

Журнал прикладной химии. 2024. Т. 97. Вып. 9–10

УДК 535.66;539.392+532.64:546.3

ВЛИЯНИЕ ФЕМТОСЕКУНДНОГО ЛАЗЕРНОГО ОБЛУЧЕНИЯ НА СТРУКТУРНО-ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВОВ

© В. Д. Кошевар, И. П. Кажуро, А. С. Письменская, В. Г. Шкадрцова

Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси,
220072, Республика Беларусь, г. Минск, ул. Сурганова, д. 9, корп. 1
E-mail: koshevar@bas-net.by

Поступила в Редакцию 20 августа 2024 г.

После доработки 12 ноября 2024 г.

Принята к публикации 20 декабря 2024 г.

С применением методов оптической, сканирующей электронной микроскопии, гонеометрии и профилометрии исследовано влияние фемтосекундного лазерного излучения с различной поверхностной плотностью энергии и числом падающих импульсов на изменение морфологии поверхности широко используемых для сооружения строительных конструкций стали Ст.08кп и сплава алюминия марки АД1Н. Показано, что в зависимости от режимов облучения возможно формирование различного типа поверхностных микро- и наноструктур, в том числе многоуровневого рельефа, и возникновение полимодальной шероховатости, что обусловило реализацию гетерогенного режима смачивания и появление супергидрофобных свойств поверхностей сплавов как непосредственно после облучения лазером, так при необходимости и в процессе последующей гидрофобизации с применением химического воздействия.

Ключевые слова: фемтосекундный лазер; сталь; сплав алюминия; морфология; смачивание; супергидрофобность; гидрофобизация

DOI: 10.31857/S0044461824090044; EDN: DCJIFS

Методы высокоэнергетического воздействия на поверхность материалов, позволяющие изменять ее механические и физико-химические свойства, имеют важное фундаментальное и прикладное значение. Одним из таких методов является фемтосекундное лазерное облучение, особенно широко применяемое в последние годы [1, 2]. Такое воздействие, приводящее к формированию пространственно-периодических структур, период которых сопоставим с длиной волны света, позволяет управлять отражением и поглощением света, гидрофильно-гидрофобными свойствами материалов [3–6]. Особенностью фемтосекундных лазерных импульсов является малая (суб- и околосекундная) глубина зоны теплового воздействия [7, 8], что позволяет осуществлять локализованную модификацию отдельных обрабатываемых участков поверхности путем их быстрого нагрева до температуры плавления и последующего

быстрого охлаждения [4]. В результате такой обработки возможно инициирование структурно-фазовых превращений и появление внутренних (остаточных) напряжений в материале [8].

При облучении фемтосекундным лазером аустенитных антикоррозионных сталей удалось получить высокогидрофобные поверхности с краевым углом смачивания не более 120°, но при последующей обработке химическими гидрофобизаторами было достигнуто супергидрофобное состояние (150°). При подобной обработке поверхности платины супергидрофобного состояния удалось достигнуть без последующего химического воздействия [9].

Цель работы — оценка изменения структуры поверхности и свойств широко применяемых на практике металлических сплавов (железа и алюминия) при облучении лазером с фемтосекундной длительностью и возможности придания им супергидрофобных

свойств с целью их защиты от разрушительного воздействия атмосферной, химической и биологической коррозии.

Экспериментальная часть

В качестве материалов для исследования были выбраны конструкционная углеродистая сталь обыкновенного качества марки Ст08кп (состав, мас%: железо — 97, углерод — 0.22, никель, медь, хром — каждый не более 0.3, другие примеси — 1.88, ООО «ХотСтил») и сплав алюминия марки АД1Н (состав, мас%: алюминий — 93, железо — 0.3, титан — 0.15, цинк — 0.1, медь — 0.05, другие примеси — остальное, ПКФ «Цветная металлургия»). Для облучения использовали пластины размером $20 \times 12 \times 0.5$ мм, поверхность которых предварительно подвергали механической шлифовке наждачной бумагой Р2000 (ООО «Белгородский образивный завод») и обезжириванию ацетоном (ООО «ТПК «Пентан»). Пластины облучали на воздухе в различных режимах (табл. 1) с использованием иттербиевого волоконного лазера СЛ-2 (НТО «ИРЭ ПОЛЮС») с длиной волны 1030 нм. С целью химической гидрофобизации поверхности сплавов после облучения фемтосекундным лазером в режиме № 1 была изготовлена специальная композиция. Сначала предварительно функционализировали аэросил 380 HL (содержание SiO_2 99.8%, удельная поверхность $380 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$, средний размер частиц 0.05 мкм, насыпная плотность $60 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$, HIFULL) путем смачивания его пропиткой тетраэтоксисиланом (плотность $0.9350 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$, температура кипения 169°C , ООО «Силоксан») при интенсивном перемешивании в течение 2 ч при $700 \text{ об} \cdot \text{мин}^{-1}$ и 20°C 1 г аэросила в 10–20 мл тетраэтоксисилана с помощью магнитной мешалки С-MAG HS 10 (IKA-Werke). Затем порошок аэросила был отделен от жидкой среды путем фильтрования на синем фильтре Аквабрит 20BV АБФ-20ББ-Л (ООО «Терра Ватер Групп») и высу-

шен до постоянного веса при температуре 80°C . Функционализированный таким образом аэросил был использован для приготовления его 0.5–5%-ных дисперсий в 5%-ном растворе фторированного лака ЛФ 32ЛН (ООО «Спец»ЛКМ»); растворитель бутилацетат (ПКФ «ХимАвангард»). Приготовление раствора лака и дисперсий функционализированного аэросила проводили перемешиванием с помощью магнитной мешалки со скоростью вращения $500 \text{ об} \cdot \text{мин}^{-1}$ в течение 15 мин (при получении раствора лака) и 4 ч (при получении суспензии). Указанную суспензию аэросила наносили методом полива на облученные лазером поверхности сплавов, сушили на воздухе при комнатной температуре в течение 24 ч и подвергали термической обработке при температуре 393 К в течение 30 мин.

Поверхности сплавов после лазерного облучения исследовали с применением оптического микроскопа Альтами МЕТ 1Д с цифровой микрокамерой EZCMOS6300KPA при увеличении $\times 200$ – 2000 и растрового электронного микроскопа высокого разрешения Zeiss Ultra (Zeiss IKON AG).

Энергодисперсионный анализ поверхности образцов после их облучения проводили с применением рентгенофлуоресцентного спектрометра БРА-135 (АО «ИЦ «Буревестник»).

Профилометрические исследования, позволяющие оценить рельеф поверхности после облучения стали и сплава алюминия и сделать вывод о регулярности структуры, определить размерные характеристики пор, такие как R_a (среднеарифметическое отклонение профиля, мкм), R_z (высота неровностей профиля по десяти точкам, мкм), $R_{\max}$ (наибольшая высота профиля, мкм), S_m (средний шаг неровностей профиля, мкм), проводили с использованием профилографа-профилометра Абрис-ПМ7 (ООО «Абрис»).

Краевой угол смачивания (KYC) определяли методом сидячей капли на гониометре KRÜSS DSA 25B (KRÜSS) с диапазоном измерения 1° – 180° с точно-

Таблица 1
Параметры режимов облучения поверхности образцов металлов

№ режима	Энергия в импульсе E , мкДж	Пиковая плотность энергии в импульсе F_0 , Дж·см ⁻²	Число импульсов в точке N , шт	Плотность мощно- сти в импульсе q , Вт·см ⁻²	Краевой угол смачивания, град	
					образец из стали	образец из алюминия
Контрольные образцы					38.8	87.8
1	2	0.25	1440	$0.45 \cdot 10^{12}$	110.5	120.7
2	3	0.25	1440	$1.6 \cdot 10^{12}$	144.2	151.5
3	4	0.58	3400	$1.9 \cdot 10^{12}$	150.7	166.6

стью $\pm 0.1^\circ$. Измерения проводили путем нанесения капель дистиллированной воды, полученной очисткой водопроводной воды перегонкой в бидистилляторе UD-2016 (ULAB), на поверхность образца объемом 7–10 мкл. На каждом образце осуществляли не менее 5 измерений на разных участках поверхности и рассчитывали среднее арифметическое значение КУС.

Обсуждение результатов

После облучения в режиме № 1 на поверхности стали регистрируется образование развитой многомасштабной неупорядоченной текстуры (рис. 1, а, б).

При увеличении энергии в импульсе и неизменном числе импульсов (режим № 2) формируется многоуровневый рельеф, представленный микровыступами шириной ~ 15 мкм с элементами микро- и наноразмерного диапазона (рис. 1, в). Подобное изменение вида поверхности наблюдали и для образцов сплава алюминия (рис. 1, з–е).

После воздействия импульсами фемтосекундного лазера в режиме № 2 поверхность стали, в частности, представляет собой одномерную квазипериодическую структуру (рис. 2, а), состоящую из выступов шириной 80–150 нм (период 200 нм) и отдельных наночастиц с формой, близкой к сферической, и раз-

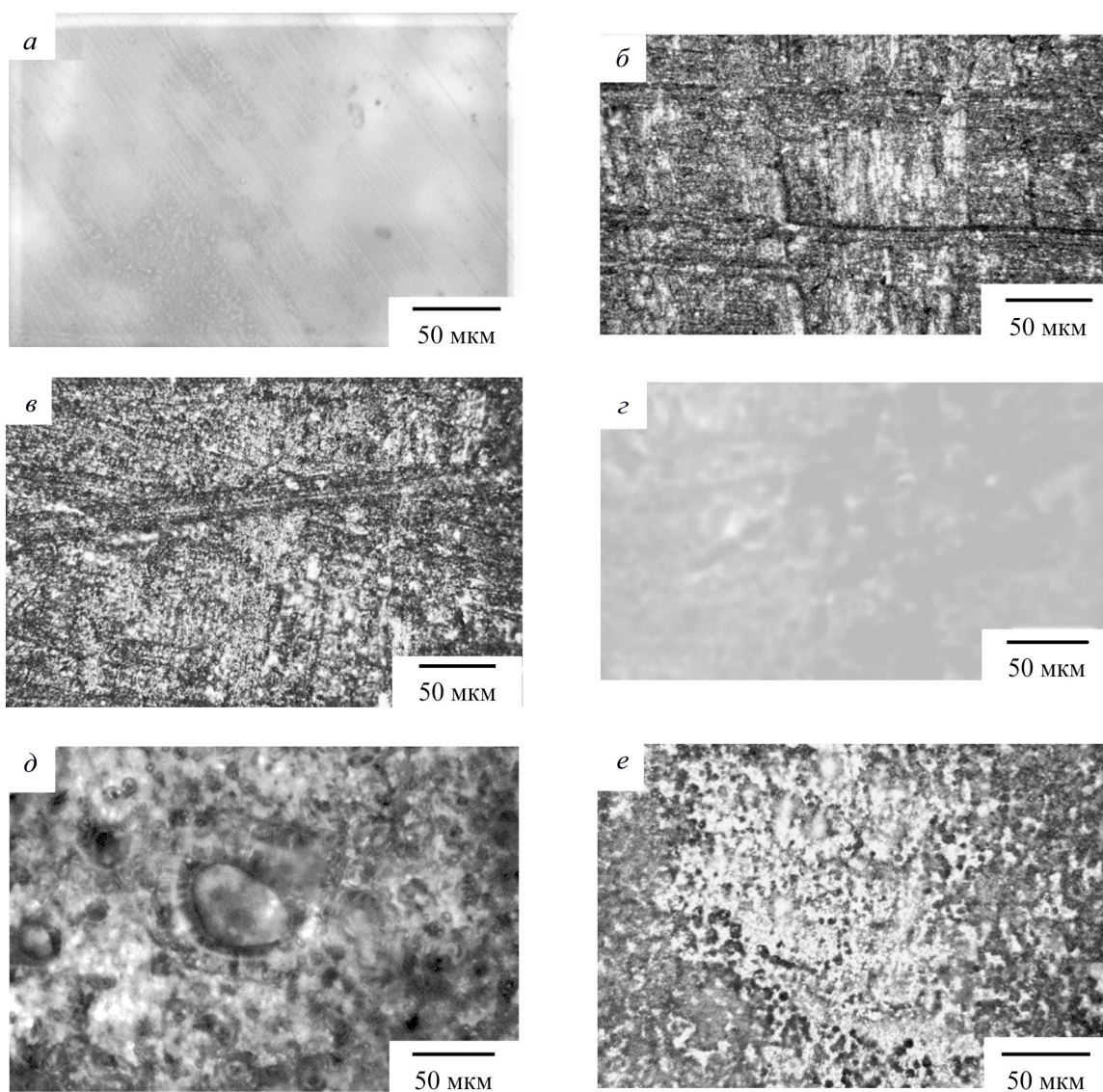


Рис. 1. Изображения поверхностей образцов стали (а–в) и сплава алюминия (з–е), контрольных образцов (а, з), при облучении в режиме № 1 стали (б) и сплава алюминия (д) и в режиме № 2 — стали (в), сплава алюминия (з). Режим: № 1 (энергия в импульсе 2 мкДж, пиковая плотность энергии в импульсе $0.25 \text{ Дж} \cdot \text{см}^{-2}$, число импульсов в точке N , 1440 шт., плотность мощности в импульсе $0.45 \cdot 10^{12} \text{ Вт} \cdot \text{см}^{-2}$); № 2 (энергия в импульсе 3 мкДж, пиковая плотность энергии в импульсе $0.25 \text{ Дж} \cdot \text{см}^{-2}$, число импульсов в точке N 1440 шт., плотность мощности в импульсе $1.6 \cdot 10^{12} \text{ Вт} \cdot \text{см}^{-2}$).

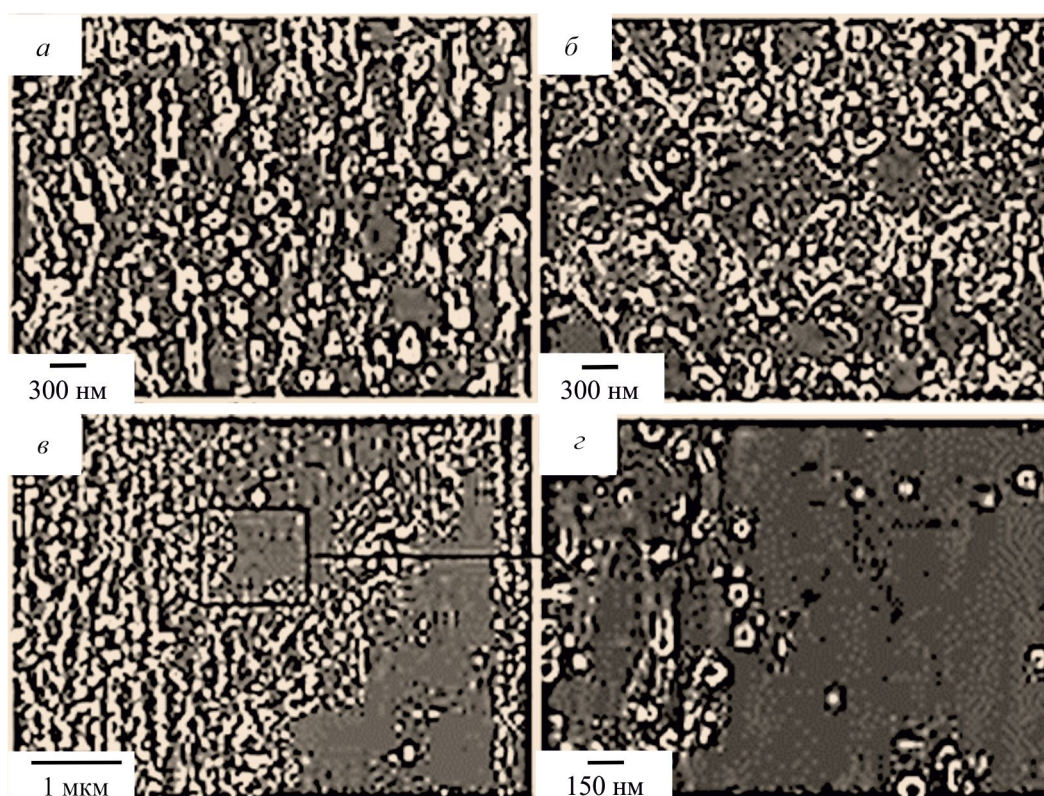


Рис. 2. Изображения, полученные с применением электронной микроскопии с различным увеличением, поверхности стали после облучения фемтосекундным лазером в режиме № 2 (энергия в импульсе 3 мкДж, пиковая плотность энергии в импульсе $0.25 \text{ Дж} \cdot \text{см}^{-2}$, число импульсов в точке $N 1440$ шт., плотность мощности в импульсе $1.6 \cdot 10^{12} \text{ Вт} \cdot \text{см}^{-2}$).

мерами от 30 до 120 нм. Пороги откольной и фрагментарной обляции для аустенитных нержавеющей сталей составляют 0.29 и $0.55 \text{ Дж} \cdot \text{см}^{-2}$ соответственно [10]. Следовательно, можно предположить, что образование в нашем случае одномерной квазипериодической структуры происходит при плотности энергии ниже порога откольной обляции. Тем не менее на поверхности образца стали Ст08кп наблюдаются небольшие участки (рис. 2, б) со структурой, характерной для механизма откольной обляции, в виде хаотичных неупорядоченных образований, вероятно, в виде остатков отслоившейся после охлаждения пленки. После передачи энергии от электронной подсистемы к ионной и переноса тепла вглубь мишени происходит объемное плавление поверхностного слоя [7]. Плавление сопровождается акустическими явлениями: зарождением волн сжатия и разрежения, формированием ударной волны, возникновением мощных растягивающих напряжений. Действие последних вызывает кавитационное разрушение в расплаве с последующим отрывом и разлетом частиц жидкого слоя в виде откольной пластины (термомеханическая абляция). Вблизи края пограничной области

лазерного воздействия (лазерного пятна) наблюдаются слабо выраженные образования периодической поверхностной наноструктуры (рис. 2, в), наноразмерные полости и кратеры с раскрывшейся вершиной (рис. 2, г). Все это может говорить о кавитационном механизме (гомогенное вскипание) образования указанных поверхностных дефектов [5].

При увеличении числа импульсов до 3400 (режим № 3) наблюдали существенное изменение топологии поверхности. Формируется многоуровневый (полимодалый) рельеф, представляющий собой вытянутые вдоль направления сканирования лазерного луча микроструктуры, на поверхности которых образуется нанорельеф, представленный наночастицами и их кластерами (иерархическая структура). Последние, по-видимому, являются окисленными продуктами обляции.

Из приведенных профилограмм покрытий после модификации путем облучения фемтосекундным лазером в режиме № 2 (рис. 3) определены основные параметры шероховатости. Структура поверхности стали и сплава алюминия после обработки их фемтосекундным лазером достаточно регулярная с

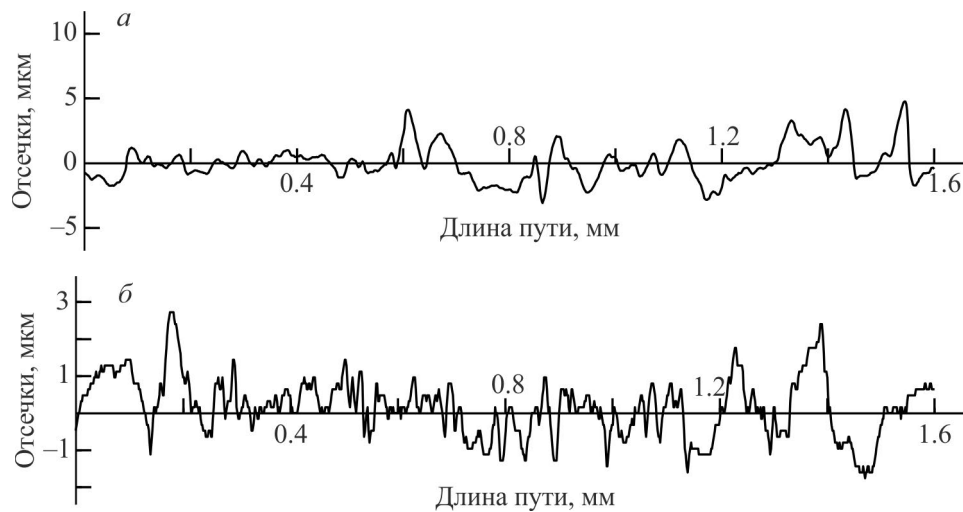


Рис. 3. Профилограммы образцов сплавов после обработки поверхности фемтосекундным лазером.

а — поверхность сплава алюминия, *б* — поверхность стали.

Режим облучения: энергия в импульсе 3 мкДж, пиковая плотность энергии в импульсе $0.25 \text{ Дж} \cdot \text{см}^{-2}$, число импульсов в точке $N 1440$ шт., плотность мощности в импульсе $1.6 \cdot 10^{12} \text{ Вт} \cdot \text{см}^{-2}$.

наличием выступов и пор микро- и нанометрового уровня (табл. 2).

Анализ профилограмм (рис. 3, табл. 2) всех исследуемых образцов свидетельствует о том, что структура поверхности стали и сплава алюминия после обработки их фемтосекундным лазером достаточно регулярная с наличием выступов и пор микро- и нанометрового уровня.

После воздействия на исследуемые образцы сплавов лазерного облучения значительно изменяются значения краевых углов смачивания водой поверхностей (табл. 1, рис. 4). Так, если КУС необлученных поверхностей стали и сплава алюминия составлял 38.8° и 87.8° соответственно, то КУС поверхности облученных образцов достиг значений, присущих супергидрофобному состоянию поверхности (150° – 167°). Модифицированная лазером в режиме № 3 поверхность сплава алюминия водой не смачивается. Известно [6], что на гладких поверхностях в результате изменения химического состава материала и его

гидрофобизации можно достичь величин краевых углов смачивания не более 120° . Для получения больших КУС необходимо придать поверхностям многоуровневую шероховатость с определенной геометрией выступов и впадин. В зависимости от типа шероховатости при одинаковом элементном составе материала возможна реализация одного из двух видов смачивания: гомогенного, при котором жидкость будет контактировать со всей поверхностью (рис. 5, *б–г*), заполняя при этом и впадины, и гетерогенного, при котором впадины могут быть частично или полностью заполнены воздухом, и в них не проникает вода (рис. 5, *а–в*).

Таким образом, воздействие фемтосекундного лазера в режимах № 2 и особенно № 3, характеризующихся более высокими значениями энергии импульсов, их числа и плотности мощности в импульсе, на поверхность исследуемых сплавов придает им полимодальную шероховатость (табл. 2), необходимую для реализации гетерогенного режима смачивания (табл. 1; рис. 4, 5, *г*).

Таблица 2

Основные параметры шероховатости поверхности сплавов, подвергнутых облучению фемтосекундным лазером в режиме № 2 (энергия в импульсе 3 мкДж, пиковая плотность энергии в импульсе $0.25 \text{ Дж} \cdot \text{см}^{-2}$, число импульсов в точке $N 1440$ шт., плотность мощности в импульсе $1.6 \cdot 10^{12} \text{ Вт} \cdot \text{см}^{-2}$)

Образец	Среднеарифметическое отклонение профиля R_a , мкм	Высота неровностей профиля по десяти точкам R_z , мкм	Наибольшая величина профиля $R_{\max}$, мкм	Средний шаг неровностей профиля S_m , мкм
Сплав алюминия АД1Н	1.012	4.26	6.474	67.987
Сталь Ст08кп	0.562	2.665	4.46	37.351

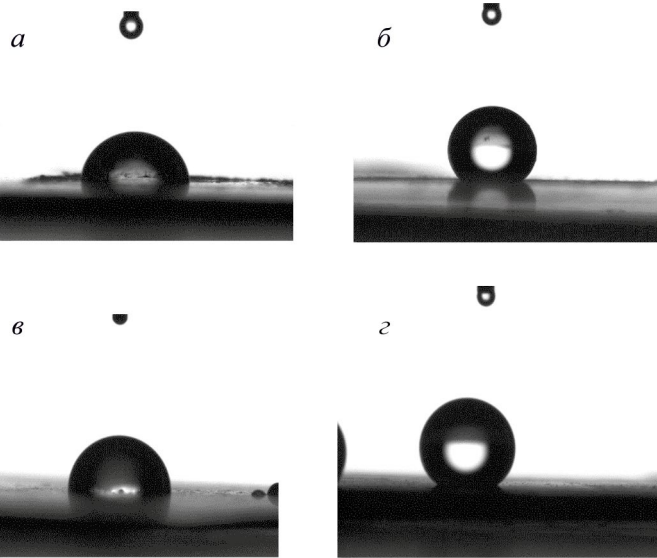


Рис. 4. Фотографии капель воды на поверхности стали (а, б) и сплава алюминия (в, г).

а, в — на необлученных (контрольных) пластинах, б, г — облученных в режиме № 2 (энергия в импульсе 3 мкДж, пиковая плотность энергии в импульсе 0.25 Дж·см⁻², число импульсов в точке N 1440 шт., плотность мощности в импульсе 1.6·10¹² Вт·см⁻²).

Облучение поверхности исследуемых образцов фемтосекундным лазером сопровождается их окрашиванием в черный цвет (табл. 3), оптическая плотность которого возрастает с увеличением энергии облучения. Энергодисперсионный анализ образцов после их модификации (табл. 3) показал, что в их поверхностном слое содержится значительное ко-

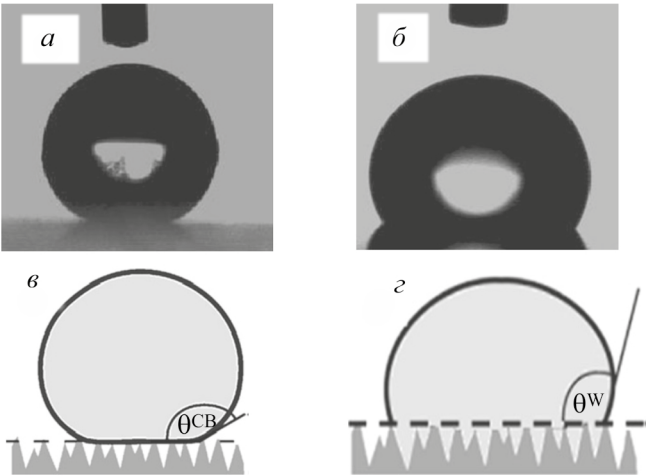


Рис. 5. Статический контактный угол смачивания водой в состоянии Венцеля (а, в) и Касси–Бакстера (б, г), соответственно, гомогенного и гетерогенного режимов смачивания.

личество углерода, а также кислорода, входящего, по-видимому, в состав образующихся оксидов.

Образцы сплавов, подвергнутых облучению с низкой энергией (режим № 1), обладали относительно невысокой гидрофобностью (табл. 1), поэтому с целью повышения гидрофобных свойств их обрабатывали дисперсией аэросила, функционализированного тетраэтоксисиланом, в растворе фторированного лака (рис. 6). Обработка с применением композиции, снижающей поверхностную энергию, привела к появлению у них супергидрофобности. Такая операция позволяет ускорить процесс получения супергидро-

Таблица 3

Оптическая плотность облученных участков поверхности сплавов при различных режимах облучения и содержание углерода и кислорода в поверхностном слое стали

Показатель	Режим		
	№ 1	№ 2	№ 3
Сталь			
Оптическая плотность, усл. ед.	0.4	0.6	1.2
Содержание углерода, мас%	0.7–1.1	1.7–1.95	2.1–2.3
Содержание кислорода, мас%	13.2–14.3	16.2–17.1	18.5–207
Сплав алюминия			
Оптическая плотность, усл. ед.	0.15	0.4	0.6

Примечание. Режим № 1 (энергия в импульсе 2 мкДж, пиковая плотность энергии в импульсе 0.25 Дж·см⁻², число импульсов в точке N 1440 шт., плотность мощности в импульсе 0.45·10¹² Вт·см⁻²); № 2 (энергия в импульсе 3 мкДж, пиковая плотность энергии в импульсе 0.25 Дж·см⁻², число импульсов в точке N 1440 шт., плотность мощности в импульсе 1.6·10¹² Вт·см⁻²); № 3 (энергия в импульсе 4 мкДж, пиковая плотность энергии в импульсе 0.58 Дж·см⁻², число импульсов в точке N 3400 шт., плотность мощности в импульсе 1.9·10¹² Вт·см⁻²).

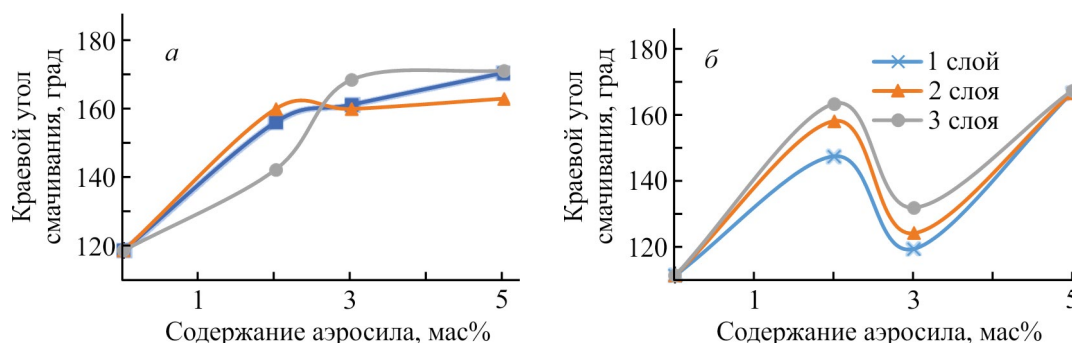


Рис. 6. Зависимость краевого угла смачивания от содержания функционализированного аэросила в растворе фоторированного лака и количества нанесенных слоев покрытия на подложках сплава алюминия АД1Н (а) и стали Ст08кп (б), подвергнутых облучению фемтосекундным лазером в режиме № 1 (энергия в импульсе 2 мкДж, пиковая плотность энергии в импульсе $0.25 \text{ Дж} \cdot \text{см}^{-2}$, число импульсов в точке N 1440 шт., плотность мощности в импульсе $0.45 \cdot 10^{12} \text{ Вт} \cdot \text{см}^{-2}$).

фобной поверхности изделий из данных сплавов и сделать его менее энергозатратным.

Выводы

Изменение энергии, пиковой плотности энергии, плотности мощности в импульсе и количества импульсов фемтосекундного лазерного излучения, воздействующего на поверхности стали Ст08кп и сплава алюминия АД1Н, приводит к формированию различного вида их морфологий: развитого многомасштабного неупорядоченного рельефа, одномерной квазипериодической структуры, микро-рельефа с иерархической (многоуровневой) шероховатостью.

Облучение сплавов с плотностями энергии выше порога фрагментарной абляции, приводящее к образованию полимодальной шероховатости поверхности и накоплению в поверхностном слое углерода, обуславливает существенное увеличение краевых углов смачивания и приобретение ими супергидрофобных свойств.

Для придания супергидрофобных свойств поверхностям сплавов, подвергнутых фемтосекундному лазерному облучению в низкоэнергетическом режиме, потребуется последующее химическое воздействие с применением агентов с низкой поверхностной энергией.

Благодарности

Авторы работы благодарны Е. В. Луценко (Институт физики НАН Беларуси) за предоставленную возможность использования фемтосекундного ИК-лазера по облучению исследуемых образцов сплавов.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (проект № X22-018, № гос. регистрации: 20221090).

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Кажуро Ирина Ивановна, к.х.н.
 ORCID: <https://orcid.org/0009-0009-6293-3037>
 Кошевар Василий Дмитриевич, д.х.н., проф.
 ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6224-9915>
 Шкадрецова Валентина Георгиевна
 ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2331-2336>
 Письменская Александра Сергеевна
 ORCID: <https://orcid.org/0009-0004-1563-4337>

Список литературы

- [1] Ликишат П., Шилле Дж., Мюллер М., Вайсмантель С., Райсс Г. Сравнительное исследование микроструктурирования стали с использованием пико- и фемтосекундных лазерных импульсов // Материалы 31-го Междунар. конгресса по применению лазеров и электрооптики (ICALEO). Анахайм, 2012. С. 1261–1266.
- [2] Рупасов А. Е., Данилов П. А., Ионин А. А., Смирнов Н. А., Кудряшов С. И., Хмельницкий Р. А., Шелыгина С. Н., Левченко А. О., Ширяев В. С. Взаимодействие фемтосекундного лазерного излу-

- чения с халькогенидными стеклами различного состава // Опт. и спектр. 2022. Т. 130. № 4. С. 550–554.
- [3] *Малинский Т. В., Роголин В. Е., Ямицкий В. А.* Пластическая деформация меди и ее сплавов при воздействии наносекундным ультрафиолетовым лазерным импульсом // Физика металлов и материаловедение. 2022. Т. 123. № 2. С. 192–199.
<https://doi.org/10.31857/s0015323022020073>
- [4] *Ашитков С. И., Комаров П. С., Овчинников А. В., Струлёва Е. В., Жаховский В. В., Иногамов Н. А., Агранат М. Б.* Абляция металлов и образование наноструктур под действием фемтосекундных лазерных импульсов // Квант. электроника. 2014. Т. 44. № 6. С. 535–539 [*Ashitkov S. I., Komarov P. S., Ovchinnikov A. V., Struleva E. V., Zhakhovskii V. V., Inogamov N. A., Agranat M. B.* Ablation and nanostructuring of metals by femtosecond laser pulses // Quantum Electronics. 2014. V. 44. N 6. P. 535–539.
<https://doi.org/10.1070/QE2014v044n06ABEH015448>].
- [5] *Nayk B. K., Mool C. G.* Ultrafast laser-induced self-organized conical micro/nano surface structures and their origin // Optics and Laser in Engineering. 2010. V. 48. N 10. P. 966–973.
<https://doi.org/10.1016/j.optlaseng.2010.05.009>
- [6] *Кочуев Д. А., Чкалов Р. В., Прокошев В. Г., Хорьков К. С.* Воздействие лазерного излучения на поверхность твердого тела и формирование микро- и наноструктур // Изв. РАН. Сер. физ. 2020. Т. 84. № 3. С. 443–446.
<https://doi.org/10.31857/S0367676520030151>
- [7] *Костюшко Б. Б., Светохин В. В., Явтушенко И. О.* Исследование влияния различных факторов на структурирование металлов фемтосекундными лазерными импульсами // Изв. вузов. Поволжский регион. 2019. Т. 49. № 1. С. 2105–114.
<https://doi.org/10.21685/2072-3040-2019-1-9>
- [8] *Явтушенко И. О., Кадочкин А. Е., Новиков С. Г., Беринцев А. В., Столяров Д. А.* Экспериментальное исследование процесса структурирования поверхности металла фемтосекундными лазерными импульсами высокой мощности // Изв. Самар. науч. центра РАН. 2013. Т. 15. № 4 (5). С. 1033–1037.
- [9] *Vorobyev A. Y., Guo C.* Femtosecond laser structuring of titanium implants // Appl. Surface Sci. 2007. N 253. P. 7272–7280.
<https://doi.org/10.1016/j.apsus.2007.03.06>
- [10] *Струлева И. Е., Комаров П. С., Ромашевский С. А., Евлашин С. А., Ашитков С. И.* Фемтосекундная лазерная абляция // Теплофизика высоких температур. 2021. Т. 59. № 5. С. 663–667.
<https://doi.org/10.31857/S0040364421050197/>