních kruhových otvorů. Kruhovitost vstupních otvorů je zajištěna vysokoenergetickým zářením, které transportuje roztavený materiál pryč z otvoru a nedovolí mu hromadit se. Zvýšení výkonu vede ke zvýšení tepelné energie, což způsobuje lepší odstranění materiálu v celém průřezu otvoru. Naše výsledky jsou v souladu s výsledky dosaženými Biswasem a kol. 2010 [122] a Bharatishem a kol. 2013 [123]. Mutlu a kol. 2009 [118] a Ng a Li 2001 [124], kteří studovali vrtání keramiky a vliv parametrů laseru na proces také zjistili podobné výsledky. Např. prohlásili, že otvory s nejlepší kruhovitostí byl získány pro krátké délky pulsu a vysoké vrcholové výkony.

Naše výsledky pozorování vrtání keramiky pomocí Nd:YAG a QCW vláknového laseru mohou být užitečné pro pracovníky v průmyslu. Podle jejich specifických požadavků na rozměry a kvalitu vrtaných otvorů si mohou zvolit laser s optimálními parametry vhodnými pro danou aplikaci. Pokud vyžadují kruhové otvory s malými průměry, je potřeba použít vláknový laser s krátkými pulsy a vysokými výkony. Pokud však potřebují otvory s většími průměry, potom by měli použít Nd:YAG laser s delšími pulsy a hustotou energie kolem 1 kJ.cm^{-2} .



Obr. 4.25: Vstupní a výstupní otvory vrtané v hliníkové keramice pomocí QCW laseru s délkou pulsu 0,6 ms, frekvencí 50 Hz a vrcholovými výkony: a) 685 W, vstup, b) 1 027 W, vstup, c) 1 374 W, vstup, d) 685 W, výstup, e) 1 027 W, výstup, f) 1 374 W, výstup. Zvětšení 240x, červená škála 160 μm .



Obr. 4.26: Vstupní a výstupní otvory vrtané v hliníkové keramice pomocí QCW laseru s délkou pulsu 1 ms, frekvencí 50 Hz a vrcholovými výkony: a) 685 W, vstup, b) 1 027 W, vstup, c) 1 374 W, vstup, d) 685 W, výstup, e) 1 027 W, výstup, f) 1 374 W, výstup. Zvětšení 240x, červená škála 160 μm .

4.4 Řezání keramiky vícenásobnými přejezdy Nd:YAG laserem

Řezání oxidové keramiky (96% Al_2O_3) o tloušťce 2 mm Nd:YAG laserem bylo realizováno metodou vícenásobných přejezdů za použití speciálního rezonátoru pro řezání se vzdáleností koncového zrcadla od čela krystalu L_2 (390 mm), clonkou o průměru 3,5 mm, kvalitou svazku BPP (5 – 6) mm.mrad a teoretickým průměrem svazku v ohnisku 0,16 mm. Konstantními parametry byl tlak plynu 5 bar, překrytí pulsů 90 % a maximální výkon 32 W. První experiment zjišťoval optimální kombinaci frekvence a energie pulsu pro konstantní průměrný výkon. V dalším byla zjišťována závislost pouze na počtu přejezdů. Ve třetím byly hledány limitní hodnoty vrcholového výkonu, kdy ještě dochází k absorpci záření v materiálu.

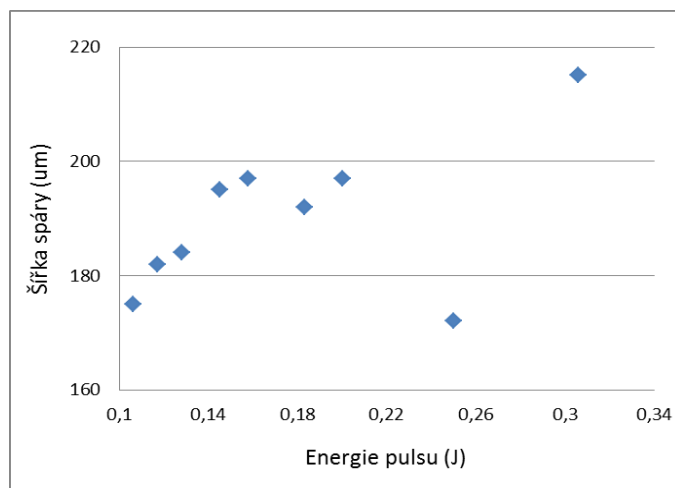
4.4.1 Optimalizace kombinace frekvence a energie pulsu

Vzorky oxidové keramiky byly řezány postupně, při prvních 2 přejezdech bylo ohnisko na povrchu vzorku a po každých dvou přejezdech bylo posunuto o 0,2 mm do materiálu. Výkon byl udržován konstantní na vybrané hodnotě pro daný typ rezonátoru 2 W, počáteční hodnota frekvence byla 300 Hz, energie pulsu 106 mJ a délka pulsu 0,2 ms. Frekvence byla pro každý další vzorek snižována a energie adekvátně zvyšována, aby hodnota výkonu zůstala konstantní. Rychlost procesu byla postupně snižována tak, aby bylo zachováno překrytí pulsů 90 % (tab. 4.6).

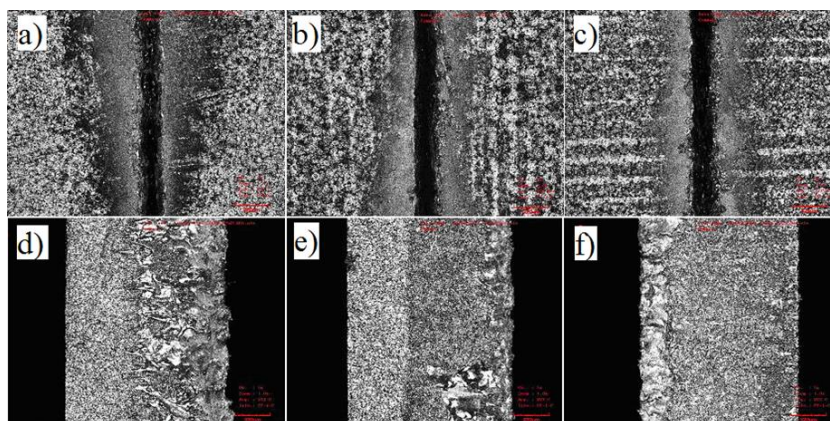
Frekvence pulsu (Hz)	Energie pulsu (J)	Hustota energie ($\text{kJ}\cdot\text{cm}^{-2}$)	Vrcholový výkon (W)	Hustota výkonu ($\text{MW}\cdot\text{cm}^{-2}$)	Rychlost procesu ($\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$)	Počet přejezdů
300	0,106	0,53	530	2,64	4,8	12
275	0,117	0,58	585	2,91	4,4	12
250	0,128	0,64	640	3,18	4,0	12
225	0,145	0,72	725	3,61	3,6	12
200	0,158	0,79	790	3,93	3,2	15
175	0,183	0,91	915	4,55	2,8	15
150	0,200	1,00	1 000	4,98	2,4	15
125	0,250	1,24	1 250	6,22	2,0	15
100	0,306	1,52	1 530	7,61	1,6	15

Tabulka 4.6: Parametry procesu řezání hliníkové keramiky Nd:YAG laserem se speciálním rezonátorem pro optimalizaci frekvence a energie pulsu při konstantním průměrném výkonu 32 W.

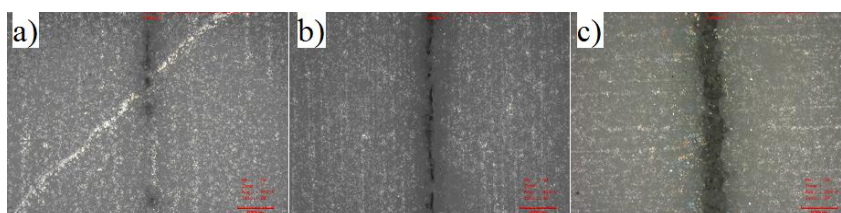
Obr. 4.27 ukazuje závislost šířky spáry na energii záření, ze kterého lze vyčíst, že šířka spáry na povrchu nejdříve s rostoucí energií mírně roste, poté její hodnota fluktuuje v blízkosti hodnoty 200 μm . Poté následuje pokles hodnoty šířky spáry na 173 μm pro energii pulsu 0,25 J a opětovný nárůst až na hodnotu 218 μm . Teplem ovlivněná oblast v okolí spáry, stejně jako hloubka natavené oblasti na boční stěně řezu po rozlomení vzorků (obr. 4.28) roste s rostoucí energií. U vzorků ovlivněných zářením s energií větší než 0,183 J a s vrcholovým výkonem kolem 1 kW je spára viditelná po 12 přejezdech i ze spodní strany (obr. 4.29). Nejlepší výsledky byly dosaženy při použití parametrů jako pulsní energie 0,25 J a frekvence pulsu 125 Hz, jelikož tyto parametry zajišťovaly vytvoření kvalitních spár bez přítomnosti okují ve spáře nebo praskání. Také prostup záření vzorkem byl dostatečně hluboký, aby bylo zajištěno snadné rozlomení vzorku podél vytvořené spáry (obr. 4.28). Tyto parametry byly tedy použity pro další sérii experimentů.



Obr. 4.27: Závislost šířky spáry, vytvořené na povrchu hliníkové keramiky pomocí Nd:YAG laseru, na energii pulsu pro konstantní průměrný výkon 32 W a překrytím pulsů 90 %.



Obr. 4.28: Spáry na horním povrchu hliníkové keramiky (nahore) vytvořené pomocí Nd:YAG laseru s parametry: a) 300 Hz, 106 mJ, b) 175 Hz, 183 mJ, c) 125 Hz, 250 mJ. Natavená oblast na boční stěně řezu (dole) vytvořená pomocí Nd:YAG laseru s parametry: d) 300 Hz, 106 mJ, e) 175 Hz, 183 mJ, f) 125 Hz, 250 mJ. Zvětšení 120x, červená škála 320 μm .



Obr. 4.29: Spáry na spodním povrchu hliníkové keramiky vytvořené pomocí Nd:YAG laseru pro použité parametry laseru: a) 175 Hz, 183 mJ, b) 150 Hz, 200 mJ, c) 125 Hz, 250 mJ. Zvětšení 120x, červená škála 320 μm .

4.4.2 Závislost hloubky a šířky spáry na počtu přejezdů

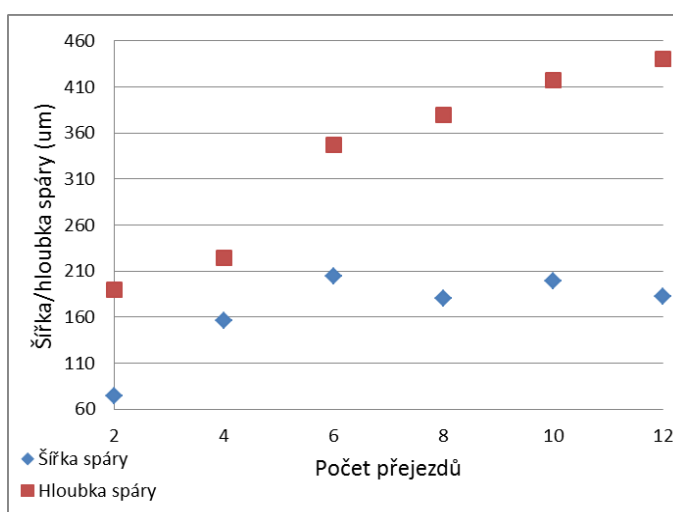
V následujícím experimentu byly vzorky keramiky řezány různým počtem přejezdů. Počet přejezdů byl zvyšován od 2 do 12, kdy po každých 2 přejezdech bylo ohnisko posunuto o 0,2 mm do materiálu. Parametry laseru a rychlost posuvu byly konstantní, jejich hodnoty byly vybrány jako nejvhodnější v předchozím experimentu

(frekvence 125 Hz, délka pulsu 0,2 ms, energie pulsu 260 mJ a rychlost procesu 2 mm.s⁻¹) (tab. 4.7).

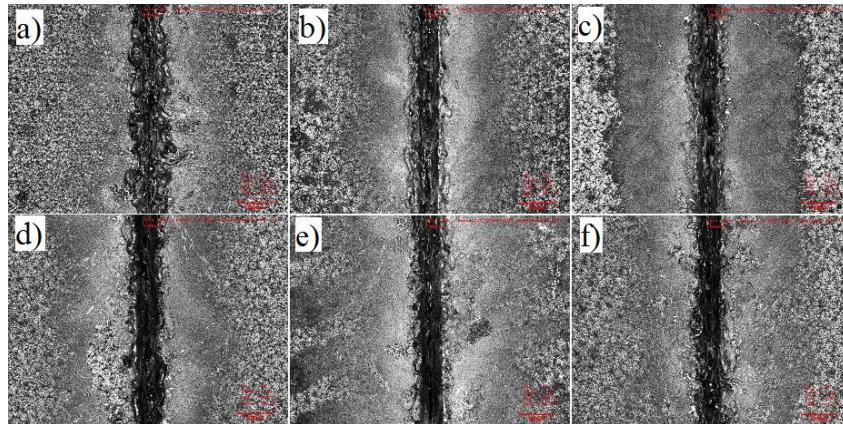
Energie pulsu (J)	Hustota energie (kJ.cm ⁻²)	Vrcholový výkon (W)	Hustota výkonu (MW.cm ⁻²)	Energie celkem (J)	Počet přejezdů
0,260	1,29	1 300	6,47	0,52	2
0,260	1,29	1 300	6,47	1,04	4
0,260	1,29	1 300	6,47	1,56	6
0,260	1,29	1 300	6,47	2,08	8
0,260	1,29	1 300	6,47	2,60	10
0,260	1,29	1 300	6,47	3,12	12

Tabulka 4.7: Parametry optimalizace počtu přejezdů pro konstantní parametry laseru.

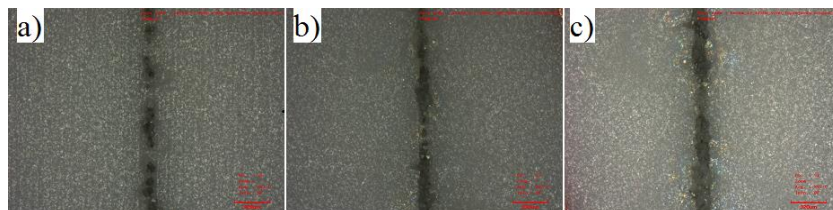
S počtem přejezdů hloubka spáry pod povrchem roste, svého maxima 440 μm dosahuje po 12 přejezdech. Šířka spáry také s počtem přejezdů roste až do 6 přejezdů, kdy dosahuje maxima 200 μm, poté její hodnota kolísá kolem 180 μm (obr. 4.30). Počet přejezdů také ovlivňuje teplem ovlivněnou oblast na povrchu vzorku (obr. 4.31) a průnik záření skrz vzorek, které jsou rozsáhlejší po aplikaci více přejezdů. Po 2 přejezdech spára na spodním povrchu vzorku není viditelná, ačkoli vzorek byl nataven do hloubky 1 mm a byl snadno rozlomitelný. Více přejezdů (4-6) zajišťuje vytvoření přerušované spáry na spodním povrchu a 8 přejezdů bylo dostačující k vytvoření souvislé spáry na spodním povrchu (obr. 4.32). S počtem přejezdů roste také hloubka natavené oblasti na podélných stranách řezu, viditelná po rozlomení vzorku. Na okrajích spáry je přítomno velké množství nahromaděné taveniny tyčící se do výšky cca 80 μm (obr. 4.33).



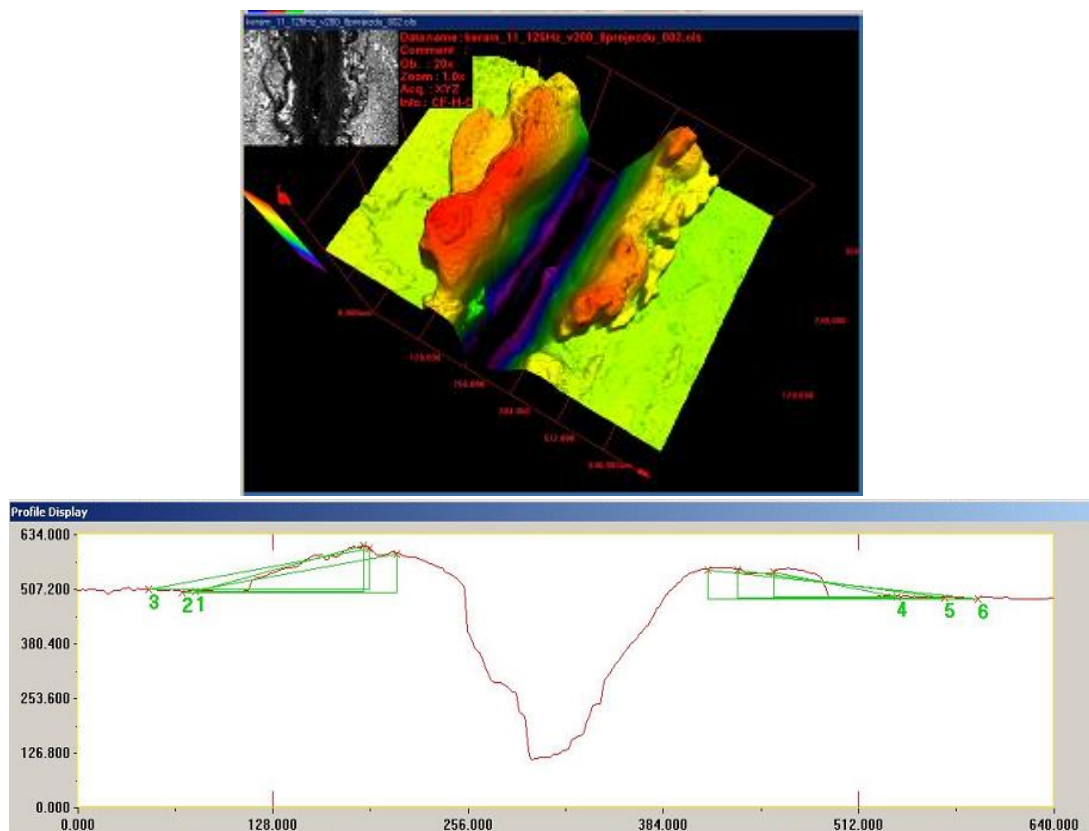
Obr. 4.30: Závislost šířky a hloubky spáry, vytvořené na povrchu hliníkové keramiky pomocí Nd:YAG laseru, na počtu přejezdů pro průměrný výkon 32 W, frekvenci 125 Hz a energii 260 mJ.



Obr. 4.31: Spáry na horním povrchu hliníkové keramiky vytvořené pomocí Nd:YAG laseru s výkonem 32,3 W, frekvencí 125 Hz a energií pulsu 260 mJ po: a) 2 přejezdech , b) 4 přejezdech, c) 6 přejezdech, d) 8 přejezdech, e) 10 přejezdech a f) 12 přejezdech. Zvětšení 120x, červená škála 320 μm .



Obr. 4.32: Spáry na spodním povrchu hliníkové keramiky vytvořené pomocí Nd:YAG laseru s výkonem 32,3 W, frekvencí 125 Hz a energií pulsu 260 mJ po: a) 4 přejezdech , b) 8 přejezdech a c) 12 přejezdech. Zvětšení 120x, červená škála 320 μm .



Obr. 4.33: 3D rekonstrukce a příčný profil povrchu hliníkové keramiky řezané vícenásobnými přejezdy Nd:YAG laserem s výkonem 32 W, frekvencí 125 Hz a energií pulsu 260 mJ po 8 přejezdech.

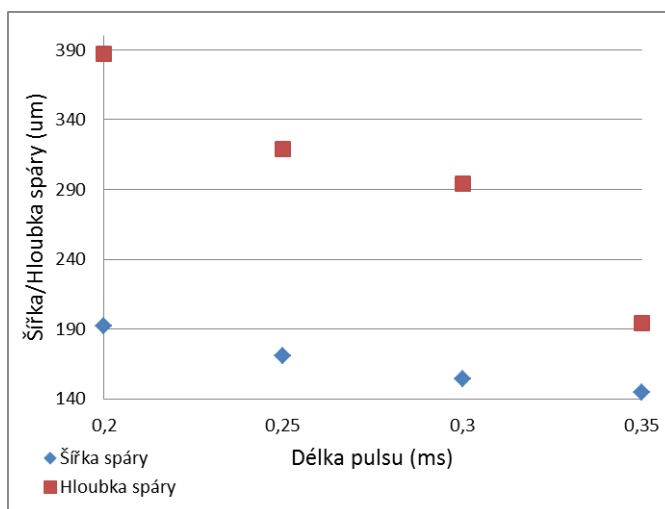
2.4.3. Zjišťování limitního výkonu v pulsu při konstantní energii

Zjišťování limitního výkonu v pulsu bylo uskutečněno s konstantní frekvencí pulsu 175 Hz, tlakem plynu 5 bar a počtem přejezdů 12. Délka pulsu t byla zvyšována a současně bylo snižováno čerpací napětí U tak, aby energie pulsu E zůstala konstantní. V důsledku toho klesal vrcholový výkon z hodnoty 900 W na 450 W a jeho hustota z hodnoty $4,55 \text{ W.cm}^{-2}$ na $2,28 \text{ MW.cm}^{-2}$ (tab. 4.8). Cílem experimentu bylo zjistit minimální hodnotu výkonu v pulsu, dostatečnou pro vytvoření kompletní spáry ve vzorku.

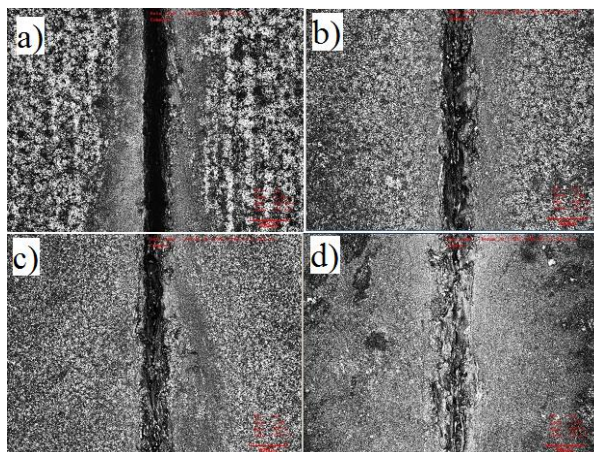
Délka pulsu (ms)	Energie pulsu (J)	Hustota energie (kJ.cm^{-2})	Výkon v pulsu (W)	Hustota výkonu (MW.cm^{-2})	Rychlost procesu (mm.s^{-1})	Čerpací napětí (V)
0,20	0,183	0,91	900	4,55	2,8	260
0,25	0,183	0,91	720	3,64	2,8	235
0,30	0,183	0,91	600	3,04	2,8	218
0,35	0,183	0,91	514	2,60	2,8	205
0,40	0,183	0,91	450	2,28	2,8	194

Tabulka 4.8: Parametry optimalizace délky pulsu pro konstantní energii 183 mJ, klesající vrcholový výkon a průměrný výkon 32 W.

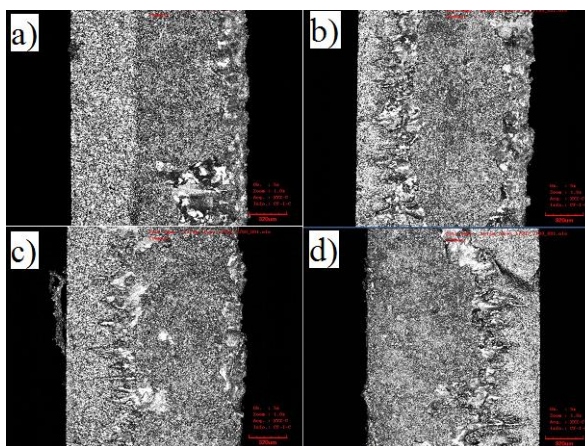
Výsledky ukazují, že delší pulsy vedou k tvorbě užších a mělčích spár (obr. 4.34). Navíc pro poslední testovanou hodnotu délky pulsu 0,4 ms nedošlo k vytvoření spáry v důsledku nízké hustoty vrcholového výkonu. Jako limitní hodnota vrcholového výkonu dostatečná k vytvoření spáry byla tedy určena hodnota 514 W s odpovídající hustotou výkonu $2,6 \text{ MW.cm}^{-2}$. Ve všech případech byly rozměry spáry nepravidelné a hloubka proměnlivá v různých místech (obr. 4.35 a 4.36). Z toho plyne, že pro minimální hustotu energie (1 kJ.cm^{-2}) musí být nastaven i dostatečný výkon.



Obr. 4.34: Závislost šířky a hloubky spáry, vytvořené na povrchu hliníkové keramiky pomocí Nd:YAG laseru, na délce pulsu pro průměrný výkon 32 W, frekvenci 175 Hz a překrytí pulsů 90 %.



Obr. 4.35: Spáry na honím povrchu hliníkové keramiky vytvořené pomocí Nd:YAG laseru s výkonem 32 W, frekvencí 175 Hz, energií pulsu 183 mJ a délkou pulsu: a) 0,2 ms, b) 0,25 ms, c) 0,3 ms a d) 0,35 ms. Zvětšení 120x, červená škála 320 μm .



Obr. 4.36: Podélné řezy vzorkem hliníkové keramiky vytvořené postupným řezáním pomocí Nd:YAG laseru s výkonem 32,3 W, frekvencí 175 Hz, energií pulsu 183 mJ a délkou pulsu: a) 0,2 ms, b) 0,25 ms, c) 0,3 ms a d) 0,35 ms. Zvětšení 120x, červená škála 320 μm .

4.5 Řezání keramiky vícenásobnými přejezdy QCW laserem

Vzorky keramiky (96% Al_2O_3) o tloušťce 2 mm byly řezány vícenásobnými přejezdy, s počtem přejezdů 6 a 12. Parametry laseru jako frekvence pulsu 500 Hz, délka pulsu 0,1 ms a 0,2 ms a rychlost procesu $5 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ byly konstantní. Rychlost zajišťující překrytí pulsů 80 % byla vypočtena dle vztahu $v(f) = f \cdot D \cdot (1 - pp)$. Vrcholový výkon byl postupně zvyšován a spolu s ním rostla i energie pulsu (tab. 4.9). Pracovním plynem byl argon s tlakem 4 bary. Jako nejvhodnější byly vybrány parametry vzorku č. 8 s dostatečnou hustotou energie a výkonu.

číslo vzorku	Vrcholový výkon (%)	Délka pulsu (ms)	Energie pulsu (J)	Výkon v pulsu (kW)	Hustota výkonu (MW.cm ⁻²)	Hustota energie (kJ.cm ⁻²)	Počet přejezdů
1	20	0,2	0,060	0,30	7,8	1,56	6
2	30	0,2	0,090	0,45	11,7	2,34	6
3	40	0,2	0,120	0,60	15,6	3,12	6
4	50	0,2	0,150	0,75	19,5	3,90	6
5	50	0,2	0,150	0,75	19,5	3,90	4
6	20	0,1	0,030	0,30	7,8	0,78	6
7	20	0,1	0,030	0,30	7,8	0,78	12
8	30	0,1	0,045	0,45	11,7	1,17	6
9	40	0,1	0,060	0,60	15,6	1,56	12
10	50	0,1	0,075	0,75	19,5	1,95	6
11	50	0,1	0,075	0,75	19,5	1,95	12

Tabulka 4.9: Parametry procesu při řezání hliníkové keramiky vícenásobnými přejezdy pomocí QCW laseru.

Na obr. 4.37 jsou ukázány spáry na vrchním a spodním povrchu vzorku vytvořené laserovým zářením s délkou pulsu 0,2 ms a rostoucí řadou energií. Z obrázku je zřejmé, že docházelo k velkému přísunu tepla do materiálu, což dokazují např. vytvořené okuje ve spáře a na boční stěně vzorku po jeho rozlomení (obr. 4.38). Vzorky ovlivněné laserovým zářením s délkou pulsu 0,2 ms a energií pulsu 0,12 J a 0,15 J dokonce díky nízkému koeficientu tepelné roztažnosti a velkému přísunu tepla do vzorku praskaly. Proto byl pro další experimenty zkrácen puls na hodnotu 0,1 ms, čímž bylo docíleno snížení pulsní energie i hustoty energie a tedy také přísunu tepla do materiálu.

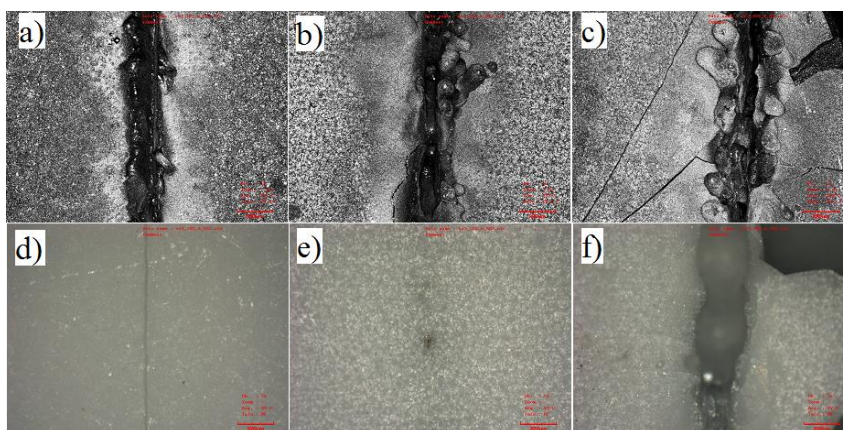
Kratší puls 0,1 ms poskytoval vytvoření spár bez praskání, ačkoli větší hodnoty pulsní energie také vedly k velkému přísunu tepla do materiálu a vytvoření velkého množství okují ve spáře (obr. 4.39). Na druhou stranu, vzorky ovlivněné laserovým zářením s nízkými energiemi bylo obtížné rozlomit. Jako nejvhodnější parametry byly tedy vybrány délka pulsu 0,1 ms, energie pulsu 0,045 J a vrcholový výkon 450 W, jelikož vzorky ovlivněné zářením s těmito parametry bylo možné snadno rozlomit a ve spáře nebylo přítomno velké množství okují. Závislost hloubky a šířky spáry vytvořené pomocí laserového záření s délkou pulsu 0,1 ms na energii pulsu je znázorněna na obr. 4.40. Je zřejmé, že s rostoucí energií pulsu roste jak hloubka, tak i šířka spáry, ačkoli spára na spodní straně vzorku byla viditelná až při použití maximální testované energie 0,075 J. Maximální hloubka (1 050 μm) a šířka (143 μm) byly dosaženy pro maximální testovanou energii pulsu 0,075 J. Ve srovnání s Nd:YAG laserem byly drážky

vytvořené kvazi-kontinuálním vláknovým laserem hlubší a užší, což bylo zapříčiněno vyšší kvalitou svazku a větší hustotou výkonu.

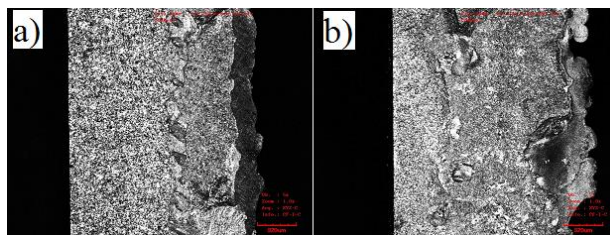
Hloubka spáry je také větší pro vyšší počet přejezdů. Tyto skutečnosti potvrzuje i obr. 4.42. Hloubky řezu pro některé vzorky jsou uvedeny v tab. 4.10. Při aplikaci 12 přejezdů a maximálního výkonu byl vzorek prořezán skrz (vz. 11, obr. 4.41c). Z naměřených hodnot vyplývá, že maximální hloubka průniku roste s výkonem záření a celkovým počtem přejezdů, které mají vliv na tepelný vstup na jednotku délky. Z toho vyplývá, že pro řezání oxidové keramiky vícenásobnými přejezdy jsou vhodné kratší pulsy.

vzorek	Průměrná hloubka řezu (μm)	Maximální hloubka řezu (μm)	Minimální hloubka řezu (μm)
1	735	68	47
2	1 341	100	70
6	432	20	12
7	486	28	21
8	732	72	54
9	956	42	54
10	1 050	67	58
11	1 541	25	18

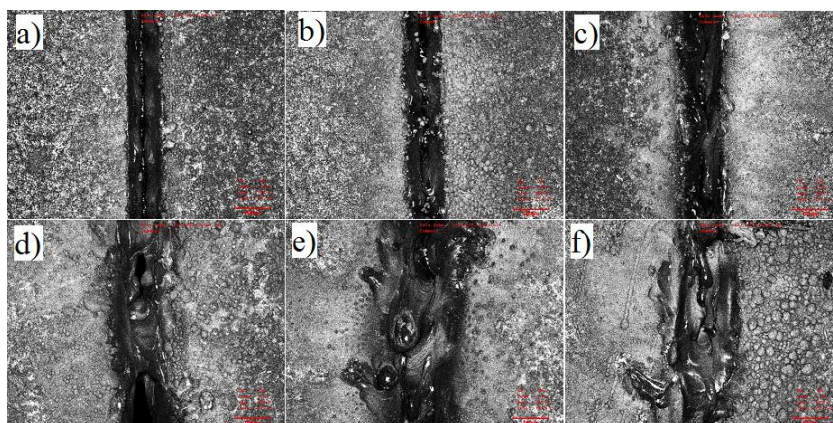
Tabulka 4.10: Hloubky řezu pro některé vzorky.



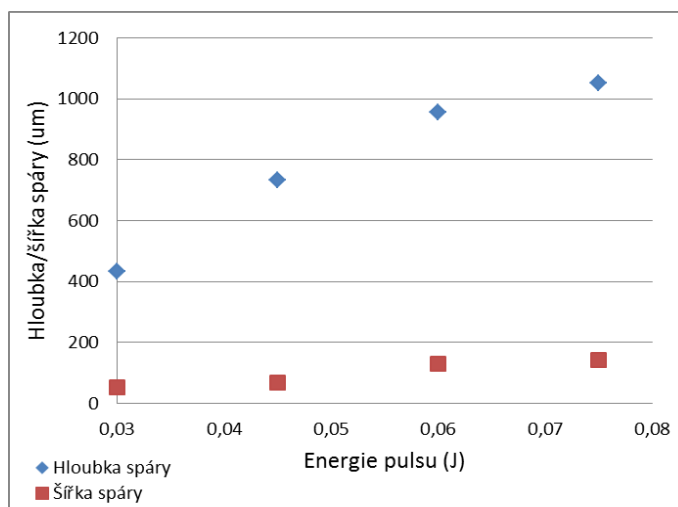
Obr. 4.37: Spáry na vrchním a spodním povrchu hliníkové keramiky vytvořené pomocí QCW laseru s parametry: a) 0,2 ms, 0,06 J, vrch, b) 0,2 ms, 0,09 J, vrch, c) 0,2 ms, 0,12 J, d) 0,2 ms, 0,06 J, spodek, e) 0,2 ms, 0,09 J, spodek, f) 0,2 ms, 0,12 J, spodek. Zvětšení 120x, červená škála 320 μm .



Obr. 4.38: Podélné řezy vzorkem hliníkové keramiky vytvořené postupným řezáním pomocí QCW laseru s parametry: a) 0,2 ms, 0,06 J, b) 0,2 ms, 0,09 J. Zvětšení 120x, červená škála 320 μm .



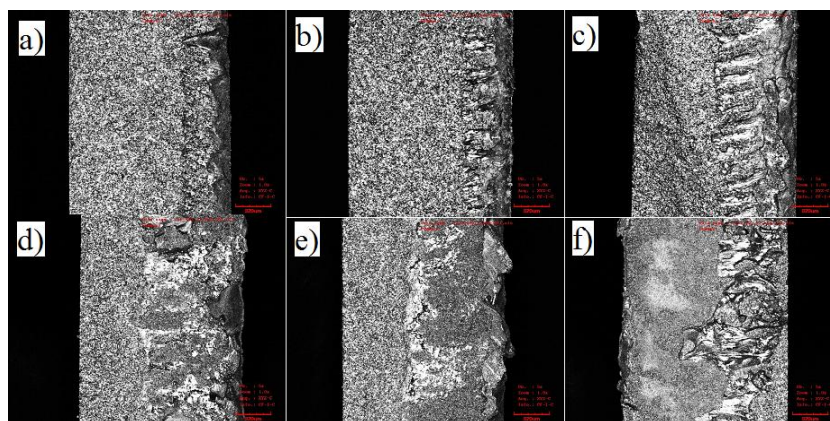
Obr. 4.39: Spáry na horním povrchu hliníkové keramiky vytvořené pomocí QCW laseru s délkou pulsu 0,1 ms a parametry: a) 0,03 J, 6 přejezdů, b) 0,03 J, 12 přejezdů, c) 0,045 J, 6 přejezdů, d) 0,06 J, 12 přejezdů, e) 0,075 J, 6 přejezdů, f) 0,075 J, 12 přejezdů. Zvětšení 120x, červená škála 320 μm .



Obr. 4.40: Závislost hloubky a šířky spáry, vytvořené na povrchu hliníkové keramiky pomocí QCW laseru, na energii pulsu.



Obr. 4.41: Spáry na spodním povrchu hliníkové keramiky vytvořené pomocí QCW laseru s délkou pulsu 0,1 ms a parametry: a) 0,06 J, 12 přejezdů, b) 0,075 J, 6 přejezdů, c) 0,075 J, 12 přejezdů. Zvětšení 120x, červená škála 320 μm .



Obr. 4.42: Podélné řezy vzorkem hliníkové keramiky vytvořené postupným řezáním pomocí QCW laseru s délkou pulsu 0,1 ms a parametry: a) 0,03 J, 6 přejezdů, b) 0,03 J, 12 přejezdů, c) 0,045 J, 6 přejezdů, d) 0,06 J, 12 přejezdů, e) 0,075 J, 6 přejezdů, f) 0,075 J, 12 přejezdů. Zvětšení 120x, červená škála 320 μm .

4.6 Gravírování keramiky Nd:YLF laserem

Pomocí Nd:YLF laseru s teoretickým průměrem svazku v ohnisku 50 μm bylo provedeno gravírování oxidové keramiky. Konstantními parametry byl tlak plynu 2,5 bar, frekvence pulsu 1 kHz a délka pulsu 150 ns. První experiment zjišťoval závislost procesu gravírování a charakteristik vytvořené spáry na rychlosti procesu. V druhé části experimentu byl zkoumán vliv výkonu záření na hloubku a šířku spáry, zatímco v posledním experimentu byla hledána závislost šířky a hloubky spáry na počtu přejezdů.

4.6.1 Závislost hloubky a šířky spáry na rychlosti procesu

Vzorky hliníkové keramiky (92% Al_2O_3) o tloušťce 2 mm byly gravírovány v závislosti na rychlosti pracovního procesu. Výkon (3,7 W) a energie pulsu (3,7 mJ) byly udržovány konstantní. Rychlost procesu byla postupně zvyšována z 1 $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ na 10 $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ s krokem 1 $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$. S rostoucí rychlostí procesu klesalo procento překrytí pulsů z hodnoty 97,8 % na hodnotu 78,6 % (tab. 4.11). Jako nejvhodnější byla vybrána rychlost 1 $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ s maximálním procentem překrytí, jelikož zajišťovala vysoký kontrast mezi ovlivněnou a neovlivněnou oblastí. Tato rychlost byla dále použita při gravírování vzorků v dalším kroku, ve kterém byl zkoumán vliv výkonu záření na hloubku a šířku spáry.

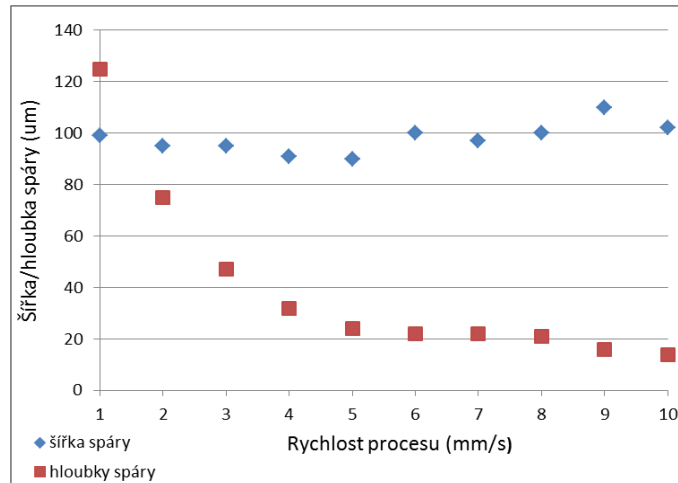
Energie pulsu (mJ)	Průměrný výkon (mW)	Vrcholový výkon (kW)	Rychlost procesu (mm.s ⁻¹)	Procento překrytí (%)
3,70	3 700	24,67	1	97,8
3,70	3 700	24,67	2	95,7
3,70	3 700	24,67	3	93,5
3,70	3 700	24,67	4	91,4
3,70	3 700	24,67	5	89,3
3,70	3 700	24,67	6	87,2
3,70	3 700	24,67	7	85,0
3,70	3 700	24,67	8	82,9
3,70	3 700	24,67	9	80,8
3,70	3 700	24,67	10	78,6

Tabulka 4.11: Parametry procesu gravírování hliníkové keramiky Nd:YLF laserem pro rostoucí řadu rychlostí procesu.

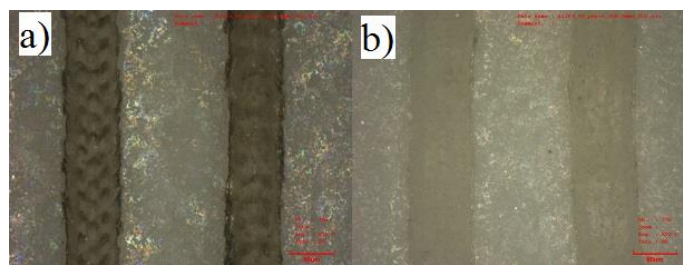
Na obr. 4.43 je uvedena závislost šířky a hloubky spáry na rychlosti procesu gravírování. Obr. 4.43 ukazuje, že šířka spáry není významně závislá na rychlosti procesu a její hodnota se pohybuje kolem 90 μm . Naproti tomu je z obrázku patrné, že dochází k prudkému poklesu hloubky spáry a to z hodnoty 125 μm pro rychlost 1 $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ na hodnotu 24 μm pro rychlost 5 $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$. S dalším zvýšením rychlosti na 8 $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ je hloubka spáry relativně neměnná, avšak její další zvyšování vede k mírnému poklesu hloubky spáry. Tento jev lze vysvětlit kratší dobou působení laserového záření a redukcí překryvu pulsů v důsledku zvýšení rychlosti procesu, což způsobuje dodání menšího množství energie a tím pádem i odstranění menšího množství materiálu. Kratší doba působení záření také zapříčiňuje pokles kontrastu mezi ovlivněnou a neovlivněnou oblastí pro větší rychlosti procesu (obr. 4.44). Obr. 4.44 znázorňuje povrch gravírovaného vzorku ve skutečných barvách při použití rychlostí 2 $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ a 9 $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$. Na vzorcích nejsou patrné žádné známky přítomnosti nečistot, v průběhu procesu také nedocházelo k praskání vzorků. Příčné profily povrchu vzorků na obr. 4.45 dokazují, že čím je proces rychlejší, tím je spára mělká. Profily však také odhalují přítomnost nahromaděného roztaveného a opětovně ztuhlého materiálu na okrajích spáry tyčícího se do výšky cca 5 μm . Tento jev má původ v pohybu taveniny, která je vypuzována k okraji během procesu gravírování.

Peter a kol. 2013 [125] studovali značení oxidové keramiky a vliv rychlosti procesu na kvalitu značení. Zjistili, že hloubka značky závisí nepřímo úměrně na rychlosti procesu, kdy byl pozorován postupný pokles hloubky značky s rostoucí rychlostí. Dále uvedli, že pokles byl výraznější pro vyšší hodnoty proudu výbojkou. Na

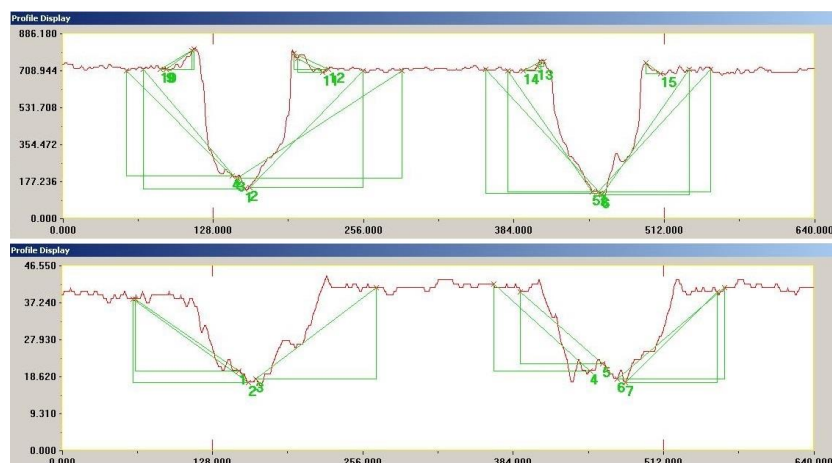
rozdíl od našich výsledků zaznamenali růst šířky značky pro větší rychlosti. Mladenovič a kol. 2016 [126] objevili, že hlubší a širší spára odpovídá nižší rychlosti a vyššímu výkonu záření, ale výkon nebyl tak dominantní jako rychlost procesu. Podobné výsledky při gravírování dřeva dosáhli i Leone a kol. 2008 [127], kteří pozorovali, že hloubka spáry roste s klesající rychlostí procesu.



Obr. 4.43: Závislost hloubky a šířky spáry, vytvořené na povrchu hliníkové keramiky pomocí Nd:YLF laseru, na rychlosti procesu gravírování pro energii pulsu 3,7 mJ, frekvenci pulsu 1 kHz a délku pulsu 150 ns.



Obr. 4.44: Spáry gravírované na povrchu hliníkové keramiky pomocí Nd:YLF laseru s energií pulsu 3,7 mJ, délkou pulsu 150 ns, frekvencí 1 kHz a rychlostmi procesu: a) 2 mm.s⁻¹, b) 9 mm.s⁻¹.
Zvětšení 480x, červená škála 80 µm.



Obr. 4.45: Příčné profily povrchu hliníkové keramiky ovlivněného Nd:YLF laserem s energií pulsu 3,7 mJ, délkou pulsu 150 ns, frekvencí 1 kHz a rychlostmi procesu 2 mm.s⁻¹ (nahore) a 9 mm.s⁻¹ (dole).

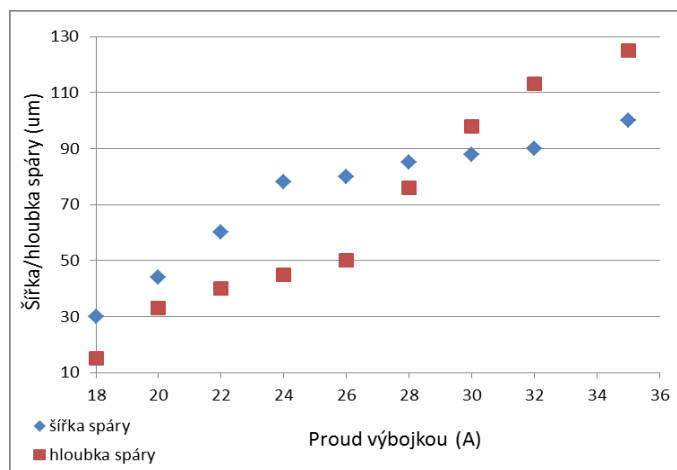
4.6.2 Závislost hloubky a šířky spáry na výkonu záření

Výsledky předchozího experimentu byly doplněny další modifikací, kdy konstantní zůstává rychlost procesu, dle výsledků z předchozího experimentu byla vybrána rychlost $1 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$, kterou bylo zajištěno vytvoření spáry s kvalitními vlastnostmi a kontrastem vůči neovlivněnému povrchu. Jelikož se v průběhu experimentu nemění frekvence ani rychlost procesu, je zachováno také procento překrytí pulsů 97,8 % pro zajištění kontinuálního procesu. U vzorků postupně snižujeme výkon záření (snížením proudu výbojkou) a současně s ním i energii pulsu. V důsledku toho klesá také vrcholový výkon (tab. 4.12).

Proud výbojkou (A)	Energie Pulsu (mJ)	Průměrný výkon (mW)	Výkon v pulsu (kW)
35	3,70	3 700	24,66
32	2,53	2 530	16,87
30	2,15	2 150	14,33
28	1,70	1 700	11,33
26	1,09	1 090	7,27
24	1,00	1 000	6,67
22	0,70	700	4,67
20	0,46	460	3,07
18	0,30	300	2,00
16	0,18	180	1,20
14	0,13	132	0,86

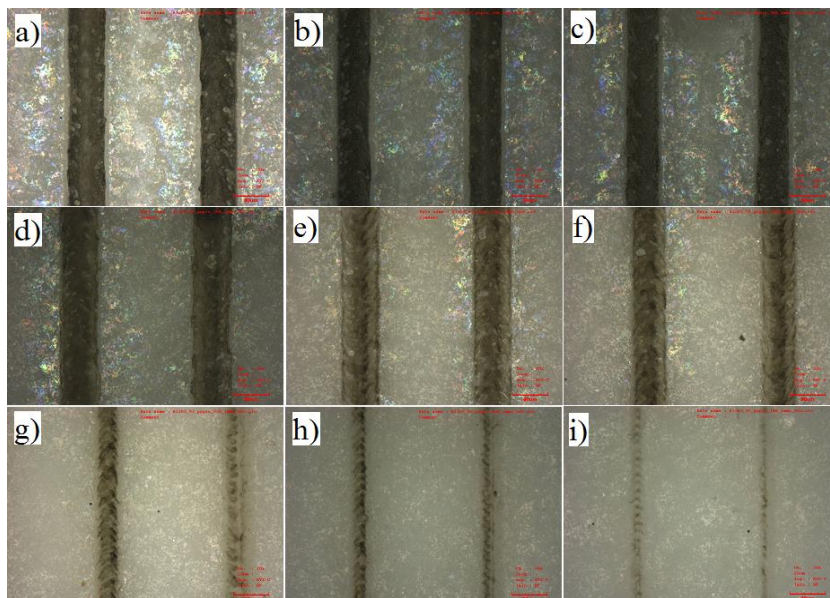
Tabulka 4.12: Parametry procesu gravírování hliníkové keramiky Nd:YLF laserem pro klesající řadu pulsních energií.

Vliv výstupního výkonu na šířku a hloubku spáry je zobrazen na obr. 4.46. S rostoucím výkonem roste hloubka i šířka spáry. Např. šířka spáry vzrostla strmě z hodnoty 30 μm pro nejnižší testovaný výkon 300 mW na hodnotu 78 μm pro výkon 1,1 W. Stoupající trend se posléze stal méně příkrým a pro maximální testovaný výkon 3,7 W byla dosažena šířka spáry 100 μm . Na rozdíl od šířky, nárůst hloubky spáry nebyl tak strmý v závislosti na vzrůstajícím výkonu až do hodnoty 1,1 W. Avšak pro další vzrůst výkonu záření byl zaznamenán prudký nárůst hloubky spáry. Maximální hloubka spáry 125 μm byla změřena pro výkon 3,7 W. Záření s výkony nižšími než 0,3 W nebylo ve vzorku absorbováno a nebyla tak na povrchu vzorku vytvořena spára díky nedostatečnému výkonu záření.

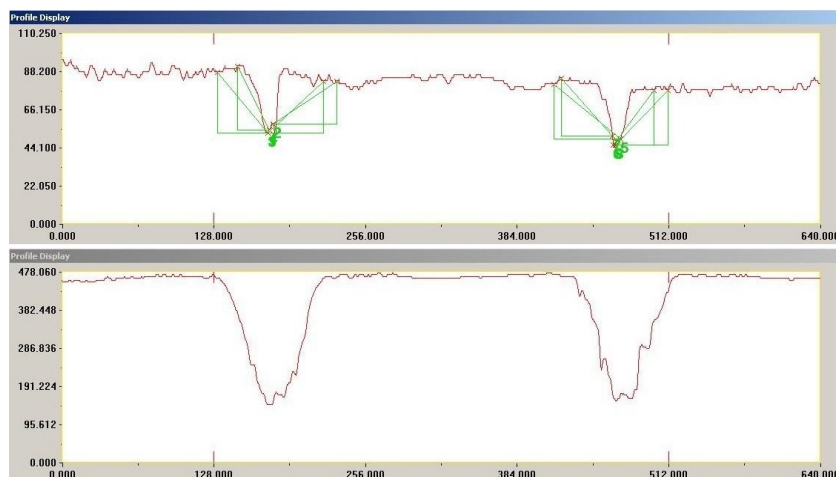


Obr. 4.46: Závislost hloubky a šířky spáry, vytvořené na povrchu hliníkové keramiky pomocí Nd:YLF laseru, na výkonu záření pro frekvenci pulsu 1 kHz a délku pulsu 150 ns.

Fotografie povrchu keramiky po gravírování odhalují, že kontrast ovlivněné a neovlivněné oblasti klesá s klesajícím výkonem (obr. 4.47). Je zde také viditelný pokles šířky a hloubky spáry pro nižší výkony, což také demonstrují příčné profily (obr. 4.48) napříč povrchem vzorků ovlivněných zářením s výkony 300 mW a 2,15 W. Obr. 4.48 naznačuje, že spáry mají v průřezu kónický tvar. Závěrem lze konstatovat, že výkon záření je kritickým parametrem výrazně určujícím vlastnosti výsledné spáry a jeho nastavení a optimalizace je velmi důležitou součástí procesu.



Obr. 4.47: Spáry gravírované na povrchu hliníkové keramiky pomocí Nd:YLF laseru s délkou pulsu 150 ns, frekvencí 1 kHz a výkony záření: a) 3,70 W, b) 2,53 W, c) 2,15 W, d) 1,70 W, e) 1,09 W, f) 1,00 W, g) 0,70 W, h) 0,46 W, i) 0,3 W. Zvětšení 480x, červená škála 80 µm.



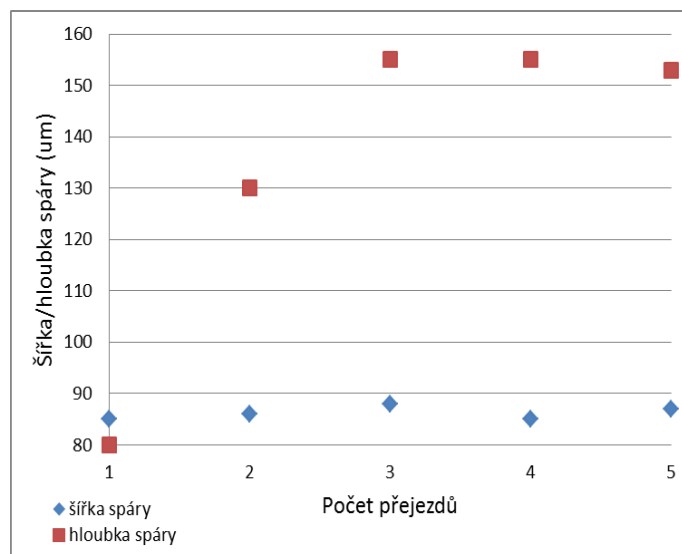
Obr. 4.48: Příčné profily povrchu hliníkové keramiky ovlivněné Nd:YLF laserem s délkou pulsu 150 ns, frekvencí 1 kHz a výkony 0,3 W (nahore) a 2,15 W (dole).

Vyšší výkon vede k dodání většího množství energie do materiálu, což způsobuje tavení a odpařování většího množství materiálu a objem odpařeného materiálu určuje charakteristiky spáry. Větší množství odpařeného materiálu vede ke vzrůstu šířky a hloubky spáry. Vysoký vrcholový výkon zvyšuje povrchovou teplotu velmi rychle, což vyústí v odpaření materiálu a k minimálnímu vedení tepla do okolí. Pokud je ale výkon nízký, absorpce záření v materiálu neprobíhá a nedochází ani k vzrůstu teploty a následnému tavení. Proto také po ozáření materiálu nedochází k vytvoření spáry. Tento experiment dokazuje, že výkon je kritickým parametrem určujícím šířku a hloubku spáry a pokud chceme získat hluboké spáry, musí být nastaven vysoký výkon. Podobné experimenty provedli také Peter a kol. 2013 [125], kteří uvedli, že šířka spáry s rostoucím výkonem postupně roste pro různé rychlosti procesu, zatímco změna hloubky spáry nebyla výrazná. V souladu s našimi výsledky konstatovali, že pro získání nejširší a nejhlubší spáry je nutné nastavit vysoký výkon. Na rozdíl od nás detekovali klesající intenzitu spár s rostoucím proudem výbojky. Leone a kol. 2009 [127] publikovali kvazi - lineární závislost hloubky spáry na výkonu záření.

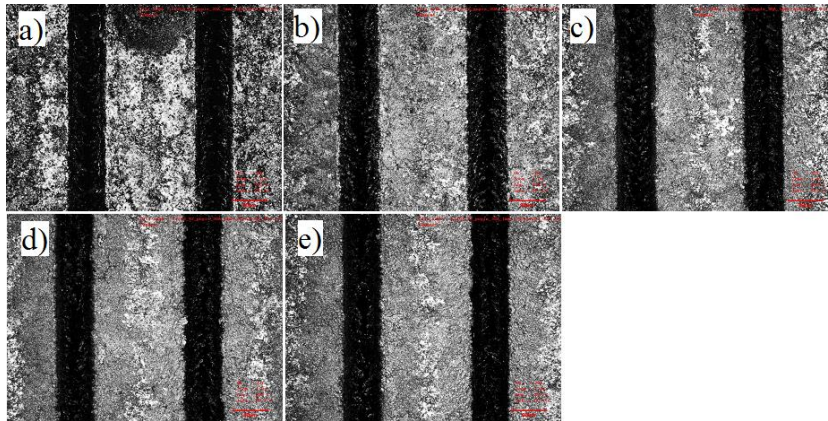
4.6.3 Závislost hloubky a šířky spáry na počtu přejezdů

Gravírování oxidové keramiky bylo také zkoumáno v závislosti na počtu přejezdů. Vzorky byly postupně gravírovány tak, že pro vytvoření spáry bylo použito 1 až 5 přejezdů. Pozice ohniska byla na povrchu vzorku po celou dobu procesu. Výkon byl udržován konstantní na vybrané hodnotě 2,15 W, energie pulsu tedy činila 2,15 mJ. Rychlost procesu byla ponechána na hodnotě $1 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$, překrytí pulsů tedy bylo 98,7 %.

Vliv počtu přejezdů na charakteristiky spár je zaznamenán na obr. 4.49. Získané výsledky prokázaly, že hloubka spáry postupně roste s počtem přejezdů, pro 3 přejezdy dosahuje své maximální hloubky 155 μm a poté se stabilizuje. Šířka spáry dosahuje hodnot v rozmezí od 85 μm do 88 μm , tudíž se s počtem přejezdů významně nemění. Obr. 4.50 znázorňuje spáry vytvořené na površích vzorku po 1 až 5 přejezdech. Je zde patrná přítomnost taveniny v okolí spáry a lze říci, že množství taveniny se s počtem přejezdů zvětšovalo. S každým přejezdem na povrch vzorku dopadalo více energie, což vedlo k rozsáhlejšímu tavení a k odstranění většího množství materiálu. Tavenina zřejmě absorbuje část laserového záření, což způsobuje stabilizaci procesu. Lahoz a kol. 2011 [128] gravírovali keramickou dlaždici a soustředili se na vliv procesních parametrů na účinnost procesu. Odhalili typický lineární průběh závislosti hloubky spáry na počtu přejezdů až do určitého bodu, kdy se proces stabilizoval v důsledku zeslabení laserového svazku. Tento jev je možné pozorovat pravděpodobně díky disperzi záření na vypuzených elektronech nebo vlivem absorpce záření v oblaku plazmatu, anebo vlivem blokace dopadajícího laserového záření.



Obr. 4.49: Závislost hloubky a šířky spáry, vytvořené na povrchu hliníkové keramiky pomocí Nd:YLF laseru, na počtu přejezdů pro frekvenci pulsu 1 kHz a délku pulsu 150 ns.



Obr. 4.50: Spáry gravírované na povrchu hliníkové keramiky pomocí Nd:YLF laseru s výkonem 2,15 W, délkou pulsu 150 ns po a) 1 přejezdu b) 2 přejezdech, c) 3 přejezdech, d) 4 přejezdech a e) 5 přejezdech.
Zvětšení 480x, červená škála 80 μm .

Závěr

Vynikající mechanické a fyzikální vlastnosti jako je vysoká tepelná odolnost, vysoká tvrdost a chemická stabilita předurčují konstrukční keramiku pro využití v mnoha aplikacích. Naneštěstí jsou tyto materiály vlivem křehkosti a tvrdosti těžko obrobitelné pomocí konvenčních technik, avšak laserové obrábění se stalo alternativní technikou pro odstraňování materiálu s vysokou rychlostí a dobrou kvalitou procesu. Je považováno za rychlé, bezkontaktní a flexibilní obrábění.

Tato práce má za cíl přispět k rozvoji obrábění hliníkové keramiky bez vzniku vad. V úvodních kapitolách jsou uvedeny základní informace o keramice, hliníkové keramice a mechanismech obrábění keramiky. V rámci experimentální práce bylo pomocí různých laserů realizováno několik technik laserového obrábění keramiky v závislosti na parametrech procesu. Praskání a vznik taveniny byly identifikovány jako hlavní vady laserového obrábění. Práce zkoumala využití různých laserů v obrábění keramiky a bylo zjištěno několik poznatků, které významně snižují vznik defektů pro různé techniky obrábění. Práce otevírá nové příležitosti pro kvalitní laserové obrábění konstrukční keramiky. Hlavní poznatky a závěry pro konkrétní techniky obrábění uvedené v této práci jsou shrnuty níže:

Vrtání hliníkové keramiky Nd:YLF laserem

Pro vrtání slepých otvorů v hliníkové keramice je vhodný Nd:YLF laser, jehož nízký výkon neumožňoval provrtání 2 mm tenké keramiky. Při nastavení výkonu 4,5 W však byly vytvořeny krátery s hloubkou 343 μm a průměrem otvoru 100 μm bez vzniku prasklin. Takové otvory se často využívají v průmyslu, konkrétně se jedná o vrtání slepých otvorů do keramických substrátů pro montáž technologických zařízení k povrchu substrátu nebo vrtání otvorů do desek plošných spojů umožňujících elektronická propojení mezi vrstvami desky. Okolí takto vzniklých otvorů bylo čisté, bez nečistot a prasklin, byla zde patrná jen teplem ovlivněná oblast.

Vrtání hliníkové keramiky Nd:YAG laserem

Při vrtání hliníkové keramiky Nd:YAG laserem byl nejdříve za použití rezonátoru pro vrtání zkoumán vliv energie pulsu a počtu pulsů na průměr a kruhovitost vstupního a výstupního otvoru, kuželovitost otvorů, „aspect ratio“ a přítomnost taveniny na okrajích otvoru. Na základě vyhodnocení experimentu bylo zjištěno, že nejnižší hodnota pulsní energie, kdy docházelo k vytvoření otvoru je 1,47 J. Nastavením různých hodnot energie pulsu byly pak vytvořeny kuželovité otvory se vstupními

průměry v rozmezí 374 μm až 537 μm a výstupní otvory v rozmezí 250 μm až 300 μm . Rostoucí počet pulsů zlepšil kruhovitost otvorů a také může redukovat množství taveniny kolem vstupních otvorů a na hranách výstupních otvorů, čímž dochází k vyčištění otvoru.

Pomocí Nd:YAG laseru s rezonátorem pro vrtání byl dále zkoumán vliv dalších procesních parametrů na kvalitu a rozměry otvorů. Konkrétně se jednalo o vliv délky pulsu, energie pulsu a počtu pulsů. Průměr otvorů rostl jak s délkou pulsu, tak s energií pulsu a při dané konfiguraci rezonátoru laseru lze výsledný průměr vstupního otvoru ladit vhodnou kombinací energie a délky pulsu v rozmezí 350 μm až 600 μm a výstupní v rozmezí 135 μm až 374 μm . Nastavení delších pulsů a většího množství pulsů pak může zlepšit kruhovitost otvorů. Navíc také přítomnost taveniny lze omezit např. zvýšením délky pulsu nebo energie pulsu. Z našich pozorování lze usuzovat, že pro vrtání hliníkové keramiky pomocí Nd:YAG laseru se základním rezonátorem jsou především vhodné relativně delší pulsy (1 ms) a hustoty energie s hodnotami kolem 1 $\text{kJ}\cdot\text{cm}^{-2}$.

Při vrtání Nd:YAG laserem s rezonátorem pro řezání byla zkoumána závislost kvality a rozměrů otvorů na délce pulsu a energii pulsu. Dle výsledků jsou pro úspěšné vrtání vhodné delší interakční časy (1 ms), ve kterých je obsažena stejná energie ale poloviční vrcholový výkon než u délky pulsu 0,5 ms. Limitní hodnota hustoty energie pro natavení povrchu a vytvoření otvoru byla zjištěna pro délku pulsu 0,5 ms, a to 5,47 $\text{kJ}\cdot\text{cm}^{-2}$.

Vrtání hliníkové keramiky QCW laserem

Vrtání keramiky QCW laserem bylo zkoumáno v závislosti na energii pulsu, vrcholovém výkonu a délce pulsu. Různými parametry tak byly vytvořeny otvory se vstupními průměry v rozmezí od 133 μm do 266 μm a rozměry výstupních otvorů se pohybovaly v rozmezí 85 μm až 136 μm . Vzniklé otvory byly kuželovité a jejich kuželovitost rostla s rostoucím výkonem. Díky malému průměru svazku, vysokému výkonu a kvalitě svazku byly vytvořeny otvory s menším vstupním i výstupním průměrem a vysokým „aspect ratio“ ve srovnání s Nd:YAG laserem. Vstupní i výstupní otvory byly kruhové při použití krátkých i dlouhých pulsů v kombinaci s vysokými výkony záření (1 300 W až 1 500 W), které transportuje taveninu dál od otvoru.

Řezání hliníkové keramiky vícenásobnými přejezdy

Hlavním úkolem při řezání keramiky vícenásobnými přejezdy je překonat vznik prasklin indukovaných termálním napětím, které může vést až k poruše integrity

materiálu. Pro zlepšení kvality řezu bez vzniku trhlin byly v této práci použity pevnolátkový Nd:YAG laser a vláknový kvazi-kontinuální ytterbiový laser.

Parametry procesu byly optimalizovány pro oba lasery. Při řezání keramiky Nd:YAG laserem byl zkoumán vliv několika parametrů a byla zjištěna optimální kombinace energie (0,25 J) a frekvence (125 Hz) pulsu pro získání kvalitního řezu bez nečistot. Dále byla nalezena limitní hodnota vrcholového výkonu 514 W s odpovídající hustotou výkonu $2,6 \text{ MW.cm}^{-2}$ dostatečná k vytvoření spáry. S počtem přejezdů rostla šířka i hloubka spáry, stejně jako teplem ovlivněná oblast v okolí spáry. Pro získání dostatečného průniku záření pro snadné rozlomení vzorků bylo optimální aplikovat 6 přejezdů, které zajišťují vytvoření přerušované spáry na spodním povrchu.

Řezání hliníkové keramiky vícenásobnými přejezdy QCW laserem bylo vyšetřováno v závislosti na délce pulsu a vrcholovém výkonu. Dvě délky pulsu 0,1 ms a 0,2 ms byly testovány a délka pulsu 0,1 ms, energie pulsu 0,045 J a vrcholový výkon 450 W byly vybrány jako nejvhodnější parametry, jelikož vzorky ovlivněné zářením s těmito parametry bylo možné snadno rozlomit a ve spáře nebylo přítomno velké množství okují. Při použití delšího pulsu 0,2 ms docházelo k velkému přísunu tepla do materiálu a některé vzorky dokonce praskaly.

Gravírování hliníkové keramiky Nd:YLF laserem

Nd:YLF laser byl dále použit pro gravírování hliníkové keramiky v závislosti na výkonu záření, rychlosti procesu a počtu přejezdů. Rychlost 1 mm.s^{-1} zajišťovala vytvoření spáry s kvalitními vlastnostmi a dobrým kontrastem vůči neovlivněnému povrchu. Kontrast také rostl s rostoucím výkonem, který byl kritickým parametrem pro start interakce. Nejnižší možná hodnota výkonu, při které docházelo k vytvoření spáry byla 0,3 W. Maximální hloubka spáry byla dosažena pro 3 přejezdy, poté došlo ke stabilizaci vlivem absorpce záření v tavenině.

Na základě celkového hodnocení výsledků prezentovaných v této práci lze usoudit, že vysoká kvalita obrábění hliníkové keramiky může být dosažena různými lasery. Vysokovýkonový vláknový laser (1 500 W) a pevnolátkový Nd:YAG laser lze použít pro vrtání a řezání hliníkové keramiky bez vzniku prasklin. Nízkovýkonový pevnolátkový nanosekundový Nd:YLF laser je pak vhodný pro vrtání mělkých otvorů v keramice a pro gravírování s vysokou kvalitou povrchu. Každá část této práce se věnuje hledání optimálních parametrů pro jednotlivé procesy, čímž dochází ke snížení pravděpodobnosti vzniku defektů při laserovém obrábění hliníkové keramiky. Tato práce otevírá nové příležitosti pro další lasery k dosažení vysoce kvalitního obrábění

dalších keramických materiálů. Do budoucna je nezbytné další studium vlivu procesních parametrů na kvalitu procesu a rychlost obrábění keramiky, prověřit zatím neodhalené mechanismy a prozkoumat nové potenciální techniky obrábění, aby bylo dosaženo vysoce kvalitního procesu.

Summary

Outstanding mechanical and physical properties such as high thermal resistance, high hardness and chemical stability predetermine engineering ceramics for the use in many applications. Unfortunately, these materials are hard to be machined by conventional techniques due to their high hardness and brittleness. However, laser machining has become an alternative technique for high material removal rates and good process quality. It is considered as a rapid, non-contact and flexible machining process.

The aim of this work is to make a contribution for the progress of high quality and low defect laser machining of alumina ceramics. Basic information about ceramics, alumina ceramic and mechanisms of machining ceramics is given in the introduction chapters. In experimental work several techniques of alumina ceramic machining was realized using different types of lasers in dependence on process parameters. Cracking and melt generation have been identified as the major quality defects produced during laser machining. The work investigated the employment of lasers in machining ceramics and several findings that significantly reduce the production of these quality defects for different machining techniques have been discovered. The present work opens up new opportunities for high quality laser machining of engineering ceramics. The main findings and conclusions presented in the thesis are summarized as follows:

Drilling of alumina ceramic using Nd:YLF laser

Nd:YLF laser is suitable for drilling blind holes in alumina ceramics as its low power was not sufficient enough to drill 2 mm thin ceramic plate through. However, craters with depth 343 μm , diameter 100 μm and no cracks were created by setting laser power 4,5 W. Such holes have wide use in industrial applications such as drilling blind holes in ceramic substrates for surface mount technology devices or drilling holes in printed circuit boards to allow electrical interconnections between circuit layers. Surroundings of drilled holes were clean without impurities and cracks, only heat affected zone was evident there.

Drilling of alumina ceramic using Nd:YAG laser

During drilling of alumina ceramics using Nd:YAG laser the effect of pulse energy and number of pulses on the entrance and exit hole diameter, circularity, taper, aspect ratio and the presence of the melt at the edges of the holes was examined using resonator for drilling at first. On the basis of experiment analyses it was concluded that

the lowest value of pulse energy ensuring the creation of the hole is 1,47 J. Holes with entrance diameters in the range from 374 μm to 537 μm and exit diameters between 250 μm and 300 μm were formed by setting different values of pulse energy. The increasing number of pulses improves the holes circularity and can also reduce the amount of the melt around the entrance and at the edges of exit holes thus ensuring better purity of the hole.

Then, the effect of other process parameters, namely pulse length, pulse energy and number of pulses on the hole quality and dimensions were examined using Nd:YAG laser with drilling resonator. Hole diameter increases with both pulse length and pulse energy and at given laser resonator configuration it is possible to tune the entrance hole diameter in the range between 350 μm and 600 μm and the exit hole diameter from 135 μm to 374 μm by the appropriate combination of pulse energy and length. Longer pulses and higher numbers of pulses can bring better holes circularities. Moreover, the presence of the melt can be limited for example by increasing pulse length or pulse energy. From our observations it can be summarized that relatively longer pulses (1 ms) and energy densities around 1 $\text{kJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ are primarily suitable for drilling alumina ceramic using Nd:YAG laser with drilling resonator.

During drilling using Nd:YAG laser with cutting resonator the dependence of the hole quality and dimensions on the pulse length and pulse energy were investigated. According to the results longer pulse lengths (1 ms) containing the same energy but only a half of peak power in comparison with pulse length 0,5 ms were declared as suitable for successful drilling. Limit value of energy density for surface melting and forming the hole was ascertained for pulse length 0,5 ms, and it is 5,47 $\text{kJ}\cdot\text{cm}^{-2}$.

Drilling of alumina ceramic using QCW laser

Drilling of ceramic using QCW laser was investigated in dependence on pulse energy, peak power and pulse length. Holes with entrance diameters from 133 μm to 266 μm and exit diameters from 85 μm to 136 μm were generated by setting different parameters. Holes were tapered and the taper increased with increasing power. Holes entrance and exit diameter was smaller and aspect ratio was higher in comparison with holes created using Nd:YAG laser thanks to small beam diameter and high power and beam quality. Entrance and exit diameters were circular using short and also long pulse lengths in combination with high powers (1 300 W - 1 500 W), that transport the melt further from the hole.

Multi-pass cutting of alumina ceramic

The major challenge in laser cutting of ceramics is to overcome the thermal-stress induced cracking, which may lead to catastrophic breakdown of the material integrity. In order to improve the cut quality and achieve crack-free cutting of ceramics, a solid state Nd:YAG laser and quasi-continuous ytterbium fiber laser were used in this work.

Process parameters were optimized for both lasers. During multi-pass cutting using Nd:YAG laser the effect of several laser parameters was evaluated and optimum combination of pulse energy (0,25 J) a frequency (125 Hz) was established for getting quality cut without impurities. Then the limit value of peak power was determined as 514 W with corresponding power density $2,6 \text{ MW.cm}^{-2}$ sufficient for creation of a groove. The width and depth of the groove increased with increasing number of crossings, together with heat affected zone surrounding the groove. To obtain satisfactory radiation penetration for easy sample breakage it was adequate to apply 6 crossings that ensure formation of discontinuous groove on the bottom sample surface.

Multi-pass cutting alumina ceramics using QCW laser was investigated in dependence on pulse length and peak power. Two pulse lengths 0,1 ms and 0,2 ms were tested and length 0,1 ms, pulse energy 0,045 J and peak power 450 W were chosen as the optimum parameters as samples irradiated using these parameters were easy to break and small amount of dross was evident at the groove. Usage of longer pulse 0,2 ms resulted in sample cracking due to high thermal input to the material.

Engraving of alumina ceramics using Nd:YLF laser

Nd:YLF laser was also used for engraving of alumina ceramics in dependence on power, processing speed and number of crossings. Processing speed 1 mm.s^{-1} ensured formation of groove with quality properties and good contrast against untreated area. Contrast increased with increasing power that was critical parameter to start the interaction. The lowest possible value of power sufficient for formation of grooves was established at 0,3 W. Maximum groove depth was reached for 3 crossings, then the stabilization occurred due to radiation absorption in the melt.

Based on the overall work presented in this thesis, it can be concluded that high quality machining of alumina can be achieved by various lasers. The high power fiber laser (1 500 W) and solid state Nd:YAG laser can be used to achieve crack-free drilling and cutting of alumina ceramics. The low power nanosecond solid state Nd:YLF laser is

suitable for drilling blind holes and for high surface quality engraving. The each part of the present work is devoted to finding optimum parameters for particular processes which leads to reduction of defect formation during laser machining of alumina ceramics. This thesis opens up new opportunities for other lasers to achieve high quality machining of more ceramic materials. For future it is necessary to study the effect of laser parameters on process quality and the machining speed, to examine the unrevealed mechanisms and investigate new potential machining techniques to achieve high quality processes.

Seznam použité literatury

- [1] Míšek, B. *Polymery, keramika, kompozity*. Brno: Vysoké učení technické, 1993. Učební texty vysokých škol. ISBN 80-214-0521-X.
- [2] Jonšta, Z. *Technické materiály II*. VŠB-Technická univerzita Ostrava. ISBN 978-80-248-2574-8.
- [3] Liang, Y., Dutta, S. P. (2001). Application trend in advanced ceramic technologies. *Technovation* 21, 61-65.
- [4] Ptáček, L. a kolektiv. *Nauka o materiálu II*. Brno, Akademické nakladatelství CERM, s.r.o., 2007. ISBN: 978-80-7204-248-7.
- [5] Humár, A. *Slinuté karbidy a řezná keramika pro obrábění*. Brno: CCB, 1995. ISBN 80-85825-10-4.
- [6] Vikulin, V. V., Kelina, I. Y., Shatalin, A. S., Rusanova, L. N. (2004). Advanced ceramic structural materials. *Refractories and Industrial Ceramics* 45, 383-386.
- [7] Perrie, W., Rushton, A., Gill, M., Fox, P., O'Neill, W. (2005). Femtosecond laser microstructuring of alumina ceramic. *Applied Surface Science* 248, 213-217.
- [8] Riedel, R. *Handbook of ceramic hard materials*. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH 2000. ISBN-10: 3527299726.
- [9] Morrell, R. *Handbook of properties of technical & engineering ceramics: Part 2: Data Reviews: Section I: High-alumina ceramics: Part 2*. Stationery Office Books Norwich, UK 1987. ISBN-10: 0114800537.
- [10] Auerkari, P. *Mechanical and physical properties of engineering alumina ceramics*. Technical Research Centre of Finland 1996. ISBN 951-38-4987-2.
- [11] Janovec, J., Cejp, J., Steidl, J. *Perspektivní materiály*. Praha: Vydavatelství ČVUT, 1995. ISBN 80-01-01282-4.
- [12] Munz, D., Fett, T. *Ceramics: Mechanical properties, failure behaviour, materials selection*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York, 1999. ISBN 978-3-642-63580-9.
- [13] Islam, M. U., Campbell, G. (1993). Laser machining of ceramics: A review. *Material and Manufacturing Processes* 8, 611-630.
- [14] Chryssolouris, G. *Laser machining theory and practice*. Springer-Verlag New York, 1991. ISBN 978-1-4757-4084-4.
- [15] Albright, C. *Laser welding, machining and materials processing proceedings*. Springer-Verlag New York, 1986. ISBN-10: 0387166521.

- [16] Wang, X., Takacs, J., Krallics, G., Szilagy, A., Markovits, T. (2000). Experimental research on laser-material interaction. *Periodica Polytechnica Ser. Transp. Eng.* 28, 143-152.
- [17] Prat, C., Autric, M. L., Inglesakis, G., Astic, D. (1991). Pulsed CO₂ laser material interaction: Mechanical coupling and reflection and scattered radiation. *Proc. SPIE 1397, 8th Intl Symp on Gas Flow and Chemical Lasers*, 701-704.
- [18] Prat, C., Autric, M. L., Inglesakis, G. (1993). Pulsed CO₂ laser materials interaction: Thermomechanical effects. *Proc. SPIE 1810, 9th International Symposium on Gas Flow and Chemical Lasers*, 590-593.
- [19] Lim, S. Y., Chatwin, C. R. (1994). Special chaos aspects of laser-material interaction. *Optics and Lasers in Engineering* 20, 34-356.
- [20] Ki, H., Mohanty, P. S., Mazumder, J. (2002). Multiple reflection and its influence on keyhole evolution. *J. Laser Appl.* 14, 39-45.
- [21] Bang, S. Y., Modest, M. F. (1991). Multiple reflection effects on evaporative cutting with a moving CW laser. *J. Heat Transfer* 113, 663-669.
- [22] Zhao, J. (1999). Numerical simulation of high intensity laser drilling of metals. Master's Thesis. The University of Tennessee, Knoxville, TN.
- [23] Minamida, K., Takafuji, H., Hamada, N., Haga, H., Mizuhashi, N. (1986). Wedge shape welding with multiple reflection effects of high power CO₂ laser beam. In *Proceedings of the 5th Int. Congress on Applications of Lasers and Electro-optics*, Arlington, VA, 97-104.
- [24] Rahman, F. A., Takahashi, K., Teik, C. H. (2003). Theoretical analysis of coupling between laser diodes and conically lensed single-mode fibres utilising ABCD matrix method. *Opt. Commun.* 215, 61-68.
- [25] Bang, S. Y., Roy, S., Modest, M. F. (1993). CW laser machining of hard ceramics-II. Effects of multiple reflections. *Int. J. Heat Mass Transfer* 36, 3529-3540.
- [26] Modest, M. F. (2006). Effects of multiple reflections on hole formation during short-pulsed laser drilling. *J. Heat Transfer* 128, 653-661.
- [27] Baily, A. W., Modak, A. (1989). Numerical simulation of laser ablation with cavity reflections. *J. Thermophys. Heat Transfer* 3, 42-45.
- [28] Dahotre, N. B., Harimkar, S. P. *Laser Fabrication and Machining of Materials*. Springer-Verlag New York, 2008. ISBN 978-0-387-72343-3.
- [29] Andrews, J. G., Atthey, D. R. (1976). Hydrodynamic limit to penetration of a material by a high-power beam. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 9, 2181-2194.

- [30] Mazumder, J., Steen, W. M. (1980). Heat transfer model for CW laser material processing. *J. Appl. Phys.* 51, 941-947.
- [31] Samant A. N., Dahotre N. B. (2009) Laser machining of structural ceramics - A review. *Journal of the European ceramic society* 29, 969-993.
- [32] Steen, W. M., Mazumder, J. *Laser Materials Processing*. Springer London Dordrecht Heidelberg New York, 2010. ISBN 978-1-84996-061-8.
- [33] Dubey, A. K., Yadava, V. (2008). Experimental study of Nd:YAG laser beam machining-An overview. *J. Mater. Process. Technol.* 195, 15-26.
- [34] Salonitis, K., Stournaras, A., Tsoukantas, G., Stavropoulos, P., Chryssolouris, G. (2007). A theoretical and experimental investigation on limitations of pulsed laser drilling. *J. Mater. Process. Technol.* 183, 96-103.
- [35] Tuersley, I. P., Jawaid, A., Pashby, I. R. (1994). Review: Various methods of machining advanced ceramic materials. *J. Mater. Process. Technol.* 42, 377-390.
- [36] Morita, N., Ishida, S., Fujimori, Y., Ishikawa, K. (1988). Pulsed laser processing of ceramics in water. *Appl. Phys. Lett.* 52, 1965-1966.
- [37] Kovalenko, V. S., Laurinovich, A. V. (1987). Laser machining of ceramic materials. In *Proceedings of 6th Int. Conf. on Production Engineering*, Osaka, Japan, 627-631.
- [38] Kim, M. J. (2005). 3D finite element analysis of evaporative laser cutting. *Appl. Math. Modelling* 29, 938-954.
- [39] Kim, M. J., Zhang, J. (2001). Finite element analysis of evaporative cutting with a moving high energy pulsed laser. *Appl. Math. Modelling* 25, 203-220.
- [40] Modest, M. F., Abakian, H. (1986). Heat conduction in a moving semi-infinite solid subjected to pulsed laser irradiation. *J. Heat Transfer* 108, 597-601.
- [41] Abakian, H., Modest, M. F. (1988). Evaporative cutting of a semitransparent body with a moving CW laser. *J. Heat Transfer* 110, 924-930.
- [42] Modest, M. F. (1997). Laser machining of ablating/decomposing materials-through cutting and drilling models. *J. Laser Appl.* 9, 137-145.
- [43] Samant, A. N., Dahotre, N. B. (2008). Ab initio physical analysis of single dimensional laser machining of silicon nitride. *Adv. Eng. Mater.* 10, 978- 981.
- [44] Samant, A. N., Dahotre, N. B. (2008). Computational predictions in single dimensional laser machining of alumina. *Int. J. Mach. Tools Manuf.* 48, 1345-1353.
- [45] Samant, A. N., Dahotre, N. B. (2009). Differences in physical phenomena governing laser machining of structural ceramics. *Ceram. Int.* 35, 2093-2097.

- [46] Samant, A. N., Dahotre, N. B. (2009). An integrated computational approach to single dimensional laser machining of magnesia. *Opt. Lasers Eng.* 47, 570-577.
- [47] Samant, A. N., Daniel, C., Chand, R. H., Blue, C. A., Dahotre, N. B. (2009). Computational approach to photonic drilling of silicon carbide. *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* 45, 704-713.
- [48] Semak, V. V., Knorovsky, G. A., MacCallum, D. O., Roach, R. A. (2006). Effect of surface tension on melt pool dynamics during laser pulse interaction. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 39, 590-595.
- [49] Semak, V. V., Knorovsky, G. A., MacCallum, D. O. (2003). On the possibility of microwelding with laser beams. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 36, 2170-2174.
- [50] Anisimov, S. I. (1968). Vaporization of metal absorbing laser radiation. *Sov. Physics JETP* 27, 182-183.
- [51] Tönshoff, H. K., Kappel, H. (1998). Surface modification of ceramics by laser machining. *CIRP Annals* 47, 471-474.
- [52] Bäuerle, D. W. *Laser Processing and Chemistry*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2000. ISBN 978-3-642-17613-5.
- [53] Tönshoff, H. K., Hesse, D., Gonschior, M. (1994). Microstructuring with excimer lasers and reduction of deposited ablation products using a special gas nozzle with a vacuum system. In *Proceedings of ICALEO*, Orlando, FL, 333-342.
- [54] Laude, L. D., Ogeret, C., Jadin, A., Kolev, K. (1998). Excimer laser ablation of Y-SiAlON. *Appl. Surf. Sci.* 127-129, 848-851.
- [55] Coherent Ltd, (2007) *Internal Technical Paper*, [online] dostupný na <http://www.coherent.com/> [c. 2007].
- [56] Murray, A. J., Tyrer, J. R (1999). Nd:YAG laser cutting and drilling of PSTZ - Influence of substrate heating temperature on recast layer microcracking. *Journal of Laser Applications* 11, 128-135.
- [57] Murray, A. J., Tyrer, J. R (1999). Pulsed CO₂ and Nd:YAG laser drilling of PSTZ – A study into the wavelength effects on recast layer micro-cracking. *Lasers in Engineering* 9, 23-37.
- [58] Saifi, M. A., Borutta, R. (1975). Optimization of pulsed CO₂ laser parameters for Al₂O₃ scribing. *Ceram. Bull.* 54, 986-989.
- [59] Wagner, R. E. (1974). Laser drilling mechanics. *J. Appl. Phys.* 45, 4631-4637.
- [60] Coherent, Inc. *Lasers-Operation, Equipment, Application, and Design*, McGraw Hill, New York, 1980.

- [61] Chryssolouris, G., Bredt, J. (1987). Machining of ceramics using a laser lathe. In Proceedings of Intersociety Symp. on Machining of Adv. Ceram. Mater. and Components. ed. R.E. Barks, K. Subramanian, and K.E. Ball, Pittsburgh, PA, 70-72.
- [62] Hamann, C., Rosen, H. G. (1987). Laser machining of ceramic and silicon. Proc. SPIE 0801, High Power Lasers: Sources, Laser-Material Interactions, High Excitations, and Fast Dynamics 801, 130-137.
- [63] Sciti, D., Melandri, C., Bellosi, A. (2000). Excimer laser-induced microstructural changes of alumina and silicon carbide. J. Mater. Sci. 35, 3799-3810.
- [64] Karnakis, D., Rutterford, G., Knowles, M., Dobrev, T., Petrov, P., Domov, S. (2006). High quality laser milling of ceramics, dielectrics and metals using nanosecond and picosecond lasers. Proc. SPIE 6106, Photon Processing in Microelectronics and Photonics V, 610604.
- [65] Liu, D., Cheby, J., Perrie, W., Baum, A., Scully, P., Sharp, M., Edwardson, S. P., Kuang, Z., Semaltianos, N. G., French, P., Dearden, G., Li, L., Watkins, K. G. (2007). Femtosecond laser micro-structuring of materials in the NIR and UV regime. ICALEO 2007 Congress Proceedings, Orlando, 12-18.
- [66] Nedialkov, N. N., Atanasov, P. A., Sawczak, M., Sliwinski, G. (2003). Ablation of ceramics with ultraviolet, visible and infrared nanosecond laser pulses. Proc. SPIE 5120, XIV International Symposium on Gas Flow, Chemical Lasers, and High-Power Lasers, 703-708.
- [67] Tönshoff, H. K., Emmelmann, E. (1988). Laser processing of ceramics. In Proceedings of International Power Beam Conference, San Diego, CA.
- [68] Tönshoff, H. K., Semrau, H. (1988). Laser beam machining in new fields of application. In Proceedings of Conference on Research and Technology Development in Non-Traditional Machining, Chicago, IL.
- [69] Tönshoff, H. K., Butje, R., König, W., Trasser, F. J. (1988). Excimer laser in material processing. CIRP Annals 37, 681-684.
- [70] Tönshoff, H. K., Emmelmann, E. (1989). Laser cutting of advanced ceramics. CIRP Annals 38, 219-222.
- [71] Guo, D., Cai, K., Yang, J., Huang, Y. (2003). Spatter-free laser drilling of alumina ceramics based on gelcasting technology. J. Eur. Ceram. Soc. 23, 1263-1267.
- [72] Samant, A. N., Dahotre, N. B. (2010). Three-dimensional laser machining of structural ceramics. Journal of Manufacturing Processes 12, 1-7.

- [73] Samant, A. N., Dahotre, N. B. (2011). Absorptivity transition in the 1.06 μm wavelength laser machining of structural ceramics. *International Journal of Applied Ceramic Technology* 8, 137-139.
- [74] Samant, A. N., Dahotre, N. B. (2009). Physical effect of multipass two-dimensional laser machining of structural ceramics. *Advanced Engineering Materials* 11, 579-585.
- [75] Li, K., Sheng, P. (1995). Plane stress model for fracture of ceramics during laser cutting. *International Journal of Machine Tools and Manufacture* 35, 1493-1506.
- [76] Black, I., Chua, K. L. (1997). Laser cutting of thick ceramic tile. *Optics and Laser Technology* 29, 193-205.
- [77] Durand, C., Ramulu, M., Pierre, R. ST., Machan, J. (1996). An experimental analysis of a Nd:YAG laser cutting process for machining silicon nitride. *International Journal of Production Research* 34, 1417-1428.
- [78] Chen, X., Liu, X. (1999). Short pulsed laser machining: How short is short enough? *Journal of Laser Applications* 11, 268-272.
- [79] Quintero, F., Pou, J., Lusquinos, F., Boutinguiza, M., Soto, R., Perez-Amor, M. (2001). Nd:YAG laser cutting of advanced ceramics. *Proc. SPIE 4419, 4th Iberoamerican Meeting on Optics and 7th Latin American Meeting on Optics, Lasers, and Their Applications*, 756-760.
- [80] Knowles, M. R. H., Rutterford, G., Karnakis, D., Ferguson, A. (2007). Micro-machining of metals, ceramics and polymers using nanosecond lasers. *International Journal of Advanced Manufacturing Technology* 33, 95-102.
- [81] Karnakis, D. M., Knowles, M. R. H., Petkov, P. V., Dobrev, T., Dimov, S. S. (2007). Surface integrity optimisation in ps-laser milling of advanced engineering materials. *Proceedings of the Fourth International WLT – Conference on Lasers in Manufacturing*, Munich.
- [82] Wang, X. C., Zheng, H. Y., Chu, P. L., Tan, J. L., Teh, K. M., Liu, T., Ang, B. C. Y., Tay, G. H. (2010). High quality femtosecond laser cutting of alumina substrates. *Optics and Lasers in Engineering* 48, 657-663.
- [83] Black, I., Livingstone, S. A. J., Chua, K. L. (1998). A laser beam machining (LBM) database for the cutting of ceramic tile. *Journal of Materials Processing Technology* 84, 47-55.

- [84] Quintero, F., Pou, J., Lusquinos, F., Larosi, M., Soto, R., Perez-Amor, M. (2001). Cutting of ceramics plates by optical fiber guided Nd:YAG laser. *Journal of Laser Applications* 13, 84-88.
- [85] Quintero, F., Pou, J., Lusquinos, F., Boutinguiza, M., Soto, R., Perez-Amor, M. (2004). Quantitative evaluation of the quality of the cuts performed on mullite-alumina by Nd:YAG laser. *Optics and Lasers in Engineering* 42, 327-340.
- [86] Quintero, F., Pou, J., Lusquinos, F., Boutinguiza, M., Soto, R., Perez-Amor, M. (2004). Comprehensive assessment of the CO₂ laser cut quality of ceramics with different assist gas injection systems. *Journal of Laser Applications* 16, 212-220.
- [87] Kacar, E., Mutlu, M., Akman, E., Demir, A., Candan, L., Canel, T., Gunay, V., Sinmazcelik, T. (2009). Characterization of the drilling alumina ceramic using Nd:YAG pulsed laser. *Journal of Materials Processing Technology* 209, 2008-2014.
- [88] Ji, L., Yan, Y., Bao, Y., Juany, Y. (2008). Crack-free cutting of thick and dense ceramics with CO₂ laser by single-pass process. *Optics and Lasers in Engineering* 46, 785-790.
- [89] Li, L., Sobih, M., Crouse, P. L. (2007). Striation-free laser cutting of mild steel sheets. *CIRP Annals* 56, 193-196.
- [90] Schuocker, D. (1986). Dynamic phenomena in laser cutting and cut quality. *Applied Physics B: Lasers and Optics* 40, 9-14.
- [91] Vicanek, M., Simon, G., Urbassek, H. M., Decker, I. (1987). Hydrodynamic instability of melt flow in laser cutting. *Journal of Physics D: Applied Physics* 20, 140-145.
- [92] Kaebernick, H., Jeromin, A., Matjes, P. (1998). Adaptive control for laser cutting using striation frequency analysis. *CIRP Annals* 41, 137-140.
- [93] Wee, L. M, Crouse, P. L., Li, L. (2008). A statistical analysis of striation formation during laser cutting of ceramics. *International Journal of Advanced Manufacturing Technology* 36, 699-706.
- [94] Chen, X. C., Ji, L. F., Bao, Y., Jiang, Y. J. (2011). High quality fibre laser cutting of electronic alumina ceramics. *Advanced Materials Research* 154-155, 911-922.
- [95] Naeem, M., Preston, M. E., Tyrer, J. R. (1979). Processing of engineering ceramics with high powered CO₂ lasers. *Material & Design* 10, 271- 375.
- [96] Lei, H., Li, L. (1999). A study of laser cutting engineering ceramics. *Optics and Laser Technology* 31, 531-538.

- [97] Quintero, F., Pou, J., Lusquinos, F., Rivero, A., Perez-Amor, M. (2007). Single-pass and multi-pass laser cutting of Si-SiC: Assessment of the cut quality and microstructure in the heat affected zone. *Journal of Laser Applications* 19, 170-176.
- [98] Morita, N., Watanabe, T., Yoshida, Y. (1991). Crack-free processing of hot-pressed silicon nitride ceramics using pulsed YAG laser (3rd report, analysis of fracture strength and residual stress). *Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers* 57.
- [99] Quintero, F., Varas, F., Pou, J., Lusquinos, F., Boutinguiza, M., Soto, R., Perez-Amor, M. (2005). Theoretical analysis of material removal mechanisms in pulsed laser fusion cutting of ceramics. *Journal of Physics D: Applied Physics* 38, 655-666.
- [100] Parry, J. P., Shephard, J. D., Hand, D. P., Moorhouse, C., Jones, N., Weston, N. (2011). Laser micromachining of zirconia (Y-TZP) ceramics in the picosecond regime and the impact on material strength. *International Journal of Applied Ceramic Technology* 8, 163-171.
- [101] Lei, H., Lijun, L., Chunlei, J. (2002). Investigation of cutting of engineering ceramics with Q-switched pulse CO₂ laser. *Optics and Lasers in Engineering* 38, 279-289.
- [102] Solomah, A. G., Mannik, L., Brown, S. K. (1993). Laser machining of silicon nitride ceramics. *Proceedings of the international conference on machining of advanced materials, Gaithersburg, USA 747*, 543-547.
- [103] Shukla, P. (2011). Viability and characterization of the laser surface treatment of engineering ceramics. Dissertation's thesis, Wolfson School of Mechanical and Manufacturing Engineering, Loughborough University, UK.
- [104] Ester, F. J., Merino, R. I., Pastor, J. Y., Martin, A., Llorca, J. (2008). Surface modification of Al₂O₃-ZrO₂(Y₂O₃) eutectic oxides by laser melting: Processing and wear resistance. *Journal of the American Ceramic Society* 91, 3552-3559.
- [105] Triantafyllidis, D., Li, L., Stott, F. H. (2002). Surface treatment of alumina-based ceramics using combined laser sources. *Applied Surface Science* 186, 140-144.
- [106] Triantafyllidis, D., Bernstein, J. R., Stott, F. H. (2003). Dual laser beam modification of high alumina ceramics. *Journal of Laser Applications* 15, 49-54.
- [107] Triantafyllidis, D., Li, L., Stott, F. H. (2004). Surface properties of laser-treated ceramic materials. *Thin Solid Films* 453-454, 76-79.

- [108] Triantafyllidis, D., Li, L., Stott, F. H. (2005). The effect of laser-induced modification of surface roughness of Al₂O₃-based ceramics on fluid contact angle. *Material science and Engineering A* 390, 271-277.
- [109] Triantafyllidis, D., Li, L., Stott, F. H. (2006). Crack-free densification of ceramics by laser surface treatment. *Surface and Coating Technology* 201, 3163-3173.
- [110] Murray, A. J., Tyrer, J. R. (1999). Nd:YAG laser drilling of 8.3 mm thick partially stabilized tetragonal Zirconia - control of recast layer microcracking using localized heating techniques. *Journal of Laser Applications* 11, 179-174.
- [111] Murray, A. J. (2001). The reduction of micro-structural damage during the drilling of ceramics by high power laser. *Dissertation's Thesis*, Loughborough University, UK.
- [112] Ophir Photonics. Beam Tap Data Sheet [online]. [cit. 2018-03-13]. Dostupné z: http://www.ophiropt.com/user_files/laser/beamprofilers/Beam-tap.pdf.
- [113] Ophir Photonics. Laser thermal power sensors [online]. [cit. 2018-03-13]. Dostupné z: <http://www.ophiropt.com/laser--measurement/laser-power-energy-meters/products/Laser-thermal-Power-Sensors/Low-medium-power-thermal-sensors/L50%28150%29A-PF-35>.
- [114] OLYMPUS. Confocal Scanning Laser Microscope OLS3100/OLS3000 – User's Manual. Version 5. Olympus Corporation, Japan, 2007.
- [115] LASAG. Operating instruction for KLS 246-102. Thun: LASAG AG, 1999.
- [116] QUANTRONIX. Model 527 Q-switched second harmonic Nd:YLF laser. Instruction manual. Quantronix Corporation, New York, USA, 1999.
- [117] IPG Photonics. YLR-series user guide. Oxford, Massachusetts, USA.
- [118] Mutlu, M., Kacar, E., Akman, E., Akkan, C. K., Demir, P., Demir, D. (2009). Effect of the laser wavelength on drilling process of ceramic using Nd:YAG laser. *Journal of Laser Micro/Nanoengineering* 4, 84-88.
- [119] Shather, S. A., Jabbar, M. S. (2014). Influence of power density and exposure time on laser drilling hole. *Eng. & Tech. Journal* 32, 2313-2321.
- [120] Hanon, M. M., Akman, E., Oztoprak, B. G., Gunes, M., Taha, Z. A., Hajim, K. I., Kacar, E., Gundogdu, O., Demir, A. (2012). Experimental and theoretical investigation of the drilling of alumina ceramic using Nd:YAG pulsed laser. *Optics and Laser Technology* 44, 913-92.

- [121] Tunna, L., O'Neill, W., Khan, A., Sutcliffe, C. (2005). Analysis of laser micro drilled holes through aluminium for micro - manufacturing applications. *Optics and Lasers in Engineering* 43, 937-950.
- [122] Biswas, R., Kuar, A. S., Biswas, S. K., Mitra, S. (2010). Characterization of hole circularity in pulsed Nd:YAG laser micro - drilling of TiN – Al₂O₃ composites. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology* 51, 983-994.
- [123] Bharatish, A., Narasimha Murthy, H. N., Anand, B., Madhusoodana, C. D., Praveena, G. S., Krishna, M. (2013). Characterization of the hole circularity and heat affected zone in pulsed CO₂ laser drilling of alumina ceramics. *Optics and Laser Technology* 53, 22-32.
- [124] Ng, G. K. L., Li, L. (2001). The effect of laser peak power and pulse width on the hole geometry repeatability in laser percussion drilling. *Optics and Laser Technology* 33, 393-402.
- [125] Peter, J., Doloi, B., Bhattacharyya, B. (2013). Analysis of Nd:YAG laser marking characteristics on alumina ceramics. *J. Inst. Eng. India Ser. C* 94, 287-292.
- [126] Mladenovič, V., Panjan, P., Paskvale, S., Çalişkan, H., Poljanšek, N., Čekada, M. (2016). Investigation of the laser engraving of AISI 304 stainless steel using a response-surface methodology. *Technical Gazette* 23, 265-271.
- [127] Leone, C., Lopresto, V., De Iorio, I. (2009). Wood engraving by Q-switched diode-pumped frequency-doubled Nd:YAG green laser. *Optics and Lasers in Engineering* 47, 161-168.
- [128] Lahoz, R., de la Fuente, G. F., Pedra, J. M., Carda, J. B. (2011). Laser engraving of ceramic tiles. *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 8, 1208-1217.

ČÁST 2 – SYNTÉZA NANOČÁSTIC LASEROVOU ABLACÍ

Úvod

V druhé části disertační práce budou prezentovány výsledky syntézy mono a bimetalických nanočástic laserovou ablací v kapalině, které jsem se věnovala během mé studijní stáže v Itálii na Univerzitě Aldo Moro v Bari.

Nanočástice různorodých materiálů získaly významné postavení v moderní vědě a technologiích. Jsou využívány např. v elektronice, plazmonice, lékařství, či jako senzory nebo katalyzátory. Jejich vlastnosti jsou díky kvantovým jevům a větší relativní ploše povrchu odlišné od vlastností objemového materiálu. Vysoká reaktivita, elektrické, magnetické a optické vlastnosti jsou důvodem pro jejich syntézu. Mezi další výhodné vlastnosti některých nanočástic patří biokompatibilita, biodegradabilita a antiseptické vlastnosti, díky kterým mohou být nanočástice alternativou k dnes už běžně používaným antibiotikům. V současné době se do popředí dostávají i bimetalické nanočástice díky jejím jedinečným katalytickým, elektrochemickým a optickým vlastnostem ve srovnání s monometalickými.

Již v minulosti byly vyvíjeny hybridní antimikrobiální nanočástice měď - polymer, kde polymerní matricí byl chitosan působící jako stabilizátor. Chitosan byl vybrán, jelikož se vyznačuje biologickou rozložitelností, biokompatibilitou a antimikrobiálními vlastnostmi, což umožňuje synergické působení s mědí. Tyto nanokompozity byly připraveny pomocí relativně jednoduché a rychlé metody laserové ablace probíhající v kapalném roztoku za použití femtosekundového laseru.

Tato práce se zabývá syntézou multifunkčních nanočástic na bázi mědi a stříbra laserovou ablací ve vodném roztoku kyseliny octové obsahujícím Chitosan pro přípravu nanokompozitu polymer - nanočástice. Jak měď, tak i stříbro jsou známé pro jejich antibakteriální vlastnosti a nízkou toxicitu vůči lidskému organismu. Tyto vlastnosti je činí zvláště zajímavé pro aplikace v textilním průmyslu, biomedicíně, čištění vod nebo jako obalové materiály potravin. Cílem práce je takto připravené nanomateriály v závislosti na parametrech syntézy morfologicky a spektroskopicky charakterizovat pomocí Transmisní Elektronové Mikroskopie, UV-VIS a Fotoelektronové spektroskopie.

1 Nanočástice

Důležitou optickou vlastností koloidních částic ušlechtilých kovů je přítomnost silného absorpčního pásu, který je znám jako povrchová plasmonová rezonance. Pokud jsou nanočástice vystaveny vhodnému elektromagnetickému záření, dochází k oscilacím elektronů kovu, které jsou koherentní s dopadající vlnou, což vede k novému rozdělení kladného a záporného náboje na povrchu nanočástice. Reakcí na tento jev je vytvoření vratné síly, jejíž intenzita závisí na hustotě povrchového náboje a tedy i velikosti a tvaru povrchu, která vrací systém do výchozích podmínek. Poloha a tvar pásu povrchové plasmonové rezonance také závisí na stupni vzájemných interakcí nanočástic, na dielektrických vlastnostech příslušného kovu a také na dielektrických vlastnostech okolí částice [1, 2].

Kovy jako Pb, Hg a Cd vykazují píky povrchové plasmonové rezonance v UV oblasti, proto u nanočástic těchto kovů nejsou zaznamenány žádné barevné změny v porovnání s objemovým materiálem. Kovy 11. skupiny mají díky $d - d$ přechodům vrchol plasmonové rezonance ve viditelné oblasti, dochází tedy ke změně barvy. Například nanočástice mědi, stříbra a zlata se vyznačují vrcholem plasmonové rezonance v oblasti 590 nm, 410 nm a 520 nm, proto je pro ně charakteristické typické zeleno-hnědé, nažloutlé a načervenalé zbarvení. Vlnová délka vrcholu plasmonové rezonance závisí ale také na oxidačním stavu kovu, tudíž i tento parametr ovlivňuje barvu koloidního roztoku [3]. To se týká zejména roztoku nanočástic mědi, neboť je to kov se silnou tendencí k oxidaci a lze tak pozorovat různé barvy v závislosti na převládajícím oxidačním stupni mědi v roztoku a tedy na provozních podmínkách. Jevo povrchové plasmonové rezonance vyvolávající silné zesílení elektrického pole v blízkosti povrchu kovových nanočástic lze uplatnit např. v biosenzorech. Pro reprodukovatelné a spolehlivé použití plasmonově rezonantních částic v biosenzorech je důležité, aby soubor sestával z částic stejného složení, velikosti a tvaru tak, aby každá částice měla totožný pás plasmonové rezonance.

1.1 Nanočástice mědi a stříbra, vlastnosti a aplikace

Vývoj nanomateriálů na bázi kovových nanočástic, jako jsou např. nanočástice mědi a stříbra, je přitažlivý díky tomu, že se oba kovy vyznačují antimikrobiálními a antimykotickými účinky. Tyto účinky je možné využít k minimalizaci růstu kontaminujících mikroorganismů. V současné době je kvůli výskytu patogenů, které

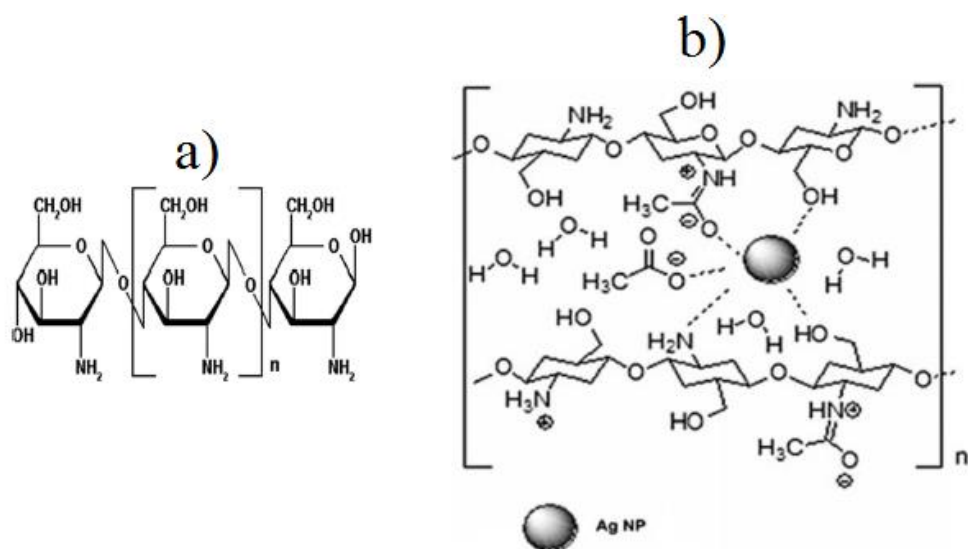
jsou schopny odolávat i nejsilnějším antimikrobiálním látkám, nutné vyvinout nové vysoce účinné látky, jejichž použití je zároveň ekonomické i praktické. Nanočástice mědi a stříbra jsou velmi známé právě díky inhibičním vlastnostem vůči nežádoucím mikroorganismům a navíc jsou dobře snášeny v lidském těle. Díky tomu je lze využít např. v potravinářském průmyslu jako antibakteriální obalové materiály potravin, textilním průmyslu nebo jako antimikrobiální a antimykotické nátěry pro biomedicínská zařízení [4-6]. Nanočástice mědi jsou také využívány pro čištění vod a v léčbě popálenin [7, 8].

Jednou z diskutabilních vlastností nanočástic mědi je sklon k oxidaci. Snadná oxidace vzdušným kyslíkem do jisté míry komplikuje jejich využitelnost. Avšak oxidace nanočástic do formy CuO může být prospěšná pro použití nanočástic jako antimikrobiálních činidel, jelikož bylo prokázáno, že rozpouštění oxidu měďnatého, které poskytuje řízené uvolňování antibakteriálních iontů Cu^{2+} , úzce souvisí s bioaktivitou materiálu [9]. Experimentálně bylo zjištěno, že interakce těchto nanočástic s mikroorganismy závisí na jejich velikosti, tvaru a povrchovém elektrostatickém náboji. Náboj je přítomný i v buněčných membránách mikroorganismů, což vyvolává silnou interakci. Nicméně přesný mechanismus inhibice je stále nejasný [10]. Pro případ více prozkoumaných nanočástic stříbra bylo navrženo několik hypotéz. Jedna z těchto hypotéz uvádí, že Ag nanočástice jsou začleněny do buněčné membrány, což vede ke ztrátám mezibuněčné substance, které dále vedou ke smrti buňky [4, 11]. Další hypotézou je, že ionty stříbra uvolňované nanočásticemi mohou potlačovat několik buněčných funkcí, což způsobuje její poškození. Bylo také zjištěno, že baktericidní účinek klesá s rostoucí velikostí nanočástic. Podobné mechanismy mohou být navrženy také pro antimikrobiální vlastnosti Cu nanočástic [6]. Je třeba poznamenat, že ve srovnání se stříbrem je mechanismus uvolňování iontů více připisován nanočásticím mědi.

Tyto poznatky jsou doprovázeny rostoucím zájmem o studium biopolymerů s antimikrobiální aktivitou, ve kterém se částice dobře rozptylují. Při procesu syntézy je velmi důležité použít dispergační činidlo, které se chová jako stabilizátor a umožňuje řízené uvolňování kovových iontů, aby se předešlo toxickému stavu [6-10, 12]. Biopolymer, který splňuje tyto požadavky a byl použit v této práci, je chitosan (obr. 1.1).

Chitosan je druhým nejrozšířenějším polysacharidem v přírodě a může být snadno extrahován z krunýře korýšů. Je biodegradabilní, biokompatibilní, netoxický a

působí antimikrobiálně. Přesný mechanismus antimikrobiální činnosti není znám, ale předpokládá se, že kladně nabitě aminoskupiny glukosaminových jednotek vzájemně interagují s negativně nabitými složkami buněčných membrán mikrobů, čímž dochází ke změně propustnosti a úniku intracelulárního obsahu a následně k rozpadu buňky. Nízkomolekulární chitosan může také pronikat do buňky, navázat se na DNA a způsobit tak částečnou inhibici RNA a proteinové syntézy [13, 14]. Biologická aktivita chitosanu je závislá na jeho vlastnostech, např. na molekulové hmotnosti, stupni deacetylace, rozpustnosti, pH, velikosti substituentů atd. [14, 15]. Pro optimální antibakteriální efekt je pak vhodná velikost aktivního chitosanu v rozmezí 2 kDa až 200 kDa. Tuto skutečnost prokázali Tokura a kol. 1997 při studiu účinku chitosanu na bakterii *Escherichia coli* [16], když zjistili, že vysokomolekulární chitosan (9 300) zamezuje pronikání živin dovnitř buňky vytvořením zábrany na její vnější stěně, zatímco chitosan s nízkou molekulovou hmotností (2 200) je neúčinný. Chitosan patří mezi nejvýznamnější biopolymery s širokým uplatněním v biomedicíně, farmacii, potravinářství, kosmetice, agrochemii, fyzikální chemii a dalších odvětvích [17].



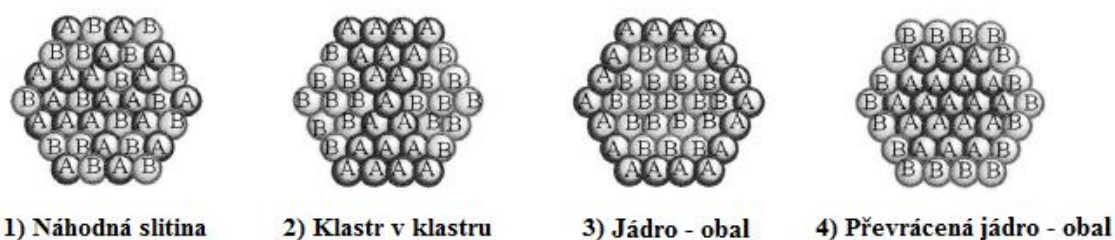
Obr. 1.1: a) Strukturní vzorec chitosanu, b) mechanismus navázání nanočástice stříbra, upraveno z [18].

Chitosan také působí jako chelatační činidlo, které selektivně váže kovy a inhibuje tak růst mikrobů. Takto vytvořené komplexy chitosanu s kationty kovu jako např. Ag^+ , Cu^{2+} a Zn^{2+} umožňují společné antimikrobiální působení a řízené uvolňování iontů a vyznačují se tak vyšší antimikrobiální aktivitou než samotný chitosan [19]. Výsledkem je možnost použití kovů s nižší koncentrací. Bylo také prokázáno, že chitosan s nízkou viskozitou má silnější inhibiční efekt na růst bakterií [14, 20, 21]. Je třeba však zdůraznit, že způsob a účinek antibakteriální aktivity hybridních nanokompozitů kov-chitosan závisí na typu bakterie a podmínkách prostředí [22].

1.2 Bimetalické nanočástice

V současné době bimetalické nanočástice nabírají na důležitosti díky jejím jedinečným katalytickým, elektrochemickým a optickým vlastnostem ve srovnání s monometalickými [23-32]. Jejich syntéza totiž umožňuje vývoj nových materiálů „spojením“ více kovů [33], jejichž vlastnosti mohou být takto zesíleny. Změnou složení bimetalické nanostruktury také můžeme kontrolovat a měnit jejich vlastnosti [34-36]. Navíc nanočástice ušlechtilých nebo přechodných kovů mají výbornou termodynamickou stabilitu [33]. V případě Cu/Ag nanočástic je např. možné rozšířit spektrum antibakteriálního působení v rozsahu obou složek.

Struktura bimetalických nanočástic může být velmi složitá v závislosti na kompatibilitě příslušných kovů a procesu syntézy. Rozlišujeme náhodnou slitinu, klastr v klastru v klastru a strukturu jádro-obal (obr. 1.2). Je nezbytné znát konečnou strukturu syntetizovaných nanočástic, jelikož na ní závisí mnoho vlastností výsledných nanočástic.



Obr. 1.2: Možné struktury bimetalických nanočástic.

Z tvaru a polohy absorpčního pásu povrchové plasmonové rezonance lze usuzovat, o jakou strukturu nanočástic se jedná. Teorie plasmonové hybridizace je užitečná při interpretaci plasmonových módů komplexních nanostruktur kovů, pokud jde o interakci mezi plasmonovými módy elementárních prvků. V tomto smyslu Mieho teorie umožňuje výpočet absorpčního spektra díky jevu povrchové plasmonové rezonance [24, 37, 38, 39].

Z experimentálních měření UV-VIS absorpčních spekter nanočástic popsanych v literatuře vyplývá, že prostá směs monometalických Au a Ag nanočástic má dva absorpční píky díky povrchové plasmonové rezonanční absorpci Au a Ag nanočástic [40]. V bimetalických systémech, náhodná slitina a struktura jádro-obal často vykazují odlišné optické vlastnosti, ačkoli jejich složení je stejné. Absorpční pásy a v důsledku toho i optické vlastnosti nanočástic se strukturou jádro-obal závisí nejen na relativním složení, ale také na tloušťce jádra a obalu. Zatímco absorpční pásy povrchové plasmonové rezonance pro nanoslitinu závisí výhradně na jejím relativním složení.

Například, vlnová délka povrchové plasmonové rezonance slitiny Ag-Au nanočástic může být přesně vyladěna v širokém spektrálním rozsahu jednoduše změnou poměru složení obou kovů ve slitině [29, 37, 41]. Struktury jádro-obal vykazují duální spektrum v široké oblasti, která se rozprostírá nad vrcholy plasmonové rezonance jednotlivých kovů. Avšak zvyšování tloušťky obalu vede k nesymetrickému posunu obou pozorovaných pásů směrem k sobě a ke zvýšení intenzity, čímž se vytvoří jeden pík. Pokud je tedy obal dostatečně tlustý, nemusí být vrchol příslušející jádru pozorován. Tloušťka obalu ve struktuře kompozitu jádro-obal může být řízena nastavením doby ablace kovu tvořícího obal v koloidním roztoku nanočástic kovu tvořícího jádro. Je však nutné poznamenat, že čas potřebný k pozorování takového jevu se může pohybovat v rozmezí od několika minut až po několik hodin.

Pro antibakteriální aplikace nanočástic, které jsou předmětem této práce, by mohlo být značně odlišné využití nanokompozitních struktur charakteru slitiny a struktury jádro-obal. Druhá struktura je schopná inicializovat počáteční antimikrobiální působení prvního vnějšího kovu a později po jeho degradaci teprve dochází k působení druhého kovu tvořícího jádro. To umožňuje postupné a sekvenční uvolňování iontů nejdříve z prvního kovu a poté z druhého, zatímco náhodná struktura poskytuje simultánní a synergický účinek obou kovů.

2 Syntéza nanočástic laserovou ablací v kapalině

Syntéza nanočástic laserovou ablací objemového materiálu v kapalném prostředí je relativně nová, jednoduchá, rychlá a ekologická fyzikální top - down metoda, která umožňuje kontrolovanou přípravu velmi kvalitních nanočástic různých velikostí a tvarů. Nanočástice jsou do kapaliny uvolňovány a vytvářejí tak koloidní roztok. V kapalině nejsou obsažena chemická činidla ani ionty, nanočástice se tedy vyznačují vysokou čistotou a jsou vhodné pro aplikace v biomedicíně. Tato metoda umožňuje získat široké spektrum nanočástic, jelikož je lze vytvářet téměř ze všech pevných materiálů v různých roztocích s různými prekurzory. Problém, který může nastat při syntéze v čisté vodě je agregace nanočástic, která však může být zastavena použitím vhodného rozpouštědla působícího jako stabilizátor [18]. Mezi další nevýhody řadíme nižší výtěžky ve srovnání s jinými metodami, což je nepříznivé pro použití v průmyslu [42-48]. Na druhou stranu je proces laserové ablace stále ve fázi výzkumu a jeho mechanismus není přesně známý, tudíž může v budoucnu dojít ke zdokonalení metody [49, 50]. Z toho důvodu je několik výzkumných prací zaměřeno na studium mechanismu tvorby nanočástic laserovou

ablací, která pravděpodobně zahrnuje odpaření atomů a kovových klastrů následované nukleací a růstem nanočástic. Vzniklé nanočástice mají zpravidla široké rozdělení velikostí od 10 nm až do 100 nm díky rychlé koalescenci a aglomeraci ablatovaných částic [51]. Syntézou nanočástic laserovou ablací v kapalině se zabývají např. Amendola a kol. 2006 [49], Amendola a Meneghetti 2009 [50] nebo Sajti a kol. 2009 [47], Menendez-Manjon a Barcikowski 2011 [52], Barcikowski a kol. 2007 [53] a Rehbock a kol. 2013 [54]. Také v této práci je zkoumán vliv parametrů procesu na vlastnosti vzniklých nanočástic a jejich možné zlepšení. Postup experimentu je popsán v kapitole 3.3.

Pro syntézu nanočástic ablací bylo navrženo několik systémů zahrnujících nano, piko a femtosekundové lasery emitující v UV, VIS i IR oblasti spektra. Příprava nanočástic ablací fs lasery se v posledních letech stává stále více populární, jelikož zajišťuje vyšší účinnost a efektivní kontrolu velikosti nanočástic. Ve srovnání se syntézou pomocí laserů s ns a ps pulsy dochází také k redukci tepelně ovlivněné oblasti. Kontrolu tvaru, velikosti a distribuce velikosti nanočástic spolu s chemickým složením a funkčními vlastnostmi lze zajistit optimalizací procesních parametrů (pulsní energie, frekvence pulsu, vlnové délky, způsobu fokusace) a výběrem výchozího materiálu a prostředí, ve kterém ablace probíhá. Experimenty dále prokázaly, že morfologie nanočástic připravených laserovou ablací lze modifikovat změnou doby trvání ablace [55] nebo jejich fragmentací vyvolanou dalším dopadem laserových pulsů [51, 56]. Laserová ablace umožňuje vytvoření nanokompozitů různých struktur (směsi, slitiny či struktury jádro-obal) [55].

2.1 Mechanismus generace nanočástic laserovou ablací

2.1.1 Interakce laserového svazku s materiálem

Pro pochopení mechanismu tvorby nanočástic je nezbytné prozkoumat mechanismy interakce mezi materiálem a laserovým svazkem, jehož hustota energie je podstatně vyšší než práh ablace. Interakce závisí především na délce laserového pulsu. Dopadající energie laserového záření je v případě kovů absorbována volnými elektrony, které po krátkém časovém intervalu, kdy probíhá termalizace nosičů (dosažení tepelné rovnováhy, 100 fs) předávají svou energii okolní mřížce. Tato doba přenosu se nazývá elektron - fononový relaxační čas a její typické hodnoty jsou v rozmezí 0,5 ps až 50 ps. Pokud je puls delší než elektron - fononový relaxační čas (např. ns puls), energie

laserového svazku i nadále prochází do materiálu a to i po dokončení přenosu energie mezi volnými elektrony a mřížkou. To má za následek přeměnu energie dopadajícího záření na teplo, což vede k tavení materiálu, tvorbě teplem ovlivněné oblasti, vzniku povrchových nečistot, mechanických prasklin a dalších defektů v oblasti, kde laserový svazek dopadá na povrch materiálu. Ablace materiálu v tomto případě dokonce i pro nízké hustoty energie probíhá vlivem tavení a odpařování, tzn. přechod z pevné na kapalnou a plynnou fázi.

Pokud je však laserový puls kratší než elektron - fononový relaxační čas (fs puls), je energie laseru ve značné míře uzavřena v objemu, ve kterém bylo záření absorbováno. V tomto případě neprobíhá přeměna energie na teplo a díky ultrakrátkým pulsům je povrchová entalpie materiálu o několik řádů vyšší než entalpie vypařování, což vede k ablaci materiálu při nízkých hustotách energie pomocí sublimace, tzn. přechod z pevné látky přímo na plynnou. Nicméně dokonce i v případě fs pulsů může ablace probíhat vlivem tavení a vypařování [55].

2.1.2 Generace nanočástic laserovou ablací - postup

Generace nanočástic laserovou ablací má obecně několik kroků. Intenzivní laserové záření dopadající na povrch materiálu dodává obrovskou hustotu výkonu do malé oblasti, což vede k ablaci materiálu, která se vyznačuje vypuzením excitovaných a neutrálních složek (atomy, molekuly, klastry, elektrony, ionty) z povrchu ve formě značně nerovnovážného, energetického a hustého luminiscenčního oblaku. Tento oblak páry má teplotu 10 000 K, tlak několik desetin GPa a pohybuje se rychlostí 10^6 cm.s^{-1} . Oblak adiabaticky expanduje a při expanzi se ochlazuje (v ns časovém měřítku) a také lokálně stlačuje okolní plyn (plyn na pozadí). To má za následek vytvoření rázové vlny na rozhraní oblaku a okolního plynu. Jak oblak expanduje, složky oblaku na rozhraní s okolním plynem ztrácejí několik mikrosekund po dopadu laserového záření na povrch materiálu svou energii. Tím jsou zpomaleny a vzniká reverzní tlakový gradient, tzn., že tlak na rozhraní je větší než uvnitř oblaku. Výsledkem je vytvoření vnitřní rázové vlny, která se pohybuje od rozhraní směrem k centru oblaku. Vnitřní rázová vlna se cyklicky šíří uvnitř oblaku plazmatu a odráží se na rozhraní oblak - plyn, což vede k dosažení rovnováhy mezi složkami oblaku. Během této doby ochlazování oblaku způsobuje kondenzaci, nukleaci a tvorbu klastrů v plynné fázi složek oblaku s tvorbou nanočástic. Vysoké rychlosti ochlazování oblaku v řádech 10^{10} K.s^{-1} mají za následek vznik silných nelinearit v hustotě a tlaku, které jsou převážně zodpovědné za rozšíření distribuce

velikosti nanočástic. A nakonec, zpomalení oblaku v kombinaci s vývojem koncentračního gradientu na rozhraní okolní plyn - oblak vede k difúznímu transportu složek oblaku a tedy k transportu nanočástic do okolního plynu [55].

Mechanismus formace nanočástic je odlišný v případě ablace pomocí ultrakrátkých fs/ps pulsů a krátkých ns pulsů. Při použití ultrakrátkých pulsů jsou částice přímo vypuzovány z povrchu terčíku v důsledku fotomechanických jevů (model fragmentace). Rychlý přenos energie z volných nosičů do mřížky způsobuje izochorické zahřívání mřížky, tzn. ultrarychlé netermální zahřívání a přeměnu materiálu na přehřátou tekutinu, které spolu s nahromaděním extrémního termoelastického tlaku vede k vypuzení materiálu. V případě nanosekundové ablace jsou však nanočástice tvořeny nukleací v plynné fázi složek oblaku plazmatu díky kondenzaci a ochlazování během jeho adiabatické expanze [55]. Nukleace je rychlý proces a je následován růstem jader, který pokračuje stovky nanosekund po dopadu laserového pulsu. Během růstu volné atomy kovu kondenzují na jádrech a může také docházet ke koalescenci jader. Velikost nanočástice tedy závisí na hustotě atomů kovu během nukleace a na teplotě [50].

Některé studie potvrzují mechanismus tvorby nanočástic nukleací v plynné fázi i v případě ablace pomocí ultrakrátkých pulsů. Proto byl navržen model generace nanočástic laserovou ablací, který kombinuje model fragmentace a nukleace v plynné fázi, kdy jsou klastry přímo vypuzovány z povrchu materiálu, který se chová jako nukleační místo pro následnou kondenzaci a evaporační procesy jiných složek. Tedy pro případ ablace Cu nebo Au, jsou malé nanočástice (< 7 nm) přímo emitovány z terčíku, zatímco větší částice jsou formovány nukleací v plynné fázi [55].

2.1.3 Mechanismus generace nanočástic laserovou ablací v kapalině

Pokud ablace probíhá v kapalině, jsou do ní nanočástice uvolňovány a vytváří tak koloidní roztok. Hlavní rozdíl mezi ablací na vzduchu a v kapalině je ten, že kapalina přináší silnější uvěznění expandujícího oblaku plazmatu a to může výrazně ovlivnit termodynamické a kinetické vlastnosti jeho vývoje [57]. Při ablací v kapalině také dochází k vytvoření různých prostředí, ve kterých probíhá expanze, ochlazování a kondenzace složek oblaku plazmatu. Díky efektu uvěznění má oblak plazmatu vyšší teplotu, tlak a hustotu než by měl za stejných podmínek na vzduchu nebo ve vakuu. Na rozhraní kapalina - plazma je kapalina zahřátá na stejnou velmi vysokou teplotu jako plazma, což vede k odpaření kapaliny a vytvoření tzv. kapalně plazmy. Časem se tyto

dvě plazmy promíchávají. Chemické reakce mohou probíhat mezi složkami oblaku a složkami kapalného oblaku v objemu oblaku, na rozhraní oblak - kapalina a uvnitř kapaliny. Dalším důležitým rozdílem díky silnějšímu uvěznění v kapalině je zkrácená doba chlazení expandujícího oblaku plazmatu, což obvykle vede k distribuci velikosti nanočástic s menší průměrnou hodnotou poloměru nanočástic. Kratší doba chlazení plazmy také ovlivňuje „zmrazení“ metastabilní fáze ablatovaného materiálu před vytvořením stabilní fáze [18, 55, 58, 59].

2.2 Vliv parametrů procesu na velikost nanočástic a jejich distribuci

V této kapitole budou uvedeny parametry procesu, které ovlivňují syntézu nanočástic při laserové ablacii. V první řadě je to hustota energie, jejíž hodnota určuje velikost nanočástic. Z počátku zvýšení hustoty energie způsobuje zesílení procesu fragmentace terčíku, což vede k tvorbě stále menších nanočástic. Nicméně po překročení určité prahové hodnoty začne převládat proces agregace nanočástic podporovaný velkým množstvím fragmentů v roztoku [60]. Větší průměrné velikosti a distribuce velikostí nanočástic jsou tedy získány při vyšších hustotách energie, pokud není záření určité vlnové délky znovu absorbováno nanočásticemi a nedochází k fotofragmentaci [61-63].

Krátké pulsy jsou někdy spojeny s velmi velkou průměrnou velikostí a distribucí velikostí nanočástic. Důvod může být v absenci interakce mezi oblakem plazmy a dopadajícím pulsem, který jí dává vznik, což je možné jen u delších pulsů [50].

Výběr vlnové délky má vliv jak na velikost nanočástic, tak i jejich distribuci a účinnost procesu ablace. Obecně lze říci, že kratší vlnové délky produkují menší nanočástice s menší distribucí velikosti. Pokud je vlnová délka záření blízká vrcholu povrchové plasmonové rezonance, je tento jev interpretován jako důsledek silné absorpce laserového záření nanočásticemi a terčíkem, což vede k další fragmentaci. Na druhé straně to způsobuje snížení rychlosti procesu ablace a jeho účinnost [61].

Frekvence pulsu je dalším parametrem, který má vliv na účinnost procesu ablace a velikost nanočástic. Její zvyšování při zachování konstantní energie pulsu zvyšuje průměrný výkon záření a účinnost ablace. Pokud je však frekvence příliš vysoká, dochází ke snížení produkce nanočástic, protože nanočástice již vytvořené stíní dopadajícím laserovým pulsem, které po sobě následují v krátkých časových intervalech. V literatuře je také uvedeno, že velikost nanočástic spolu s distribucí velikosti roste s rostoucí frekvencí [64]. Další zvyšování frekvence ale může vést ke generaci menších

nanočástic díky interakci laserových pulsů s nanočásticemi způsobující jejich fragmentaci [52]. Frekvence pulsu musí být tedy nastavena tak, aby účinnost ablace i velikost nanočástic byly optimální.

Dalším důležitým parametrem je poloha ohniska laserového svazku. Pokud je terčík umístěn ve vzdálenosti kratší než ohnisková vzdálenost čočky, je průměr svazku na povrchu terčíku větší než průměr svazku v ohniskové rovině a tím pádem klesá hustota energie na povrchu terčíku. Je-li terčík umístěn ve vzdálenosti větší než ohnisková vzdálenost, pak se ohnisko svazku nachází v prostoru kapaliny. Většina energie dopadajícího svazku je tedy absorbována v kapalině a na terčík dopadá záření s nízkou hustotou výkonu. Proto by měla být provedena správná fokusace svazku na povrch terčíku před započítím syntézy [60].

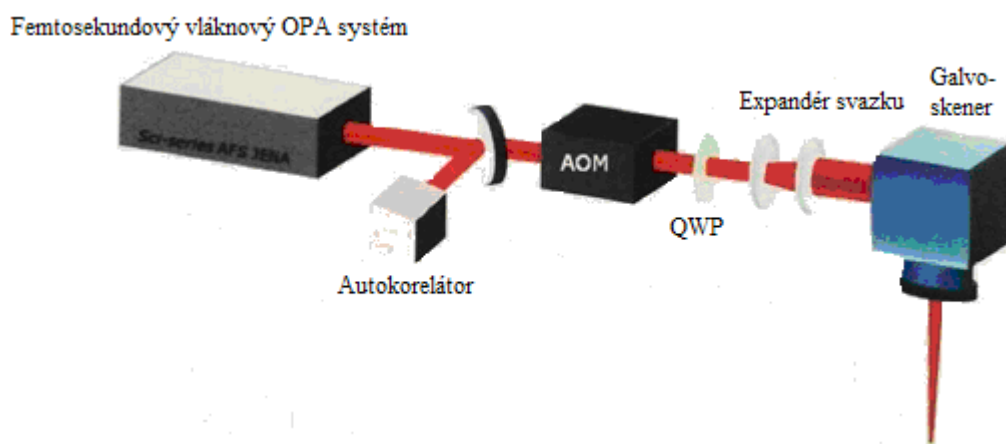
Samozřejmě také doba ablace ovlivňuje proces, avšak ne dramaticky. Např. Zamiri a kol. 2011 zjistili, že velikost nanočástic s rostoucí dobou ablace klesá [65]. Po určité době průběhu ablace je dosaženo stabilizovaného stavu. Až je vyprodukováno takové množství nanočástic, které stíní dopadajícímu záření, dochází ke značnému snížení výtěžku ablace a je udržována téměř konstantní koncentrace nanočástic [66].

K fyzikálním parametrům je třeba také přidat vlastnosti kapalného média. Jak již bylo uvedeno výše, polarita, chemické složení a fyzikální vlastnosti média mohou významně ovlivnit produkci nanočástic, jejich eventuální agregaci nebo stabilitu koloidu. Předchozí studie uvádí, že je možné získat lepší stabilitu koloidu použitím rozpouštědel s vysokou dielektrickou konstantou, které indukují na povrchu nanočástic elektrostatický náboj. Takovými rozpouštědly jsou např. voda, alkoholy nebo aceton [67]. Lze použít také solné roztoky, kde sůl ve vhodné koncentraci podporuje tvorbu nanočástic s malou distribucí velikosti. A konečně použití povrchově aktivních látek nebo stabilizátorů vede k tvorbě nanočástic s kulovitým tvarem a malými rozměry [68]. Typ média může také ovlivnit velikost vzniklých nanočástic. Bylo pozorováno, že velikost nanočástic získaných ve vodě se pohybuje v rozmezí 10 nm až 40 nm, zatímco nanočástice syntetizované v organickém rozpouštědle se vyznačují velikostmi od 5 nm do 15 nm. Důvodem mohou být tepelné vlastnosti vody odlišné od vlastností organických rozpouštědel nebo také silná interakce rozpouštědla s nanočásticemi, která zabraňuje růstu nanočástic [50].

3 Materiál a metody

3.1 Laser Active Fiber Systems GmbH

Laser používaný pro syntézu mono a bimetalických nanočástic je vláknový systém s ultrakrátkými pulsy (obr. 3.1), jehož aktivním prostředím je vlákno dopované ionty ytterbia. Tento laser vyzařuje na základní vlnové délce 1 030 nm, ale umožňuje i generaci druhé a třetí harmonické vlnové délky. Maximální průměrný výkon dosahuje hodnoty 50 W, maximální energie pulsu je pak 100 μ J. Délku pulsu lze měnit v rozmezí 650 fs až 20 ps a frekvenci v rozsahu 50 kHz až 10 MHz.



Obr. 3.1: Schéma laseru Active Fiber systems GmbH použitého pro syntézu nanočástic.

Výstupní laserový svazek prochází čtvrtvlnnou destičkou, která převádí lineární polarizovaný svazek na kruhově polarizovaný, což umožňuje homogenní absorpci záření v terčíku. Odtud je svazek směřován na elektromechanickou závěrku, která blokuje nežádoucí výstup záření. Pokud je otevřena, svazek prochází expandérem složeným ze dvou čoček, který svazek rozšíří před tím, než je dopraven do galvoskenovací hlavy (HurrySCAN II, ScanLab). Hlava je opatřena F -theta objektivem s ohniskovou vzdáleností 10 cm. Dále se skládá ze dvou zrcadel, která synchronně rotují a vychylují svazek tak, jak je naprogramováno pomocí speciálního softwaru. V našem případě byl svazek po celém povrchu terčíku skenován v soustředných kruzích rychlostí $300 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$. Maximální průměr kruhu byl 7 mm, jednotlivé kruhy byly od sebe vzdáleny o 0,1 mm. Skener a závěrka jsou připojeny k počítači, který umožňuje synchronizaci pohybu svazku a otevírání a zavírání závěrky. Pro syntézu nanočástic byla použita vlnová délka 1 030 nm, délka pulsu 650 fs, frekvence pulsu 100 kHz a průměrný výkon 7 W.

3.2 Průtoková cela

Ancona a kol. 2014 [9] provedli syntézu koloidních nanočástic mědi laserovou ablací měděného terčíku umístěného na dně nádoby ve statickém roztoku. Avšak tento přístup představoval různá omezení. Např. teplo produkované laserovými pulsy způsobovalo odpařování rozpouštědla a tak docházelo ke změně optické dráhy laserového svazku tím, jak se výška hladiny rozpouštědla nad terčíkem snižovala, čímž se změnilo množství absorbované laserové energie. Také přítomnost nanočástic generovaných a pohybujících se v prostoru mezi laserovým svazkem a terčíkem způsobovala zeslabení energie záření dopadajícího na terčík, což vedlo ke snížení výtěžku ablace. Syntetizované nanočástice mohou také absorbovat dopadající záření a tím dochází k nekontrolovatelným fragmentacím. Proto byla navržena metoda, která tyto parazitní jevy omezuje.

Míchání média, ve kterém syntéza probíhá, může vyvolat zlepšení [53], jelikož promíchávání koloidu vede k odstranění nanočástic z dráhy dopadajícího laserového záření. V nejjednodušším případě je míchání zajištěno magnetickým míchadlem umístěným v reakční nádobě izolované od vnějšího prostředí sklíčkem tak, aby bylo redukováno odpařování rozpouštědla. Ve srovnání se statickou metodou vykazuje tato metoda kvalitativní i kvantitativní výhody, lepší reprodukovatelnost i rychlost. Tsuji a kol. 2001 [69] však ukázali, že výhody výše uvedené metody se uplatňují pouze pro nízké koncentrace nanočástic, neboť brzy se objevují stejné jevy jako u statické metody, jelikož nanočástice neustále difundují a následně obsazují celou dráhu svazku v roztoku.

Způsob, jak skutečně překonat problémy spojené se statickou metodou, je vyvinout průtokovou celu, ve které roztok nezůstává po celou dobu průběhu ablace, ale je z cely odváděn pomocí peristaltické pumpy. Pro náš experiment byla z teflonu vyhotovena cylindrická průtoková cela utěsněná sklíčkem z oxidu křemičitého (Thorlabs) s antireflexní vrstvou zabraňující odrazům dopadajícího laserového záření. Cela byla připevněna k mobilnímu nosiči, který umožňoval položit celu jak ve směru podélném ke směru dopadajícího záření, tak ve směru kolmém k dopadajícímu záření. Přesné umístění cely zajišťovalo fokusaci laserového záření na terčík, což je nezbytné pro získání maximálního výtěžku procesu. Terčík byl umístěn na dno cely do vhodného nosiče s držákem, aby bylo zabráněno pohybu terčíku vlivem proudu kapaliny a gravitace, jelikož cela byla v průběhu syntézy umístěna ve svislé poloze. Roztok byl do cely přiveden pomocí peristaltické pumpy (Gilson Minipuls 3) pracující s různými

rychlostmi průtoku (obr. 3.2). Rychlost průtoku lze nastavit s přesností na dvě desetinná místa. K propojení cely a pumpy byly použity hadičky s různými průměry; tygonové® (průměr 1,52 mm) v hlavě pumpy, které byly napojeny na teflonové® (průměr 0,8 mm) hadičky pro vstup a výstup z cely. Vstup a výstup hadiček do a z cely byl navržen tak, aby byl zajištěný kolmý tok kapaliny s ohledem na dopadající záření. Teflon je chemicky inertní materiál, což umožňuje použití různých rozpouštědel a terčů z různých materiálů, aniž by se kontaminovala cela nebo roztok. Objem průtokové cely činil 2,3 mL. Medium, ve kterém probíhala syntéza, obsahovalo chitosan o koncentraci 1 g.L^{-1} v 0,1% vodném roztoku kyseliny octové.



Obr. 3.2: Peristaltická pumpa Gilson Minipuls 3 se vstupní a výstupní hadičkou, které ústí do nádoby s 0,1% vodným roztokem kyseliny octové s biopolymerem chitosanem o koncentraci 1 g.L^{-1} (vlevo). Průtoková cela propojena s peristaltickou pumpou (vpravo).

3.3 Syntéza mono a bimetalických nanočástic v přítomnosti chitosanu

Tato práce je zaměřena na přípravu monometalických Cu a Ag koloidních nanočástic a Cu/Ag bimetalických nanočástic pomocí laserové ablace probíhající v průtokové cele. Experimenty byly realizovány pomocí femtosekundového vláknového laseru vyzařujícího na vlnové délce 1 030 nm. Monometalické nanočástice byly syntetizovány z měděného a stříbrného terčů s čistotou 99,99 %, průměrem 1 cm a tloušťkou 1 mm (Good Fellow Ltd). Terčů byly vždy mechanicky a ultrazvukově předčištěny, aby nedocházelo k odrazovým jevům na povrchu vzorku a aby byly odstraněny všechny nečistoty a oxidy. Před aktivací laserového záření byla cela s terčem pomocí peristaltické pumpy naplněna 0,1% vodným roztokem kyseliny octové s biopolymerem chitosanem v jeho optimální koncentraci 1 g.L^{-1} . Chitosan byl použit jako činidlo zabraňující růstu nanočástic. Pro přípravu roztoku byl použit chitosan se střední molární hmotností a stupněm deacetylace 75 % až 85 %, kyselina

octová (ledová) ze Sigma Aldrich a ultra čistá voda (MilliQ, 18,2 MΩ). Po naplnění cely byl tok kapaliny zastaven a bylo provedeno zaostření laserové svazku na povrch terčíku. Po nastavení ohniska byly nastaveny také parametry laseru (viz kap. 3.1) a průtok na peristaltické pumpě a byla spuštěna syntéza nanočástic. V průběhu ablace byl koloidní roztok nanočástic přiváděn do speciální nádoby.

Cu/Ag bimetalické nanočástice byly syntetizovány pomocí dvoukrokového procesu laserové ablace. Terčíky stříbra nebo mědi byly alternativně vybrány jako první ablatovaný materiál. Po ablaci prvního kovu byl do cely vložen terčík druhého kovu, načez následovala ablace druhého kovu přímo do koloidního roztoku prvního kovu, tudíž kapalným médiem v druhém kroku byl koloidní roztok získaný v prvním kroku. Oba kovy byly použity jako první ablatovaný materiál proto, aby bylo možné posoudit veškeré fyzikálně-chemické rozdíly ve vlastnostech koloidů. Vzhledem k tomu, že byla v některých případech pozorována nežádoucí kontaminace koloidního roztoku druhým kovem, bylo nutné provádět čištění hadiček a cely tekoucím roztokem 2% kyseliny dusičné.

Syntéza mono a bimetalických nanočástic byla provedena v různých podmínkách proudění kapalného média pro zjištění vlivu rychlosti průtoku kapaliny na morfologii nanočástic a výtěžek ablace. Byly zkoumány dvě průtokové rychlosti $1,6 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ a $0,6 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Měření rychlosti proudění bylo provedeno ve směru procesu pro objem 10 mL. Syntetizované množství nanočástic bylo určeno vážením Cu a Ag terčíků před a po ablaci.

3.4 Charakteristika nanočástic

Mono a bimetalické nanočástice byly zkoumány a charakterizovány pomocí Transmisní Elektronové Mikroskopie (TEM), UV-VIS Spektroskopie a Fotoelektronové Spektroskopie (XPS) za účelem určení jejich morfologie, struktury a chemického složení.

3.4.1 Elektronová mikroskopie

Veškeré TEM snímky, uvedené v této disertační práci, byly pořízeny pomocí transmisního elektronového mikroskopu FEI Tecnai (obr. 3.3), pracujícího s urychlovacím napětím 120 kV. Mikroskop se skládá z tubusu s elektronovou optikou, vakuového systému, zdroje vysokého napětí a nezbytné elektroniky. Zdrojem elektronů je v našem případě krystal hexaboridu lanthanu (LaB_6), který emituje 10x více elektronů

než wolframové vlákno zahřáté na stejnou teplotu. Elektronová tryska je tvořena z krystalu katody, Wehneltova válce a anody. Díky vysokému kladnému potenciálu anody vzhledem ke katodě jsou elektrony z okolí katody urychlovány směrem k anodě, v níž je otvor, kterým elektronový svazek prochází na druhou stranu. Svazek je poté soustředěn pomocí Wehneltova válce s odlišným potenciálem do jednoho bodu, poté pokračuje systémem elektromagnetických čoček a vytváří obraz na fluorescenčním stínítku. Snímky jsou pořízeny CCD kamerou. Jedná se o přímý přenos obrazu na monitor počítače v digitální podobě a jeho následné uložení do paměti. Detektor vložený do dráhy elektronového svazku v oblasti pozorování zaznamenává množství primárních elektronů a jejich energii v závislosti na místě dopadu.

Pomocí elektronového mikroskopu bylo možné studovat morfologii syntetizovaných nanočástic (velikost, formu a strukturu). Bylo nutné, aby vzorky byly dostatečně tenké tak, aby některé elektrony skrz vzorek procházely. Vzorky byly připraveny nakápnutím 5 μL roztoku na Formavarem® pokrytou Cu mřížku (300 MESH). Analýzy distribuce velikosti nanočástic byly získány pomocí softwaru ImageJ.



Obr. 3.3: Transmisní elektronový mikroskop FEI Tecnai.

3.4.2 UV-VIS spektroskopie

Spektrofotometry jsou složeny ze zdroje zářivé energie, monochromátoru a děliče svazku, který rozděljuje vstupní svazek na dva svazky s přibližně stejnou intenzitou. Dále se skládají ze dvou fotodetektorů pro detekci signálů a z diferenciálního

zesilovače, který odečítá referenční signál ze vzorku. Podstatou UV-VIS spektrofotometrie je měření energie absorbované vzorkem při průchodu záření. Takto získaná absorpční spektra jsou graficky znázorněna jako závislost absorbance na vlnové délce. Absorpce elektromagnetického záření molekulou vede ke změně elektronového stavu dané látky (molekuly) - k elektronovým přechodům. Absorbance roztoku dané látky je přímo úměrná její koncentraci c' a tloušťce měřené vrstvy roztoku d . Tento vztah je označován jako Lambert - Beerův zákon a lze jej zapsat ve tvaru:

$$A = \varepsilon_{\lambda} \cdot c' \cdot d, \quad 3.1$$

kde A je absorbance, ε je molární absorpční koeficient, c' je látková koncentrace a d je délka kvivety.

Jak bylo uvedeno v úvodu kapitoly, mezi hlavní charakteristiky Ag a Cu koloidních roztoků patří absorpce UV-VIS spektra záření v důsledku jevu povrchové plasmonové rezonance, proto je možné vzorky podrobit této spektroskopické metodě. K získání UV-VIS spekter byl použit 2-svazkový spektrometr Shimadzu UV-1601 pracující v rozsahu vlnových délek 300 nm až 800 nm. Jako zdroj světla byla použita žárovka s wolframovým vláknem a deuteriová výbojka, aby byl pokrytý celý vyšetřovaný rozsah vlnových délek. Jako referenční vzorek byl použit roztok kyseliny octové (0,1% v/v). Vzorky byly měřeny v křemenných kvivetách s optickou dráhou 10 mm (Hellma). V závislosti na analyzovaném koloidu, druhu kovu a parametrech syntézy bylo někdy nutné vzorek zředit. Rozsah vlnových délek 300 nm až 800 nm byl vybrán z toho důvodu, že očekávané vrcholy povrchové plasmonové rezonance Cu a Ag nanočástic jsou přítomny kolem 590 nm a 410 nm.

Vrcholy povrchové plasmonové rezonance nám můžou dát několik prvotních informací o vzorku. Jakýkoli posun vrcholu povrchové plasmonové rezonance ve spektru vzorků ze stejného materiálu syntetizovaných za odlišných podmínek může být způsoben změnou velikosti nanočástic nebo v případě Cu také změnou oxidačního stavu [70]. Šířka vrcholu nám dává informaci o distribuci velikosti nanočástic. Kromě toho, v případě bimetalických nanočástic může chování těchto vrcholů poskytovat informace o struktuře nanokompozitních kovů. Pokud se jedná o strukturu jádro-obal, lze odvodit i tloušťku obalu [24, 37].

3.4.3 Rentgenová fotoelektronová spektroskopie

Rentgenová fotoelektronová spektroskopie (dále XPS, z anglického X-ray Photoelectron Spectroscopy) je metoda používaná pro chemickou analýzu vzorků.

Pomocí ní můžeme zjistit jaké prvky jsou přítomny na povrchu vzorku, jaké je jejich množství (relativně vůči ostatním prvkům ve vzorku) a chemický stav [71, 72]. Tato metoda je založena na fotoelektrickém jevu. Na zkoumaný vzorek dopadá rentgenové záření, díky kterému dochází k uvolnění elektronů z vnitřních hladin atomů. Tzv. fotoelektrony jsou následně emitovány a postupují z místa emise do různých směrů. Postup fotoelektronů vede k pružným i nepružným srážkám s atomy ve vzorku. Při nepružné srážce fotoelektron pokračuje v pohybu původním směrem, ale ztrácí část své energie. Při pružné srážce se jeho energie nemění, ale mění se jeho směr. Fotoelektrony opouštějící vzorek jsou detekovány v příslušném směru energiovým analyzátozem, který měří jejich intenzitu v závislosti na jejich kinetické energii. Vztah mezi kinetickou energií E_k emitovaného elektronu a jeho vazebnou energií E_b v pevné látce je dán rovnicí

$$E_k = h\nu - E_b - W, \quad 3.2$$

kde W je výstupní práce spektrometru použitého pro měření, h je Planckova konstanta a ν je frekvence elektromagnetického záření. Tato rovnice je základním vztahem pro vyhodnocení fotoelektronových spekter.

Takto získaná fotoelektronová spektra jsou graficky vyjádřena jako závislost intenzity na vazebné energii. Fotoelektrony z různých hladin atomů vyvolávají ve spektru příslušné spektrální čáry (píky), pomocí nichž je možné rozlišovat prvky obsažené ve vzorku. Hloubka průniku záření do vzorku je přibližně 10 nm, jedná se tedy o povrchovou analýzu. Signál přichází pouze z několika povrchových vrstev vzorku, přičemž příspěvek jednotlivých vrstev k celkovému signálu klesá s jejich hloubkou [73]. Zařízení pracuje v oblasti ultra vysokého vakua z důvodu udržení čistoty povrchů analyzovaných vzorků po dobu měření. Metoda je nedestruktivní a zkoumaný vzorek lze použít pro další analýzu, aniž by bylo změněno jeho složení nebo struktura.

XPS charakterizace vzorků byla provedena pomocí spektrometru Thermo Fisher Scientific Theta Probe s monochromatizovaným $AlK\alpha$ zdrojem o průměru svazku 400 μm a hemisférickým analyzátozem. XP spektra byla zpracována pomocí softwaru Thermo Advantage© (v. 5.937, Thermo Fisher Scientific).

4 Výsledky a diskuse

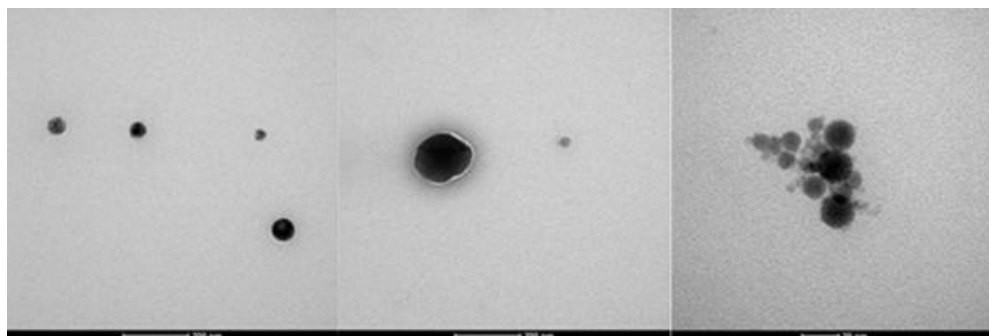
V této práci byly laserovou ablací Cu a Ag terčíku umístěného v průtokové cele naplněné 0,1% vodným roztokem kyseliny octové obsahující chitosan o koncentraci 1 g.L^{-1} syntetizovány monometalické Cu a Ag a bimetalické Cu/Ag nanočástice.

Nanočástice byly syntetizovány v průtokové cele pracující na dvou rozdílných průtokových rychlostech $0,6 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ a $1,6 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ s cílem zjistit vliv tohoto parametru na účinnost ablace. Získané koloidní roztoky byly charakterizovány pomocí TEM, UV-VIS spektroskopie a XPS. Studium monometalických nanočástic bylo provedeno za účelem pochopení chování jednotlivých koloidů (např. stabilita v čase) a určení výtěžku procesu. Cílem bylo zjistit nejlepší podmínky pro syntézu bimetalických nanočástic.

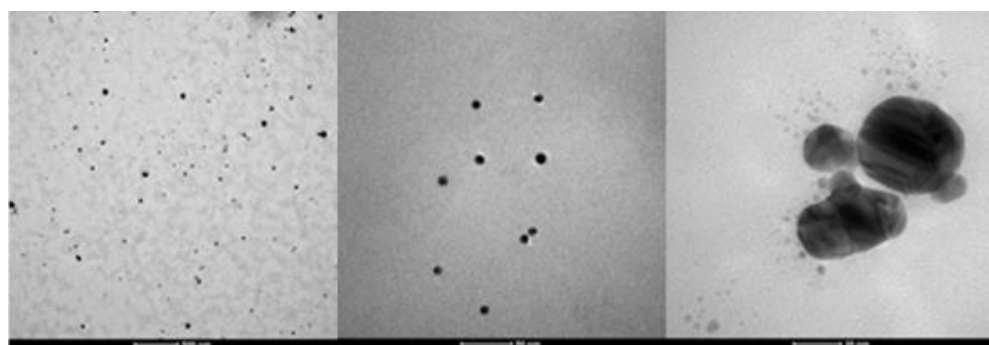
4.1 Syntéza monometalických nanočástic

Vážením terčků před a po syntéze v průtokové cele pracující na průtokové rychlosti $1,6 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ byl zjištěn průměrný výtěžek ablace. Ablace obou kovů probíhala po dobu 12 minut a bylo vyprodukováno 20 mL koloidního roztoku. Výtěžek syntézy Cu nanočástic je přibližně $0,09 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$, což odpovídá $0,15 \text{ mg}\cdot\text{min}^{-1}$ ($9 \text{ mg}\cdot\text{hod}^{-1}$). Tato hodnota pro dané podmínky syntézy je podstatně nižší než pro Ag nanočástice, kde byl zaznamenán dvojnásobný výtěžek $0,18 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ ($0,3 \text{ mg}\cdot\text{min}^{-1}$). Lze předpokládat, že tyto dva kovy mají různou odpověď na proces ablace a v důsledku toho jsou účinnosti různé. V literatuře byly prezentovány výtěžky syntézy Cu nanočástic ve statických podmínkách, jejichž hodnoty se shodovaly s naší hodnotou $9 \text{ g}\cdot\text{hod}^{-1}$ [9]. Avšak publikace udávají hodnoty výtěžku syntézy Ag nanočástic ve statických podmínkách výrazně nižší $4\cdot 10^{-4} \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$. Je ale třeba poznamenat, že syntéza probíhala za použití laseru s jinými pracovními parametry [48].

Koloidní roztoky monometalických Cu a Ag nanočástic byly podrobeny TEM analýze. Příslušné fotografie jsou ukázány na obr. 4.1 a obr. 4.2. Monometalické Cu a Ag nanočástice mají sférický tvar a jsou polydisperzní. Polydisperzita může být přičtena vysoké průtokové rychlosti. TEM analýza také prokázala, že Cu nanočástice tvoří aglomeráty, zatímco nanočástice Ag jsou dobře rozptýlené a neshlukují se. Na TEM fotografiích pořízených s velkým zvětšením bylo možné pozorovat nanočástice obalené slupkou z chitosanu, což potvrzuje jejich vzájemnou afinitu.



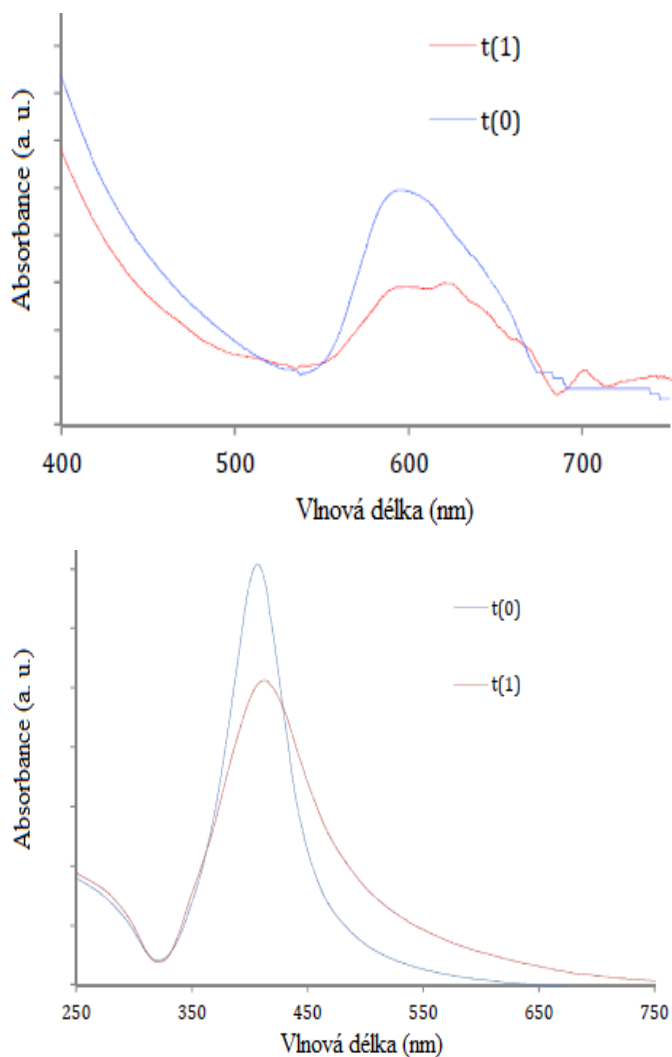
Obr. 4.1: TEM fotografie Cu koloidních nanočástic syntetizovaných v průtokové cele pracující na rychlosti $1,6 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ získaných s různým zvětšením, bílé škály zleva doprava 200 nm, 200 nm a 20 nm.



Obr. 4.2: TEM fotografie Ag koloidních nanočástic syntetizovaných v průtokové cele pracující na rychlosti $1,6 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ získaných s různým zvětšením, bílé škály zleva doprava 500 nm, 50 nm a 20 nm.

Na obr. 4.3 jsou uvedena UV-VIS absorpční spektra Cu a Ag koloidních nanočástic získaných bezprostředně po syntéze (čas $t(0)$) a po uplynutí jednoho měsíce od syntézy (čas $t(1)$). Pro Cu nanočástice očekáváme vrchol povrchové plasmonové rezonance kolem hodnoty 590 nm, zatímco pro Ag se tento vrchol objevuje kolem 410 nm. Ze spekter je zřejmé, že Cu koloid je nestabilní. Absorpční pík se sice nachází v očekávaném rozmezí 590 nm, ale je nepravidelný, velmi široký a nepříliš intenzivní. Po čase ještě dochází k výraznému zeslabení intenzity píku a ztrátě tvaru signálu. Spektrum příslušející Ag koloidu ukazuje, že Ag nanočástice mají vysokou stabilitu v čase, tvar i poloha píku jsou v průběhu jednoho měsíce zachovány. Ve skutečnosti však došlo k posunu maxima píku ($412 \text{ nm} \pm 2 \text{ nm}$ pro $t(0)$ a $418 \text{ nm} \pm 2 \text{ nm}$ pro $t(1)$). Intenzita píku $t(1)$ je nižší a dochází k rozšíření píku v polovině maxima (FWHM), což může být způsobeno koalescencí nanočástic, ke které došlo mezi oběma měřeními. Koalescence vede k polydisperzitě nanočástic přítomných ve vzorku a tím i k rozšíření píku v polovině maxima. Důsledkem toho je snížení intenzity píku, kdy plocha pod křivkou zůstává konstantní. Na obr. 4.3 je také naznačeno pokračování absorpčního spektra pro vlnové délky kratší než 300 nm. Zvyšující se absorbance v této oblasti vzniká díky širokopásmové absorpci vztahující se k mezipásmovým elektronovým

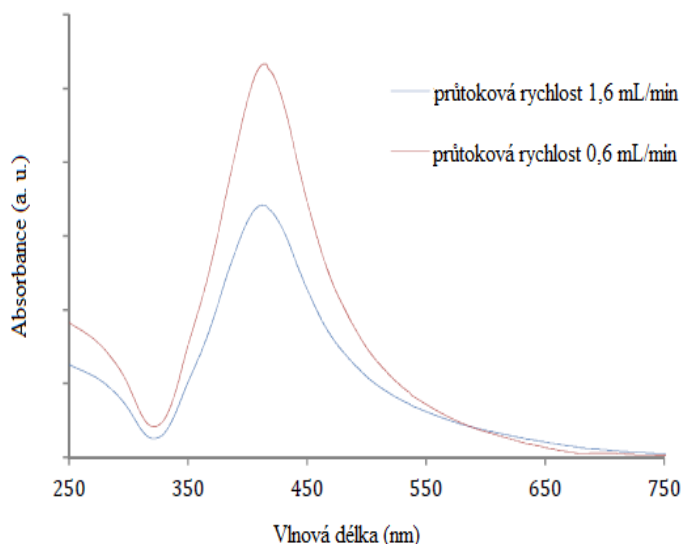
přechodům v Ag nanočásticích [18]. Rozdíl intenzity píků pro Cu a Ag nanočástice může být dán rozdíly ve výtěžku, které činily 18 mg.hod^{-1} pro Ag a 9 mg.hod^{-1} pro Cu.



Obr. 4.3: UV-VIS absorpční spektra pro Cu (nahore) a Ag (dole) koloidní nanočástice získané bezprostředně po syntéze $t(0)$ a 1 měsíc po syntéze $t(1)$ probíhající v průtokové cele pracující na průtokové rychlosti $1,6 \text{ mL.min}^{-1}$.

Pro pochopení vlivu rychlosti průtoku na výtěžek procesu byl koloidní roztok Ag nanočástic syntetizován i s nižší průtokovou rychlostí $0,6 \text{ mL.min}^{-1}$. Aby bylo vyprodukováno 20 mL roztoku, trvala ablace 34 minut, jelikož nižší průtoková rychlost vyžaduje více času k produkci stejného množství koloidu. Delší doba ablace zapříčinila ablaci většího množství hmoty, což vedlo ke zvýšení koncentrace nanočástic asi o 105 % ($0,18 \text{ mg.mL}^{-1}$ pro rychlejší průtok a $0,37 \text{ mg.mL}^{-1}$ pro pomalý). Analýza experimentálních dat z časového hlediska prokázala, že výtěžky ablace jsou $0,22 \text{ mg.min}^{-1}$ ($13,2 \text{ mg.hod}^{-1}$) pro pomalejší a $0,3 \text{ mg.min}^{-1}$ (18 mg.hod^{-1}) pro rychlejší průtok. Je zřejmé, že vždy musíme zvážit, zda je cílem větší rychlost procesu nebo výsledná koncentrace nanočástic. Na obr. 4.4 jsou srovnána absorpční spektra Ag

nanočástic syntetizovaných s rychlostmi průtoku $1,6 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ a $0,6 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Absorpční spektra pro oba případy jsou dobře definována a jejich píky se objevují kolem 410 nm a nejsou vzájemně posunuty. To značí dobrou reprodukovatelnost procesu, i když syntéza obou koloidů probíhala za různých podmínek po různou dobu ablace. Můžeme pozorovat různou intenzitu píků, což odpovídá různým koncentracím těchto roztoků.



Obr. 4.4: Absorpční spektra Ag nanočástic syntetizovaných v průtokové cele pracující na rychlostech průtoku $1,6 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ a $0,6 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

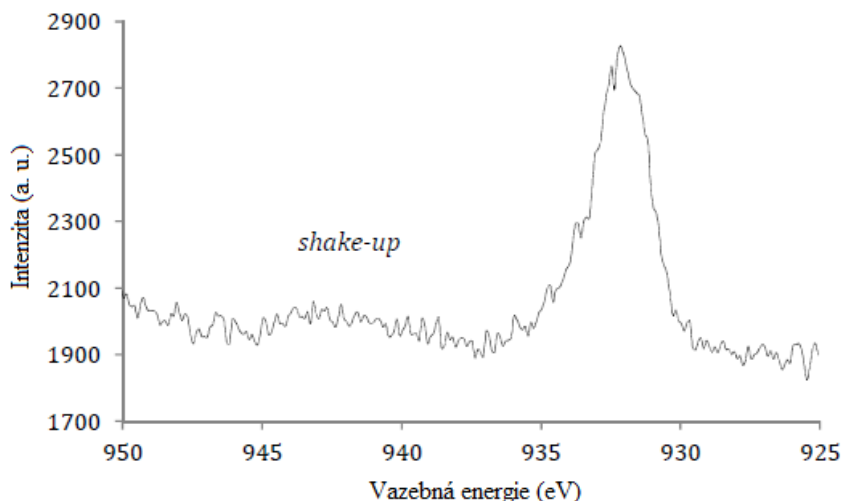
Charakteristika nanočástic pokračovala povrchovou XPS analýzou. V tab. 4.1 jsou shromážděny získané výsledky pro Cu nanočástice. Prvky jako uhlík a kyslík mají původ v přítomnosti chitosanu nebo mohou příslušet povrchovým nečistotám, zatímco dusík je nezaměnitelným důkazem přítomnosti chitosanu. Zjištěné alkalické kovy lze přiřadit kontaminujícím látkám v polymerní matici.

Prvek	% Media	Standardní odchylka
Cu	0,6	0,2
C	66,3	0,5
O	29,2	0,5
Na	<0,5	-
Ca	<0,5	-
N	3,9	1,0

Tabulka 4.1: Procentuální zastoupení prvků, které se nacházejí na povrchu vzorku Cu-CS nanočástic s příslušnými standardními odchylkami.

V XPS spektru na obr. 4.5 je pozorován pík v oblasti 932 nm, který je typický pro oxidační stav mědi Cu(I) nebo Cu(0). Tyto dva stavy nelze od sebe odlišit díky nízkému spektrálnímu rozlišení jejich fotoelektronových signálů. Pík kolem 934 nm a

jemu příslušející oblast tzv. shake-up, která se nachází v rozmezí vazebných energií od 938 eV až 947 eV odráží slabý výskyt stavu Cu(II). Skutečnost, že shake-up band není příliš intenzivní je zapříčiněna stabilizací Cu nanočástic působením chitosanu, který zpomaluje oxidaci.



Obr. 4.5: XPS spektrum Cu nanočástic s vysokým rozlišením pro oblast Cu2p.

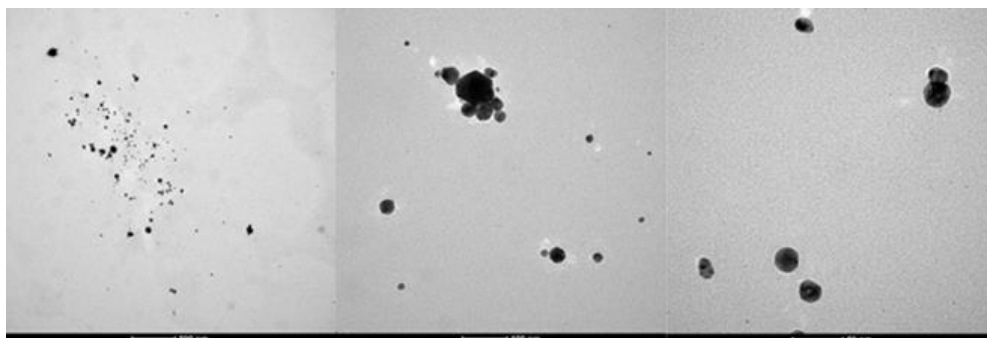
4.2 Syntéza bimetalických nanočástic

Laserem generované koloidy na bázi mědi a stříbra AgCu nebo CuAg, kde poloha prvku v označení určuje pořadí ablace, byly syntetizovány v průtokové cele pracující na dvou rozdílných průtokových rychlostech $0,6 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ a $1,6 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ s cílem zjistit vliv tohoto parametru na účinnost ablace. Průměrné hmotnosti ablatovaného množství obou kovů během procesu jsou uvedeny v tab. 4.2. Z tabulky je patrné, že účinnost ablace je vyšší pro stříbro bez ohledu na pořadí, v jakém byl terčík ablatován. Navíc při nižší průtokové rychlosti bylo zaznamenáno výrazné snížení množství ablatovaného kovu v druhém kroku. Toto pozorování lze vysvětlit tak, že docházelo k jevu stínění, kdy první koloidní roztok částečně absorbuje a/nebo rozptyluje dopadající záření v druhém kroku. Při nižších průtokových rychlostech se nanokoloidy připravené v prvním kroku zdají více koncentrované, pravděpodobně z důvodu delšího času stráveného v cele. Tato skutečnost pak v druhém kroku ablace způsobuje větší stínění laserového svazku a tím výrazně redukuje účinnost ablace druhého terčíku. Naopak vyšší průtoková rychlost napomáhá minimalizovat efekt stínění během ablace v druhém kroku. Z tohoto důvodu byly charakterizovány jen koloidy získané při průtokové rychlosti $1.6 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

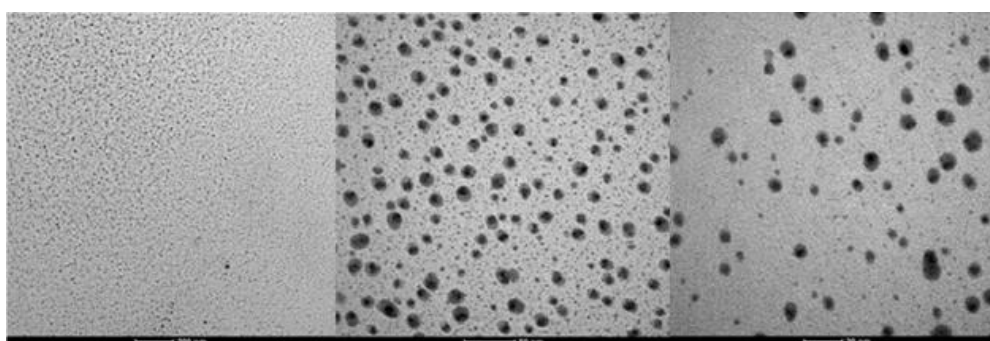
Rychlost průtoku	1.6 mL.min ⁻¹		0.6 mL.min ⁻¹	
Δm (mg)	Ag	Cu	Ag	Cu
1. ablatovaný kov	3.3 ± 0.5	2.2 ± 0.5	7.3 ± 0.5	4.4 ± 0.5
2. ablatovaný kov	3.5 ± 0.5	2.9 ± 0.5	3.7 ± 0.5	3.7 ± 0.5

Tabulka 4.2: Průměrná hmotnost ablatovaného množství Ag a Cu při různých průtokových rychlostech.

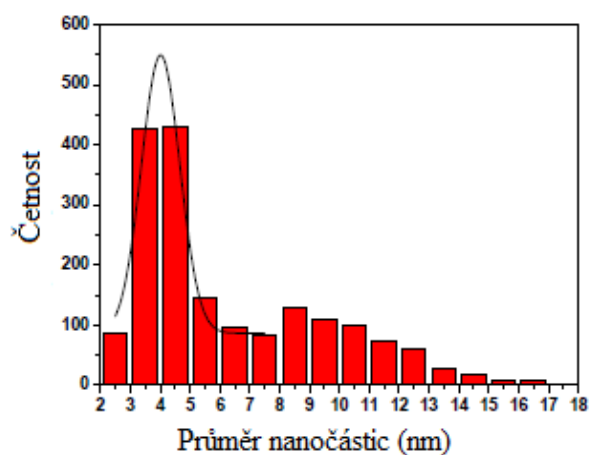
TEM analýza odhalila, že bimetalické struktury se vyznačují menší průměrnou velikostí ve srovnání s monometalickými. Menší nanočástice mohou vznikat vlivem fragmentace nanočástic syntetizovaných v prvním kroku, způsobené laserovým zářením při ablaci terčiku v druhém kroku syntézy. Porovnáním obou typů nanočástic bylo zjištěno, že jejich struktura se navzájem liší. AgCu nanočástice jsou výrazně polydisperzní a dochází ke koalescenci menších nanočástic kolem nanočástic větších rozměrů (obr. 4.6). Na rozdíl od CuAg nanočástic nejsou AgCu nanočástice plně sférické a je obtížné spekulovat o struktuře nanočástic. Populace generovaných bimetalických CuAg nanočástic je značná (obr. 4.7) a distribuce velikostí nanočástic identifikuje přítomnost dvou dimenzionálních oblastí v hybridním systému. Obr. 4.8 ukazuje takové rozdělení velikostí interpretované pomocí dvou Gaussovských rozdělení. Nejvíce zastoupená populace připadá nanočásticím s průměrnou velikostí ($4,0 \pm 0,6$) nm. Druhá nejčastější populace je reprezentována nanočásticemi s průměrem (9 ± 3) nm. Je pravděpodobné, že pořadí ablace ovlivňuje konečnou morfologii nanočásticových struktur. V některých případech, příslušejících zejména CuAg nanočásticím je patrný kontrast mezi tmavou vnitřní částí a světlou vnější částí (obr. 4.9), přičemž tmavá vnitřní část přísluší Ag, jelikož má větší hustotu a je více ušlechtilý. Tento rozlišitelný kontrast může signalizovat buď krystalický stav nanofáze (vztažený k různé orientaci krystalitů), nebo oddělení nanodomén mědi a stříbra, naznačující hypotézu o vytvoření asymetrické struktury jádro-obal. Druhou hypotézu nelze výlučně připisovat jevu probíhajícímu během syntézy, jelikož může také dojít k procesu „galvanické výměny“, která byla pozorována u multimetalických nanočástic již v minulosti. Galvanická výměna byla publikována např. Giorgettim a kol. 2012 [74] a může k ní dojít během přípravy vzorků i při jejich následné manipulaci či skladování.



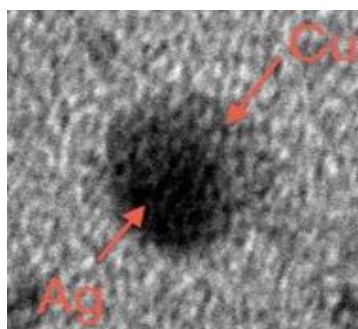
Obr. 4.6: TEM fotografie AgCu koloidních nanočástic syntetizovaných v průtokové cele pracující na rychlosti $1,6 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ získaných s různým zvětšením, bílé škály zleva doprava 500 nm, 100 nm a 50 nm.



Obr. 4.7: TEM fotografie CuAg koloidních nanočástic syntetizovaných v průtokové cele pracující na rychlosti $1,6 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ získaných s různým zvětšením, bílé škály zleva doprava 200 nm, 50 nm a 20 nm.



Obr. 4.8: Distribuce velikostí CuAg nanočástic syntetizovaných v průtokové cele pracující na rychlosti $1,6 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$.



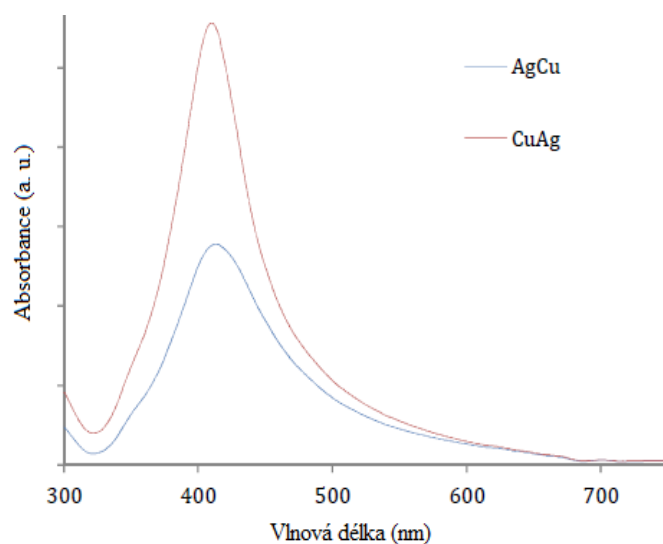
Obr. 4.9: TEM fotografie CuAg nanočástice syntetizované v průtokové cele pracující na rychlosti $1,6 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

Na obr. 4.10 jsou zobrazeny UV-VIS spektra pro nanokompozity CuAg a AgCu. Je nutné poznamenat, že všechny koloidní roztoky obsahující stříbro vykazují pík povrchové plasmonové rezonance typický pro Ag (kolem 410 nm [74]), zatímco Cu nanokompozity vyvolávají málo intenzivní pík. V našich spektrech se objevují pouze píky typické pro povrchovou plasmonovou rezonanci Ag nanočástic ((415 ± 2) nm pro CuAg a (419 ± 2) nm pro AgCu), zatímco pík, který by dokládal přítomnost Cu chybí. Oba píky se rovněž vyznačují rozdílnou maximální intenzitou, jakož i odlišnou šířkou v polovině maxima. Na obr. 4.11 jsou ukázána obě absorpční spektra normalizovaná na maximum pro zvýraznění rozdílu šířky spekter v polovině maxima. Ze spekter lze usuzovat, že bimetalické nanočástice AgCu jsou větší a více polydisperzní než CuAg nanočástice reprezentované užším a více intenzivním píkem. Převaha absorpčního pásu typického pro Ag nanofázi vzniká pravděpodobně díky částečné oxidaci méně ušlechtilé složky bimetalického systému, v našem případě mědi. Oxidovaný stav mědi např. CuO totiž nevykazuje stejný pík povrchové plasmonové rezonance jako Cu(0), (kolem 590 nm), a tak nejsme schopni příslušný absorpční pás pomocí UV-VIS detekovat. Tuto skutečnost potvrzuje také XP spektrum povrchu nanokompozitu CuAg, které je ukázáno na obr. 4.12 a ze kterého je zřejmá přítomnost dvou fotoelektronových píků souvisejících s různými chemickými stavy a tedy i různými oxidačními stavy mědi:

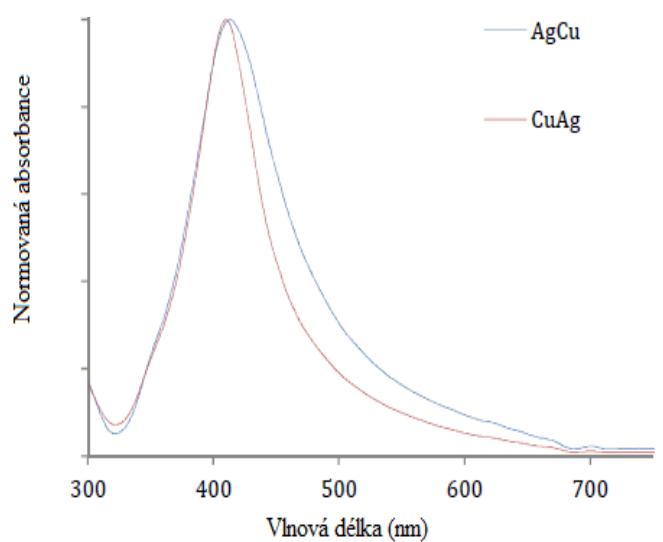
I. CuO - pík kolem $(934,3 \pm 0,2)$ eV [75] a s ním související oblast tzv. shake-up, která se nachází v rozmezí vazebných energií od 938 eV až 947 eV.

II. Měď v oxidačním stavu Cu(0) nebo Cu(I) - pík kolem $(932,7 \pm 0,2)$ eV [75], tyto dva stavy nelze od sebe odlišit díky nízkému spektrálnímu rozlišení jejich fotoelektronových signálů.

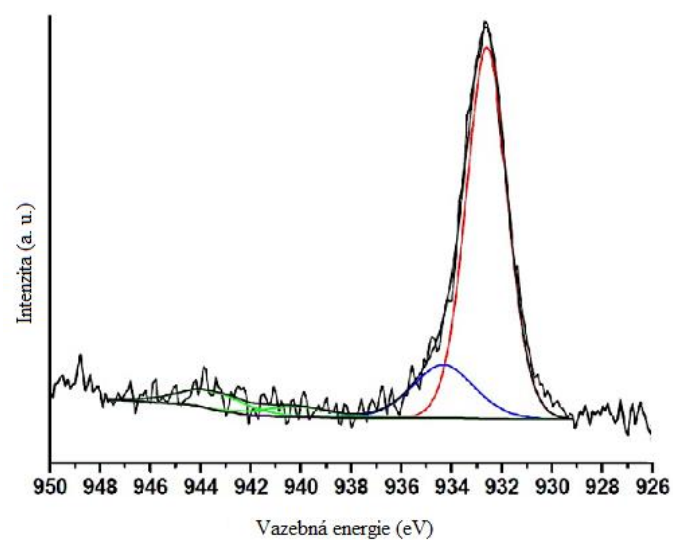
U CuAg nanostruktury nebylo možné získat fotoelektronové spektrum pro Ag kvůli jeho nízké kvantitě na povrchu nanostruktury. Tento experimentální důkaz lze odůvodnit hypotézou, která byla zmíněna již při diskuzi k obrázkům získaných z TEM. Hypotéza tedy tvrdí, že bimetalické nanočástice mohou mít strukturu jádro-obal s Ag fází ve vnitřní části chráněnou/pokrytou obalem z chitosanu nebo v některých případech slupkou tvořenou Cu fází. Kvantitativní prvková analýza povrchu vzorku CuAg je uvedena v tab. 4.3. Na povrchu vzorků byly nalezeny prvky jako Cu, Ag, C, O a N, spolu se stopami prvků Na a Ca. Prvky C, O a N mají původ v použití chitosanu jako stabilizátoru. Detekce prvků Ca a Na indikuje přítomnost kontaminujících látek v polymerní matici.



Obr. 4.10: Absorpční spektra CuAg a AgCu bimetalických koloidních nanočástic syntetizovaných v průtokové cele pracující na rychlosti průtoku $1,6 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$.



Obr. 4.11: Absorpční spektra CuAg a AgCu bimetalických koloidních nanočástic syntetizovaných v průtokové cele pracující na rychlostech průtoku $1,6 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ normovaná na maximum.



Obr. 4.12: XPS spektrum CuAg nanočástic s vysokým rozlišením pro oblast Cu2p.

Prvek	% Media	Standardní odchylka
Cu	1,2	0,3
Ag	<0,2	-
C	63,9	1,0
O	30,4	0,5
Na	<0,5	-
Ca	<0,5	-
N	4,5	0,5

Tabulka 4.3: Procentuální zastoupení prvků, které se nacházejí na povrchu vzorku CuAg nanočástic s příslušnými standardními odchylkami.

Závěr

V této práci byly připraveny hybridní monometalické nanostruktury měď-chitosan, stříbro-chitosan a hybridní bimetalické nanostruktury Cu/Ag-chitosan. Cílem práce bylo syntetizovat materiál, který spojuje antibakteriální a antimykotické vlastnosti mědi, stříbra a chitosanu a využívá jejich synergické a komplementární působení. Nanočástice byly připraveny laserovou ablací probíhající v kapalném mediu v průtokové cele pracující na dvou různých průtokových rychlostech ($1,6 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ a $0,6 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) s cílem zjistit vliv tohoto parametru na účinnost ablace. Mono a bimetalické nanočástice byly charakterizovány metodami jako TEM, UV-VIS spektroskopie a XPS za účelem zjištění jejich morfologie, struktury a chemického složení.

Porovnáním množství ablatovaného materiálu bylo zjištěno, že účinnost ablace je vyšší pro stříbro. Koloidní roztoky Ag nanočástic jsou navíc monodisperzní, stabilní v čase a neshlukují se ve srovnání s Cu koloidními roztoky. Průtoková rychlost měla vliv na koncentraci mononanočástic. Syntéza nanočástic probíhající v průtokové cele pracující na pomalé rychlosti $0,6 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ přinesla více koncentrovaný roztok nanočástic. Nicméně použití nižší průtokové rychlosti při syntéze bimetalických nanočástic vedlo k výraznému snížení množství ablatovaného kovu v druhém kroku. Tato skutečnost byla způsobena jevem stínění, kdy první koncentrovaný koloidní roztok částečně absorbuje a/nebo rozptyluje dopadající záření v druhém kroku a tím výrazně redukuje účinnost ablace druhého terčíku. Naopak vyšší průtoková rychlost napomáhá minimalizovat efekt stínění během ablace v druhém kroku a je tedy optimální.

TEM analýza odhalila menší velikosti bimetalických nanostruktur ve srovnání s monometalickými díky fragmentaci, ke které docházelo při ablací terčíku v druhém kroku syntézy. Laserové záření procházející koloidním roztokem a dopadající na terčík je absorbováno nanočásticemi vytvořenými v prvním kroku, které se tak rozpadají. Srovnáním obou typů bimetalických nanočástic bylo zjištěno, že jejich struktura se navzájem liší a je tedy pravděpodobné, že pořadí ablace ovlivňuje konečnou morfologii nanočásticových struktur. AgCu nanočástice nejsou sférické a je obtížné spekulovat o struktuře nanočástic. Vytvořené bimetalické nanočástice CuAg mohou mít strukturu jádro-obal s Ag fází ve vnitřní části chráněnou/pokrytou obalem z chitosanu a obalem tvořeným Cu fází. K vytvoření této struktury nedochází výlučně během syntézy, jelikož může také dojít k procesu „galvanické výměny“ i při následné manipulaci či skladování

nanočástic. Díky antibakteriálním vlastnostem mědi a stříbra a díky přítomnosti bakteriostatického chitosanu představují nanočástice produkované v této práci více-fázový materiál pro potenciální výrobu bakteriostatických povlaků, obalů a vrstev.

Summary

This work is focused on the laser ablation synthesis of hybrid monometallic nanostructures copper-chitosan, silver-chitosan and hybrid bimetallic nanostructures Cu/Ag-chitosan. The aim of this work was to synthesized material that combines antimicrobial and antimycotic properties exerted by chitosan and both metals and that exploits their synergic and complementary activities. Nanoparticles have been successfully synthesized by a two-step laser ablation process, carried out in aqueous medium, and using a flow-cell system operating at two different flow rates of $0.6 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ and $1.6 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, in order to ascertain the influence of such parameter on the laser ablation efficiency. As-prepared nanomaterials were morphologically and spectroscopically characterized by Transmission Electron Microscopy, UV-VIS and X-ray Photoelectron spectroscopies to evaluate their morphology, structure and chemical composition.

Silver ablation efficiency was found to be higher than copper one, as assessed by comparing values of ablated material. Moreover, Ag nanocolloids are mono dispersive, stable in time and do not agglomerate in comparison with Cu nanocolloids. The flow rate has its impact on the concentration of final monometallic nanoparticles. At lower flow rate $0,6 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, nanocolloids produced in the first step seem to be more concentrated, probably because of the longer residency time in the cell. Nevertheless, a significant decrease of the ablated mass was generally observed during the second step, when operating at low flow rate. This result can be tentatively explained by the shielding effect of the first concentrated colloidal solution, which partially absorbs and/or scatters the incident laser radiation in the second step. Such issue causes the laser beam to be more easily shielded thus significantly reducing the ablation efficiency of the second target. In contrast, operating at higher flow rate helps to minimize such shielding effect during the second ablation step which means that it is considered as optimal flow rate.

TEM analysis revealed that bimetallic systems present nanoparticles with smaller average size, as compared to their monometallic counterparts due to fragmentation that takes place during target ablation in the second step of synthesis. Laser radiation going through the colloidal solution and reaching the target is absorbed by nanoparticles produced in first step that are subsequently fragmented. Moreover, two different structures of bimetallic nanoparticles were found out therefore it seems that the

ablation order probably has some effects on the final material morphology. AgCu nanoparticles are non-spherical and it is hard to speculate about their structure. Bimetallic CuAg nanoparticles can have core-shell structure with Ag in the inner part shielded/covered by the chitosan shell and the shell from Cu phase. Formation of this structure cannot be exclusively attributed to phenomena occurring during the synthesis time, since “galvanic replacement” processes (which are well known in case of multi-metallic nanomaterials) might occur during subsequent nanoparticles manipulation or storage as well. Thanks to the presence of bacteriostatic chitosan and to the intrinsic antibacterial properties of copper and silver, the nanoparticles prepared in this study represent a promising multi-phase material for the design of innovative bacteriostatic films, packages or coatings.

Seznam použité literatury

- [1] Kelly, K. L., Coronado, E., Zhao, L. L., Schatz, G. C. (2003). The optical properties of metal nanoparticles: The influence of size, shape, and dielectric environment. *J. Phys. Chem. B* 107, 668-677.
- [2] El-Brolosy, T. A., Abdallah, T., Mohamed, M. B., Abdallah, S., Easawi, K., Negm, S., Talaat, H. (2008). Shape and size dependence of the surface plasmon resonance of gold nanoparticles studied by Photoacoustic technique. *The European Physical Journal Special Topics* 153, 361-364.
- [3] Ghosh, S. K., Pal, T. (2007). Interparticle coupling effect on the surface plasmon resonance of gold nanoparticles: From theory to applications. *Chem. Rev.* 107, 4797-4862.
- [4] Cho, K. H., Park, J. E., Osaka, T., Park, S. G. (2005). The study of antimicrobial activity and preservative effects of nanosilver ingredient. *Electrochimica Acta* 51, 956-960.
- [5] Abreu, A. S., Oliveira, M., de Sá, A., Rodrigues, R. M., Cerqueira, M. A., Vicente, A. A., Machado, A. V. (2015). Antimicrobial nanostructured starch based films for packaging. *Carbohydrate Polymers* 129, 127-134.
- [6] Kruk, T., Szczepanowicz, K., Stefanska, J., Socha, R. P., Warszynski, P. (2015). Synthesis and antimicrobial activity of monodisperse copper nanoparticles. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 128, 17-22.
- [7] Borkow, G., Gabbay, J. (2004). Putting copper into action: copper-impregnated products with potent biocidal activities. *Faseb Journal*. 18, 1728-1730.
- [8] Ibrahim, N. A., Abo-Shosha, M. H., Gaffar, M. A., Elshafei, A. M., Abdel-Fatah, O. M. (2004). Antibacterial properties of ester-cross-linked cellulose-containing fabrics post-treated with metal salts. *Polym. Plast Technol. Eng.* 45, 719-727.
- [9] Ancona, A., Sportelli, M. C., Trapani, A., Picca, R. A., Palazzo, C., Bonerba, E., Mezzapesa, F. P., Trapani, G., Cioffi, N. (2014). Synthesis and characterization of hybrid copper-chitosan nano-antimicrobials by femtosecond laser-ablation in liquids. *Materials Letters* 136, 397-400.
- [10] Pal, S., Tak, Y. K., Song, J. M. (2007). Does the antibacterial activity of silver nanoparticles depend on the shape of the nanoparticle? A study of the Gram-negative bacterium *Escherichia coli*. *Applied and Environmental Microbiology* 73, 1712-1720.

- [11] Sondi, I., Salopek-Sondi, B. J. (2004). Silver nanoparticles as antimicrobial agent: a case study on *E. coli* as a model for Gram-negative bacteria. *Colloid Interface Sci.* 275, 177-182.
- [12] Jeong, S., Woo, K., Kim, D., Lim, S., Kim, J. S., Shin, H., Xia, Y., Moon, J. (2008). Controlling the thickness of the surface oxide layer on Cu nanoparticles for the fabrication of conductive structures by ink-jet printing. *Adv. Funct. Mater.* 18, 679-686.
- [13] Vavříková, E., Vinšová, J. (2009). Chitosan a jeho farmaceutické aplikace. *Chemické listy* 103, 56-65.
- [14] Kong, M., Chen, X. G., Xing, K., Park, H. J. (2010). Antimicrobial properties of chitosan and mode of action: A state of the art review. *International Journal of Food Microbiology* 144, 51-63.
- [15] de Alvarenga, E. S. (2011). *Characterization and properties of chitosan*. M. Elnashar (Ed.), *Biotechnology of Biopolymers*, InTech, Rijeka. ISBN 978-953-307-179-4.
- [16] Tokura, S., Ueno, K., Miyazaki, S., Nishi, N. (1997). Molecular weight dependent antimicrobial activity by chitosan. *Macromol Symp* 120, 1-9.
- [17] Giri, T. K., Thakur, A., Alexander, A., Ajazuddin, Badwaik, H., Tripathi, D. K. (2012). Modified chitosan hydrogels as drug delivery and tissue engineering systems: Present status and applications. *Acta Pharmaceutica Sinica B* 2, 439-449.
- [18] Zamiri, R., Azmi, B. Z., Naseri, M. G., Ahangar, H. A., Darroudi, M., Nazarpour, F. K. (2011). Laser based fabrication of chitosan mediated silver nanoparticles. *Applied Physics A* 105, 255-259.
- [19] Wang, X., Du, Y., Fan, L., Liu, H., Hu, Y. (2005). Chitosan-metal complexes as antimicrobial agent: Synthesis, characterization and structure-activity study. *Polymer Bulletin* 55, 105-113.
- [20] Takahashi, T., Imai, M., Suzuki, I., Sawai, J. (2008). Growth inhibitory effect on bacteria of chitosan membranes regulated with deacetylation degree. *Biochemical Engineering Journal* 40, 485-491.
- [21] Rabea, E. I., Badawy, M. E., Stevens, C. V., Smagghe, G., Steurbaut, W. (2003). Chitosan as antimicrobial agent: applications and mode of action. *Biomacromolecules* 4, 1457-1465.
- [22] Hajipour, M. J., Fromm, K. M., Ashkarran, A. A., de Aberasturi, D. J., de Larramendi, I. R., Rojo, T., Serpooshan, V., Parak, V. J., Mahmoudi, M. (2012). Antibacterial properties of nanoparticles. *Trends in Biotechnology* 30, 499-511.

- [23] Navas, M. P., Soni, R. K. (2015). Laser-generated bimetallic Ag-Au and Ag-Cu core-shell nanoparticles for refractive index sensing. *Plasmonics* 10, 681-690.
- [24] Chen, Y., Wu, H., Li, Z., Wang, P., Yang, L., Fang, Y. (2012). The study of surface plasmon in Au/Ag core/shell compound nanoparticles. *Plasmonics* 7, 509-513.
- [25] Singh, S., Joshi, H. C., Srivastava, A., Sharma, A., Verma, N. (2014). An efficient antibacterial multi-scale web of carbon fibers with asymmetrically dispersed Ag-Cu bimetal nanoparticles. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* 443, 311-319.
- [26] Lee, J. P., Chen, D., Li, X., Yoo, S., Bottomley, L. A., El-Sayed, M. A., Park, S., Liu, M. (2013). Well-organized raspberry-like Ag@Cu bimetal nanoparticles for highly reliable and reproducible surface-enhanced Raman scattering. *Nanoscale* 5, 11620-11624.
- [27] Butovsky, E., Perelshtein, I., Nissan, I., Gedanken, A. (2013). Fabrication, characterization, and printing of conductive ink based on multi core-shell nanoparticles synthesized by RAPET. *Adv. Funct. Mater.* 23, 5794-5799.
- [28] Grouchko, M., Kamyshny, A., Magdassi, S. (2009). Formation of air-stable copper-silver core-shell nanoparticles for inkjet printing. *J. Mater. Chem.* 19, 3057-3062.
- [29] Tarasenko, N. V., Butsen, A. V. (2010). Laser synthesis and modification of composite nanoparticles in liquids. *Quantum Electronics* 40, 986-1003.
- [30] Xu, S., Li, H., Wang, L., Yue, Q., Li, R., Xue, Q., Zhang, Y., Liu, J. (2015). Synthesis of carbon-encapsulated Cu-Ag dimetallic nanoparticles and their recyclable superior catalytic activity towards 4-Nitrophenol reduction. *Eur. J. Inorg. Chem.* 28, 4731-4736.
- [31] Jin, Y., Chen, F., Lei, Y., Wu, X. (2015). A silver-copper alloy as an oxygen reduction electrocatalyst for an advanced zinc-air battery. *ChemCatChem* 7, 2377-2383.
- [32] Choi, E., Lee, S., Piao, Y. (2015). A solventless mix-bake-wash approach to the facile controlled synthesis of core-shell and alloy Ag-Cu bimetallic nanoparticles. *CrystEngComm* 17, 5940-5946.
- [33] Petrovic, S., Salatic, B., Milovanovic, D., Lazovic, V., Zivkovic, L., Trtica, M., Jelenkovic, B. (2015). Agglomeration in core-shell structure of CuAg nanoparticles synthesized by the laser ablation of Cu target in aqueous solutions. *Journal of Optics* 17, 25402.
- [34] Intartaglia, R., Das, G., Bagga, K., Gopalakrishnan, A., Genovese, A., Povia, M., Di Fabrizio, E., Cingolani, R., Diaspro, A., Brandi, F. (2013). Laser synthesis of ligand-

free bimetallic nanoparticles for plasmonic applications. *Phys.Chem. Chem. Phys.* 15, 3075-3082.

[35] Mulvaney, P. (1996). Surface plasmon spectroscopy of nanosized metal particles. *Langmuir* 12, 788-780.

[36] Mahfouz, R., Cadete Santos Aires, F. J., Brenier, A., Ehret, E., Roumie, M., Nsouli, B., Jacquier, B., Bertolini, J. C. (2010). Elaboration and characterization of bimetallic nanoparticles obtained by laser ablation of Ni₇₅Pd₂₅ and Au₇₅Ag₂₅ targets in water. *J Nanopart Res* 12, 3123-3136.

[37] Singh, R., Soni, R. K. (2014). Plasmonics properties of trimetallic Al@Al₂O₃@Ag@Au and Al@Al₂O₃@AuAg nanostructures. *Applied Physics A* 116, 955-967.

[38] Wu, D. J., Xu, X. D., Liu, X. J. (2008). Influence of dielectric core, embedding medium and size on the optical properties of gold nanoshells. *Solid State Commun* 146, 7-11.

[39] Prodan, E., Nordlander, P. (2004). Plasmon hybridization in spherical nanoparticles. *J. Chem. Phys.* 120, 5444-5454.

[40] Binh, N. T., Dong, N. Q. (2015). Preparation of Au-Ag alloy nanoparticles for surface enhanced Raman scattering. *VNU Journal of Science: Mathematics - Physics* 31, 14-21.

[41] Hajiesmaeilbaigi, F., Fazeli Jadidi, M., Motamedi, A. (2012). Synthesis and characterization of Au-Zn nanoalloy by laser irradiation in liquid media. *Acta Physica Polonica A* 121, 59-61.

[42] Tsuji, T., Thang, D. H., Okazaki, Y., Nakanishi, M., Tsuboi, Y., Tsuji, M. (2008). Preparation of silver nanoparticles by laser ablation in polyvinylpyrrolidone solutions. *Applied Surface Science* 254, 5224-5230.

[43] Amendola, V., Scaramuzza, S., Agnoli, S., Polizzi, S., Meneghetti, M. (2014). Strong dependence of surface plasmon resonance and surface enhanced Raman scattering on the composition of Au-Fe nanoalloys. *Nanoscale* 6, 1423-1433.

[44] Giorgetti, E., Marsili, P., Canton, P., Muniz-Miranda, M., Caporali, S., Giammanco, F. (2013). Cu/Ag-based bifunctional nanoparticles obtained by one-pot laser-assisted galvanic replacement. *J Nanopart Res* 15, 1360-1372.

[45] Zhao, J., Zhang, D., Zhang, X. (2015). Preparation and characterization of copper/silver bimetallic nanowires with core-shell structure. *Surface and Interface Analysis* 47, 529-534.

- [46] Toshima N. (2004). Metal nanoparticles used as catalysts. In: Swarcz, J. A., Contescu, C., Putyera, K., (eds). Dekker encyclopedia of nanoscience and nanotechnology. London: Marcel Dekker, 1869-1880.
- [47] Sajti, C. L., Barchanski, A., Wagener, P., Klein, S., Barcikowski, S. (2011). Delay time and concentration effects during bioconjugation of nanosecond laser-generated nanoparticles in a liquid flow. *J. Phys. Chem. C* 115, 5094-5101.
- [48] Zamiri, R., Azmi, B. Z., Ahangar, H. A., Zamiri, G., Husin, M. S., Wahab, Z. A. (2012). Preparation and characterization of silver nanoparticles in natural polymers using laser ablation. *Bull. Mater. Sci.* 35, 727-731.
- [49] Amendola, V., Polizzi, S., Meneghetti, M. (2006). Laser ablation synthesis of gold nanoparticles in organic solvents. *J. Phys. Chem. B* 110, 7232-7237.
- [50] Amendola, V., Meneghetti, M. (2009). Laser ablation synthesis in solution and size manipulation of noble metal nanoparticles. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 11, 3805-3821.
- [51] Alnassar, S. I., Akman, E., Oztoprak, B. G., Kacar, E., Gundogdu, O., Khaleel, A., Demir, A. (2013). Study of the fragmentation phenomena of TiO₂ nanoparticles produced by femtosecond laser ablation in aqueous media. *Optics and Laser Technology* 51, 17–23.
- [52] Menendez-Manjon, A., Barcikowski, S. (2011). Hydrodynamic size distribution of gold nanoparticles controlled by repetition rate during pulsed laser ablation in water. *Applied Surface Science* 257, 4285-4290.
- [53] Barcikowski, S., Menendez-Manjon, A., Chichkov, B., Brikas, M., Raciukaitis, G. (2007). Generation of nanoparticle colloids by picosecond and femtosecond laser ablations in liquid flow. *Applied Physics Letters* 91, 083113.
- [54] Rehbock, C., Merk, V., Gamrad, L., Streubel, R., Barcikowski, S. (2013). Size control of laser-fabricated surfactant-free gold nanoparticles with highly diluted electrolytes and their subsequent bioconjugation. *Phys.Chem. Chem. Phys.* 15, 3057-3067.
- [55] Semaltianos, N. G. (2010). Nanoparticles by laser ablation. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences* 35, 105-124.
- [56] Werner, D., Furube, A., Okamoto, T., Hashimoto, S. (2011). Femtosecond laser-induced size reduction of aqueous gold nanoparticles: In situ and pump probe spectroscopy investigations revealing Coulomb explosion. *Journal of Physical Chemistry C* 115, 8503-8512.

- [57] Yang, G. W. (2007). Laser ablation in liquids: Applications in the synthesis of nanocrystals. *Progress in Materials Science* 52, 648-698.
- [58] Niu, K. Y., Yang, J., Kulinich, S. A., Sun, J., Du, X. W. (2010). Hollow nanoparticles of metal oxides and sulfides: Fast preparation via laser ablation in liquid. *Langmuir* 26, 16652-16657.
- [59] Tsuji, T., Okazaki, Y., Tsuboi, Y., Tsuji, M. (2007). Nanosecond time-resolved observations of laser ablation of silver in water. *Japanese Journal of Applied Physics* 46, 1533-1535.
- [60] Elsayed, K. A., Iman, H., Ahmed, M. A., Ramadan, R. (2013). Effect of focusing conditions and laser parameters on the fabrication of gold nanoparticles via laser ablation in liquid. *Optics and Laser Technology* 45, 495-502.
- [61] Tsuji, T., Iryo, K., Watanabe, N., Tsuji, M. (2002). Preparation of silver nanoparticles by laser ablation in solution: Influence of laser wavelength on particle size. *Applied Surface Science* 202, 80-85.
- [62] Nichols, W. T., Sasaki, T., Koshizaki, N. (2006). Laser ablation of a platinum target in water. I. Ablation mechanisms. *Journal of Applied Physics* 100, 114911.
- [63] Kabashin, A. V., Meunier, M. (2003). Synthesis of colloidal nanoparticles during femtosecond laser ablation of gold in water. *Journal of Applied Physics* 94, 7941.
- [64] Zamiri, R., Zakaria, A., Ahangar, H. A., Darroudi, M., Zamiri, G., Rizwan, Z., Drummen, G. P. C. (2013). The effect of laser repetition rate on the LASiS synthesis of biocompatible silver nanoparticles in aqueous starch solution. *International Journal of Nanomedicine* 8, 233-244.
- [65] Zamiri, R., Azmi, B. Z., Darroudi, M., Sadrolhosseini, A. R., Husin, M. S., Zaidan, A. W., Mahdi, M. A. (2011). Preparation of starch stabilized silver nanoparticles with spatial self-phase modulation properties by laser ablation technique. *Appl Phys A* 102, 189-194.
- [66] Desarkar, H. S., Kumbhakar, P., Mitra, A. K. (2012). Effect of ablation time and laser fluence on the optical properties of copper nano colloids prepared by laser ablation technique. *Applied Nanoscience* 2, 285-291.
- [67] Cristoforetti, G., Pitzalis, E., Spiniello, R., Ishak, R., Giammarco, F., Muniz-Mirada, M., Caporali, S. (2012). Physico-chemical properties of Pd nanoparticles produced by pulsed laser ablation in different organic solvents. *Applied Surface Science* 258, 3289-3297.

- [68] Tsuji, T., Nakanishi, M., Mizuki, T., Ozono, S., Tsuji, M., Tsuboi, Y. (2012). Preparation and shape-modification of silver colloids by laser ablation in liquids: A brief review. *Science of Advanced Materials* 4, 391-400.
- [69] Tsuji, T., Iryo, K., Nishimura, Y., Tsuji, M. (2001). Preparation of metal colloids by a laser ablation technique in solution: Influence of laser wavelength on the ablation efficiency (II). *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 145, 201-207.
- [70] Santillan, J. M. J., Videla, F. A., Fernandez van Raap, M. B., Schinca, D. C., Scaffardi, L. B. (2012). Size dependent Cu dielectric function for plasmon spectroscopy: Characterization of colloidal suspension generated by fs laser ablation. *Journal of Applied Physics* 112, 054319.
- [71] Briggs, D., Grant, J. T. (2003). *Surface analysis by Auger and X-ray photoelectron spectroscopy*. IM Publications and Surface Spectra Ltd., Trowbridge, United Kingdom. ISBN 1-901019-04-7.
- [72] Watts, J. F., Wolstenholme, J. (2003). *An introduction to surface analysis by XPS and AES*. John Wiley & Sons Ltd., Chichester, England, ISBN: 978-0-470-84713-1.
- [73] Masek, K., Babor, P. (2011). Methods of surface and thin film analysis of chemical composition, photoelectron diffraction. *Materials Structure* 18, 251-257.
- [74] Giorgetti, E., Marsili, P., Canton, P., Muniz-Miranda, M., Caporali, S., Giammanco, F. (2013). Cu/Ag-based bifunctional nanoparticles obtained by one-pot laser-assisted galvanic replacement. *J Nanopart Res* 15, 1360-1372.
- [75] National Institute of Standards and Technology, NIST X-Ray Photoelectron Spectroscopy Database Version 4.1 (2012).

SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

A	absorbance
BPP	parametr svazku (<i>beam parameter product</i>)
c	rychlost světla
c'	látková koncentrace
C_p	měrná tepelná kapacita
d	délka kyvety
$d_{ablation}$	hloubka ablace
$d_{evaporation}$	hloubka odpaření
D	průměr svazku
E	energie pulsu
E_b	vazebná energie elektronu v pevné látce
E_i	ionizační energie
E_k	kinetická energie emitovaného elektronu
f	opakovací frekvence pulsu
g_a	degenerace stavů atomů/molekul
g_i	degenerace stavů iontů
h	Planckova konstanta
h_p	na teplotě závislý součinitel přestupu tepla
I	proud výbojkou
I_0	energie laseru dopadající na povrch materiálu
I_{a1}, I_{a2}, I_{a3}	první, druhá a třetí absorpce záření v materiálu
I_{r1}, I_{r2}, I_{r3}	první, druhá a třetí reflexe záření od materiálu
k	Boltzmannova konstanta
L	tloušťka vzorku
L_1, L_2	vzdálenost zadního zrcadla laseru od čela krystalu
L_v	latentní teplo odpařování

m_v	hmotnost molekuly páry
M^2	parametr vyjadřující kvalitu svazku
n_r	počet mnohonásobných odrazů
N_a	číselné hustoty atomů/molekul
N_e	číselné hustoty elektronů
pp	překrytí pulsů
p_{recoil}	zpětný tlak páry
P	průměrný výkon laseru
Q	výkon laseru dopadajícího na materiál
Q_a	výkon laseru absorbovaný v materiálu
Q_P	hustota výkonu laseru
Q_{th}	prahová energie laseru
r_c	koeficient odrazivosti
S	plocha průřezu svazku
t	délka pulsu
$t(0)$	doba bezprostředně po syntéze nanočástic
$t(1)$	doba po uplynutí jednoho měsíce od syntézy nanočástic
t_p	doba zapnutí laseru
T	teplota pole
T_0	teplota okolí
T_b	bod varu
T_m	teplota tavení
T_{max}	maximální povrchová teplota
T_s	teplota povrchu
U	čerpací napětí výbojky laseru
$v(f)$	rychlost pracovního procesu
$V_{evaporation}$	rychlost pohybu rozhraní kapalina-pára

W	výstupní práce spektrometru
x, y, z	prostorové souřadnice
z	hloubka taveniny
z_{max}	maximální hloubka taveniny pod povrchem vzorku
$\alpha(T)$	součinitel teplotní vodivosti materiálu
ε	emisivita povrchu materiálu
ε_{λ}	molární absorpční koeficient při vlnové délce λ
θ	úhel, který stěna dutiny svírá s normálou
λ	součinitel tepelné vodivosti
μ_a	absorpční koeficient
ζ	stupeň ionizace
ρ	hustota
σ	Stefan-Boltzmanova konstanta
τ	čas
ν	frekvence elektromagnetického záření
Δm	průměrná hmotnost ablatovaného množství Ag a Cu

SEZNAM AUTORČINÝCH PUBLIKACÍ A PUBLIKACÍ S PŘÍSPĚNÍM AUTORKY

2012

- CHMELÍČKOVÁ, H., ŠEBESTOVÁ, H., HIKLOVÁ, H., **ŘIHÁKOVÁ, L.** Měření vlastností povrchu laserem nataveného dentinu. *Sborník příspěvků multioborové konference „LASER52“*, ÚPT AV ČR, 2012, 25. ISBN 978-80-97441-08-4.
- CHMELÍČKOVÁ, H., ŠEBESTOVÁ, H., HIKLOVÁ, H., **ŘIHÁKOVÁ, L.** Influence of the dentin surface properties on the laser radiation absorption. SPIE Proceedings of 18th Czech-Polish-Slovak Optical Conference on Wave and Quantum Aspect of Contemporary Optics.

2013

- **ŘIHÁKOVÁ, L.**, CHMELÍČKOVÁ, H., TOMAŠTÍK, J. Vliv procesních parametrů na řezání některých kovů pulsním Nd:YAG laserem. In CHRÁSKA, M., KLEMENT, M., SERAFÍN, Č., HAVELKA, M. (eds.) *Trendy ve vzdělávání 2013*, 19. - 20. 6. 2013, Olomouc. Olomouc: 2013, pp. 128-131. ISBN 978-80-86768-52-6.
- ŠEBESTOVÁ, H., NOŽKA, L., CHMELÍČKOVÁ, H., **ŘIHÁKOVÁ, L.** Spektroskopické monitorování procesu svařování pulsním laserem. In NĚMEČEK, S. (ed.) *Využití laseru v průmyslu*, 18. - 20. 3. 2013, Plzeň. Plzeň: 2013, Tribun EU s. r. o., pp. 59-66. ISBN 978-80-263-0359-6.
- CHMELÍČKOVÁ, H., ŠEBESTOVÁ, H., HAVELKOVÁ, M., **ŘIHÁKOVÁ, L.**, NOŽKA, L. Laser welding control by monitoring of plasma. In LEHMANN, P. H., OSTEN, W., ALBERTAZZI, A. (eds.) *Optical Measurement Systems for Industrial Inspection VIII*. May 13-16, 2013, Munich, Germany. Washington: 2013, SPIE, Vol. 8788, pp. 87882P-1-87882P-8. ISBN 978-0-8194-9604-1 doi:10.1117/12.2021864.
- HIKLOVÁ, H., CHMELÍČKOVÁ, H., HAVELKOVÁ, M., **ŘIHÁKOVÁ, L.** Využití kontaktního profiloměru k měření rozměrových změn kovových vzorků po laserovém opracování. In PAZDERA, L., MAZAL, P. (eds.) *43th International Conference and NDT Exhibition DEFEKTOSKOPIE 2013*, 5. 7. 11. 2013, Olomouc. Brno: 2013, Brno University of Technology, pp. 39-44. ISBN 978-80-214-4799-8.

- **ŘIHÁKOVÁ, L.**, CHMELÍČKOVÁ, H., ŠEBESTOVÁ, H., HIKLOVÁ, TOMAŠTÍK, J., ČTVRTLÍK, R. Měření vlastností povrchu laserem nataveného dentinu. *Jemná mechanika a optika*, 2013, Vol. 58, No. 10, pp. 285-289. ISSN 0447-6441.
- **ŘIHÁKOVÁ, L.**, CHMELÍČKOVÁ, H. Mikro obrábění materiálů krátkými a ultrakrátkými pulsy. *Zpráva č. 416/SLO/2013, SLO UP a FZÚ AV ČR, Olomouc, 2013.*

2014

- **ŘIHÁKOVÁ, L.**, CHMELÍČKOVÁ, H. Možnosti interakce laserového záření s nanočásticemi. In CHRÁSKA, M., KLEMENT, M., SERAFÍN, Č., HAVELKA, M. (eds.) *Mezinárodní vědecko-odborná konference „Trendy ve vzdělávání 2014“*, Olomouc, 19.-20.6. 2014. Olomouc: 2014, GEVAK s.r.o.. pp. 144-147. ISBN 978-80-86768-89-2.
- **ŘIHÁKOVÁ, L.**, CHMELÍČKOVÁ, H. Diagnostika laserových svazků. *Zpráva č. 453/SLO/2014, SLO UP a FZÚ AV ČR, Olomouc, 2014.*

2015

- **RIHAKOVA, L.**, CHMELICKOVA, H. Laser Micromachining of Glass, Silicon, and Ceramics. *Advances in Materials Science and Engineering*, Vol. 2015, Article ID 584952, pp. 6, 2015. doi:10.1155/2015/584952.
- ANCONA, A., PICCA, R. A., DI MARIA, A., **RIHAKOVA, L.**, VOLPE, A., SPORTELLI M. C., LUGARA, P. M., CIOFFI, N. 2015 MRS Fall Meeting and Exhibit. Nanofunctional Materials, Nanostructures and Nanodevices for Biomedical Applications, November 29 – December 4, 2015, Boston, Massachusetts. Poster: „Laser Ablation Synthesis of Hybrid Cu/Ag Nanoparticles and Their Application as Antimicrobials with Synergic Action“.
- ANCONA, A., PICCA, R. A., DI MARIA, A., **RIHAKOVA, L.**, VOLPE, A., SPORTELLI M. C., LUGARA, P. M., CIOFFI, N. Congresso della divisione di chimica analitica della societa chimica Italiana, 13-17 September 2015, Trieste, Italia. Poster: “Synthesis and characterization of hybrid cu/ag nanoparticles by laser ablation in liquid”.
- **RIHAKOVA, L.**, ANCONA, A., PICCA, R. A., DI MARIA, A., VOLPE, A., SPORTELLI M. C., LUGARA, P. M., CIOFFI, N. Syntéza hybridních Cu/Ag nanočástic laserovou ablací v kapalině. *Sborník příspěvků multioborové konference „LASER55“*, ÚPT AV ČR, 2015. ISBN 978-80-87441-16-9.

- **ŘIHÁKOVÁ L.**, CHMELÍČKOVÁ H. Zprovoznění laserového systému Quantronix 527 - DP - N a vyhodnocení úvodních experimentů. *Zpráva č. 476/SLO/2015, SLO UP a FZÚ AV ČR*, Olomouc, 2015.

2016

- **ŘIHÁKOVÁ, L.**, ANCONA, A., PICCA, R. A., DI MARIA, A., VOLPE, A., SPORTELLI, M. Ch., LUGARA, P. M., CIOFFI, N. Charakterizace a aplikace hybridních Cu/Ag nanočástic syntetizovaných laserovou ablací v kapalině. *Jemná mechanika a optika*, 2016, Vol. 61, 4-6. ISSN 0447-6441.
- PICCA, R., DI MARIA, A., **ŘIHÁKOVÁ, L.**, VOLPE, A., SPORTELLI, M., LUGARA, P., ANCONA, A., CIOFFI, N. (2016). Laser Ablation Synthesis of Hybrid Copper/Silver Nanocolloids for Prospective Application as Nanoantimicrobial Agents for Food Packaging. *MRS Advances*, 1(56), 3735-3740. doi:10.1557/adv.2016.336.
- CHMELÍČKOVÁ, H., **ŘIHÁKOVÁ, L.** Orientační zkoušky dělení keramiky, dlažby a vybraných stavebních materiálů pulsním Nd:YAG laserem. *Zpráva č. 503/SLO/2016, SLO UP a FZÚ AV ČR*, 2016.
- **ŘIHÁKOVÁ, L.**, CHMELÍČKOVÁ H., HIKLOVÁ, H. Laser treatment of alumina ceramics using second harmonics of Q-switched Nd:YLF laser. *Proc. SPIE* 10142, 20th Slovak-Czech-Polish Optical Conference on Wave and Quantum Aspects of Contemporary Optics, 1014201 (January 18, 2017); doi: 10.1117/12.2269530.

2017

- **ŘIHÁKOVÁ, L.**, CHMELÍČKOVÁ, H. Laser scribing of alumina ceramics by Nd:YAG and ytterbium fiber laser. In OVERMEYER, L.; REISGEN, U.; OSTENDORF, A.; SCHMIDT, M. (eds.) *Laser in Manufacturing 2017*, Munich, Germany, June 26-29, 2017.
- CHMELÍČKOVÁ, H., HAVELKOVÁ, M., HIKLOVÁ, H., **ŘIHÁKOVÁ, L.** Pulsed Nd:YAG laser drilling of alumina ceramics and silicon wafers. In OVERMEYER, L.; REISGEN, U.; OSTENDORF, A.; SCHMIDT, M. (eds.) *Laser in Manufacturing 2017*, Munich, Germany, June 26-29, 2017.
- CHMELÍČKOVÁ, H., **ŘIHÁKOVÁ, L.** Možnosti dělení keramických materiálů pulsním Nd:YAG laserem. In RŮŽIČKA, B. (ed.) *Multioborová konference Laser57*, 8.-10.11. 2017, Třešť, str. 2, ISBN 978-80-87441-21-3.

- **ŘIHÁKOVÁ, L., CHMELÍČKOVÁ, H.** Analýza geometrických vlastností otvorů vrtaných v oxidové keramice pomocí pevnolátkového Nd:YAG laseru a kvazi-kontinuálního ytterbiového vláknového laseru. In RŮŽIČKA, B. (ed.) *Multioborová konference Laser57*, 8.-10.11. 2017, Třešť, str. 50-51, ISBN 978-80-87441-21-3.
- CHMELÍČKOVÁ, H., **ŘIHÁKOVÁ, L.** Laboratorní zkoušky na vzorcích vybraných materiálů s QCW laserem YLR150/1500. *Zpráva č.519 /SLO/2017, SLO UP a FZÚ AV ČR, Olomouc, 2017.*
- **ŘIHÁKOVÁ, L., CHMELÍČKOVÁ, H.** Laser drilling of alumina ceramics using solid state Nd:YAG laser and QCW fiber laser: Effect of process parameters on the hole geometry. *Advances in Production Engineering and Management*, 2017, Vol. 12, No. 4. ISSN 1854-6250.