ДОКЛАДЫ АН ВШ РФ
2019 июль–сентябрь № 3 (44)
ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКИЕ НАУКИ

УДК 532.64; 532.696.1

СМАЧИВАНИЕ ПОВЕРХНОСТЕЙ АЛЮМИНИЕВО-МАГНИЕВОГО СПЛАВА ПОСЛЕ ОБРАБОТКИ ЛАЗЕРНЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ

Д.В. Феоктистов[1], Е.Г. Орлова[2]
[1]*Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН*
[2]*Национальный исследовательский Томский политехнический университет*

На поверхностях алюминиево-магниевого сплава наносекундным лазерным излучением в условиях фиксированной плотности энергии, варьируя скорость линейного перемещения луча и количество линий его прохода, получены упорядоченные текстуры, состоящие из элементов в форме кратеров. Определены трехмерные параметры шероховатости, их зависимости от параметров лазерной обработки алюминиево-магниевого сплава. Свойства смачиваемости поверхностей оценивались по величине статического контактного угла, измеренного с использованием оборудования теневой оптической методики. Установлено, что непосредственно после текстурирования поверхности алюминиево-магниевого сплава свойства смачиваемости улучшаются, со временем они ухудшаются (зарегистрирован рост контактного угла). Сформулирована гипотеза о том, что неравномерное содержание кислорода по поверхности после ее лазерного текстурирования связано не только с термохимическим механизмом преобразований в металле приповерхностного слоя, но и с длительностью периода релаксации теплового поля, а также с механизмом формообразования элемента текстуры (кратера). Обнаружено, что на поверхностях с меньшим содержанием кислорода в приповерхностном слое контактный угол стабилизируется быстрее.

Ключевые слова: смачивание, статический контактный угол, текстура, лазерное излучение, алюминиево-магниевый сплав, содержание кислорода.

DOI: 10.17212/1727-2769-2019-3-18-33

Введение

Лазерное текстурирование металлов – перспективный способ создания поверхностей с уникальными функциональными свойствами, например, гидрофобными/гидрофильными [1], повышенной стойкостью к коррозии [2], биообрастанию [3], органическим загрязнениям [4], абразивному и кавитационному износу [5–7], высокой отражательной способностью [8]. Область применения таких поверхностей широка, охватывает биотехнологии, медицинское оборудование, микроэлектронику, энергетику, авиационную отрасль промышленности [9, 10].

Однако в настоящее время теоретические основы обработки поверхностей металлов лазерным излучением не разработаны на уровне, достаточном для прогностической оценки изменения их функциональных свойств. Эту проблему можно решить при унификации текстур, образуемых на поверхностях металлов, обработанных лазерным излучением, а также при установлении основных закономерностей изменения свойств металлов или сплавов в приповерхностных слоях (их текстуры и элементного состава).

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ, грант № 18-38-00315 мол_а.

© 2019 Д.В. Феоктистов, Е.Г. Орлова

Известно [1–3, 5, 8–12], что после лазерного текстурирования свойства смачиваемости металлов изменяются во времени от гидрофильных до супергидрофобных. Такая инверсия смачивания металлов проявляется не только после обработки лазерным излучением, но и зарегистрирована после нанесения гальванического покрытия на медь с последующим отжигом [13], ультрафиолетового облучения вольфрама (W) [14], титана (Ti) и цинка (Zn) [15], пламенного напыления титана [16]. Сформулировано [12, 17–20] несколько гипотез, объясняющих такое изменение свойств. В условиях текстурирования стали лазерным излучением предполагается [12], что энергия коротковолнового импульса активирует реакцию разложения двуокиси углерода с образованием углерода и активного магнетита [12]. Последний адсорбируется на поверхности. С ростом времени реакция разложения CO_2 продолжается, доля неполярного углерода в приповерхностном слое увеличивается, что в свою очередь инициирует изменение смачивающих свойств. В [17] дается комментарий по поводу того, что объяснение инверсии смачивания переходом из CuO в Cu_2O в [18] противоречит основным положениям теории смачивания, поскольку все оксиды обладают большой поверхностной энергией и являются гидрофильными. В действительности инверсия смачивания связана с внешними загрязнениями текстурированных поверхностей углеводородными соединениями [17]. В [19] поверхность алюминия непосредственно после лазерной обработки пикосекундной длительности проявляла супергидрофильные свойства, что было объяснено авторами [19] ростом толщины оксидной пленки в приповерхностном слое. После текстурирования алюминиевые образцы хранились в разных условиях: в атмосфере газов CO_2, O_2, N_2, в воздушной среде и в воздухе, обогащенном органическими веществами (4-Метилоктановая кислота, 98 %). Установлено, что образцы, помещенные в CO_2, O_2, N_2, по прошествии 30 дней проявляли гидрофильные свойства, а в условиях воздушной среды и среды, обогащенной органическими соединениями, – гидрофобные (контактный угол увеличился до 150°). При этом скорость перехода от гидрофильности к супергидрофобности была значительно выше в среде с газообразными органическими соединениями. Сформулирована гипотеза [19] о механизме инверсии свойств смачиваемости в результате адсорбции органических веществ из атмосферы на поверхность оксидов. В [20] сформулирована гипотеза об изменении смачивающих свойств алюминиевого сплава 7040Т6 после лазерной обработки на основе анализа результатов элементного состава методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Авторы [20] считают, что инверсия смачивания связана с образованием новых функциональных групп неполярного углерода.

На основании анализа [12, 17–20] можно сделать вывод, что все известные гипотезы о преобразовании функциональных свойств поверхностей металлов связаны с изменением элементного состава тонкого приповерхностного слоя. Влияние текстуры (после лазерной обработки поверхности) на функциональные свойства поверхностей металлов не установлено.

Целью работы является установление закономерностей изменения свойств смачиваемости поверхности алюминиево-магниевого сплава, его текстуры и элементного состава после текстурирования наносекундным лазерным излучением в условиях фиксированной плотности энергии, варьирования скорости линейного перемещения луча и количества линий прохода.

1. Методика эксперимента

Текстура на поверхностях алюминиево-магниевого сплава (АМГ6 (мас. %): Al 91.2, Mg 6.8, Mn 0.8, Fe 0.4, Si 0.4, Zn 0.2, Ti 0.1, Cu 0.1) создана с использованием иттербиевого наносекундного импульсного волоконного лазера IPG-Pho-

tonics с длиной волны 1064 нм. Алюминиево-магниевый сплав выбран в связи с его широким применением в различных отраслях техники: строительство, медицина, судостроение, авиация, космическая техника. Во время обработки образцы (подложки), представляющие собой диски диаметром 50 мм и толщиной 5 мм, находились на расстоянии 0,25 м от объектива лазера размером 110 × 110 мм. Последний с помощью двухосевого гальваносканера перемещался в двух направлениях, параллельных относительно обрабатываемой поверхности. Одиночный лазерный импульс, воздействующий на предварительно полированную поверхность, соответствовал гауссовому профилю $M^2 < 2$, фокусировался в пятно диаметром 60 мкм. При фиксированной плотности энергии в импульсе 14,2 Дж/см^2 (выходная мощность – 8 Вт, частота – 20 кГц, длительность импульса – 100 нс) в условиях изменения скорости линейного перемещения луча от 1 до 4 м/с и количества линий его прохода от 5 до 20 на 1 мм сформировано пять текстур, характеризуемых периодом L (расстоянием между центрами соседних элементов (кратеров) текстуры в продольном (L_1) и поперечном направлениях (L_2)). Текстура сформирована с условием, что $L = L_1 = L_2$. Период созданных текстур: 47,0 ± 0,4 мкм; 67,3 ± 0,5 мкм; 74,7 ± 0,2 мкм; 140,0 ± 0,5 мкм и 198,0 ± 3,0 мкм.

Трехмерное изображение микрорельефа образцов получено с помощью профилометрического комплекса «Micro Measure 3D station». Сканирующий электронный микроскоп (СЭМ) JEOL JSM 6000, оснащенный энергодисперсионной системой микроанализа, использовался для определения элементного состава приповерхностного слоя образцов непосредственно перед текстурированием и после него через каждые семь дней до стабилизации свойств смачиваемости (прекращения роста статического контактного угла θ).

Исследования свойств смачиваемости текстурированных лазерным излучением металлических поверхностей проводились с использованием теневой методики на экспериментальной установке, схема которой представлена на рис. 1.

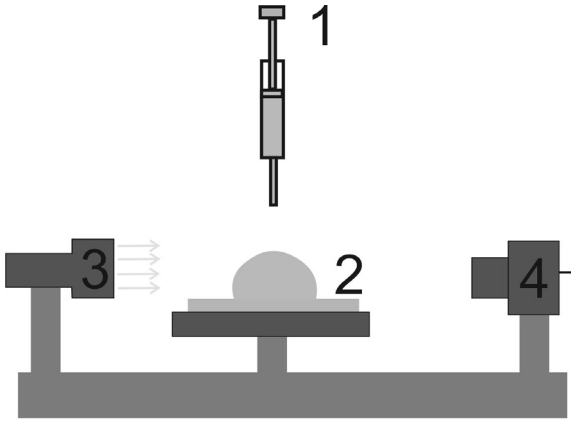


Рис. 1 – Схема экспериментальной установки:
1 – электронный дозатор; *2* – подложка; *3* – телецентрическая труба; *4* – фотокамера

Fig. 1 – A Scheme of the experimental setup:
1 is an electronic dispenser; *2* is a substrate; *3* is a telecentric pipe; *4* is a photo camera

Капля дистиллированной воды объемом 10 мкл дозировалась электронным дозатором *1* на подложку *2*. Свет от источника проходил через телецентрическую

трубу *3*, преобразовывался в плоскопараллельный и освещал каплю. Теневые фотоизображения, полученные с использованием фотокамеры *4*, обрабатывались методом гониометрии («Юнга-Лапласа» [21]). Подробное описание экспериментальной установки приведено в [22].

2. Результаты и обсуждение

Изображения микроструктуры поверхностей алюминиево-магниевого сплава, текстурированных лазерным излучением, и полированной (использовалась для сравнения изменения свойств смачиваемости) представлены на рис. 2.

Из рис. 2, *е* видно, что на полированной поверхности помимо алюминия (серого цвета) хаотично расположены включения (градация цвета от белого до черного), входящие в сплав АМГ6 (магния, магналия, железа, кремния, цинка, титана и меди), также на поверхности расположены углубления и выступы нанометрового размера.

По результатам анализа микротекстур, сформированных лазерной обработкой (рис. 2, *а–д*), можно сделать вывод, что они упорядочены, представляют собой совокупность кратеров округлой формы с агломератами застывших струек и капель металла, осажденного в процессе формирования соседних кратеров. Диаметр кратеров равен $d = 45{,}5 \pm 1{,}3$ мкм, их кромки образованы металлом, выдавленным из эпицентра воздействия светового луча ударной волной [23]. С увеличением периода текстуры возрастает площадь необработанной лазерным излучением поверхности.

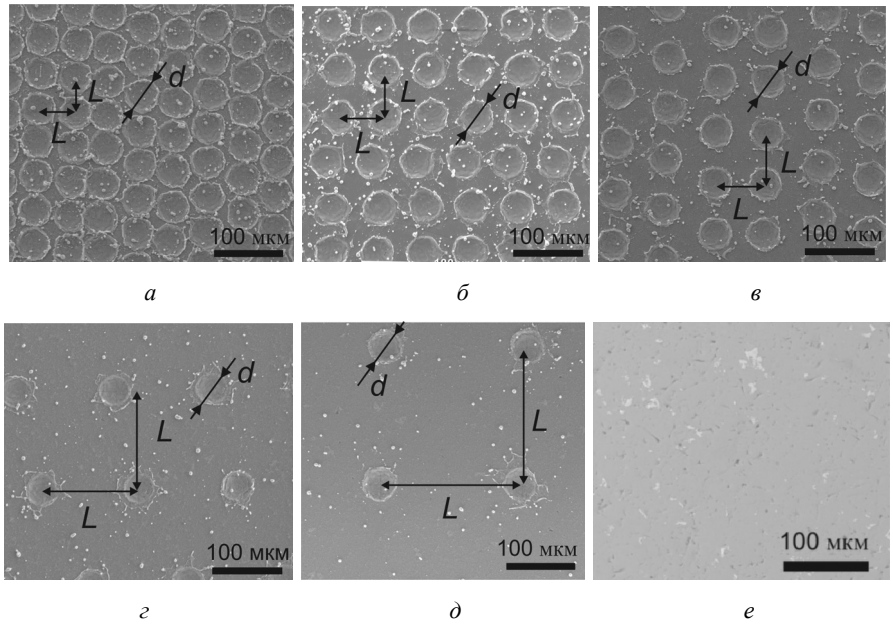


Рис. 2 – Изображения микроструктуры поверхностей:

а – $L = 47{,}0 \pm 0{,}4$ мкм; *б* – $L = 67{,}3 \pm 0{,}5$ мкм; *в* – $L = 74{,}7 \pm 0{,}2$ мкм; *г* – $L = 140{,}0 \pm 0{,}5$ мкм; *д* – $L = 198{,}0 \pm 3{,}0$ мкм; *е* – полированная

Fig. 2 – Images of surface microstructures:

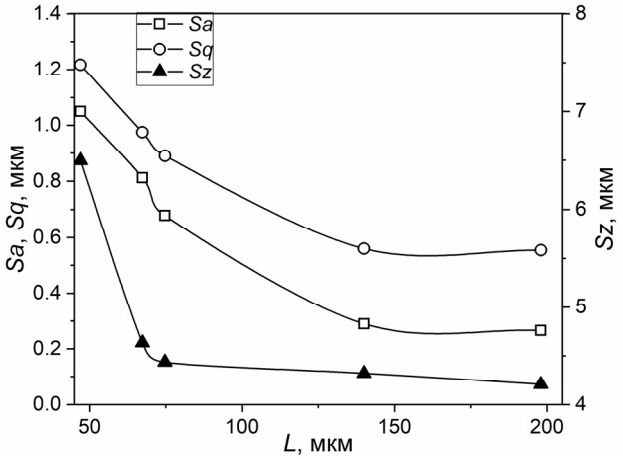
a is $L = 47{,}0 \pm 0{,}4$ μm; *b* is $L = 67{,}3 \pm 0{,}5$ μm; *c* is $L = 74{,}7 \pm 0{,}2$ μm; *d* is $L = 140{,}0 \pm 0{,}5$ μm; *e* is $L = 198{,}0 \pm 3{,}0$ μm; *f* is polished

Геометрические размеры сформированных текстур оценены количественно (рис. 3), используя трехмерные параметры шероховатости (согласно ISO 25178-2:2012, ISO 25178-2:2012), амплитудные: Sa – среднее арифметическое отклонение поверхности, мкм; Sq – среднее квадратичное отклонение поверхности, мкм; Sz – максимальная высота неровностей поверхности, мкм; Ssk – асимметрия; Sku – эксцесс; гибридные: Sdq – среднее квадратичное отклонение наклонов неровностей поверхности, Sdr – развернутое соотношение пограничной площади поверхности ограниченного масштаба, %.

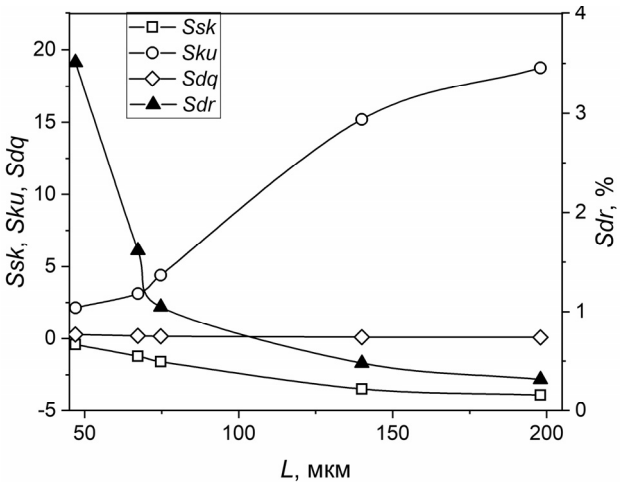
Установлены связи между расположением элементов текстуры в форме кратеров относительно друг друга, средним арифметическим отклонением поверхности Sa и средним квадратичным отклонением поверхности Sq (рис. 3, *а*). В условиях обработки поверхности алюминиево-магниевого сплава АМГ6 лазерным текстурированием при фиксированной плотности энергии в импульсе 14,2 Дж/см^2 и световом пятне 60 мкм создана упорядоченная текстура без наложения кратеров с максимально близким их расположением относительно другу друга. Шероховатость текстуры такой поверхности по оценкам Sa и Sq увеличилась более чем в 15 раз (рис. 3, *а*) в сравнении с полированной поверхностью ($Sa = 0{,}061$ мкм и $Sq = 0{,}077$ мкм). Эти параметры дают представление об общих амплитудных свойствах поверхности, но не позволяют различать пики и впадины, которые влияют на смачиваемость поверхности [22]. Зависимости Sa и Sq от периода текстуры (рис. 3, *а*) имеют однотипный характер. Известно [24], что параметр Sq не обладает преимуществами перед Sa, поэтому рекомендуется использовать только Sa [24].

Параметр асимметрии Ssk характеризует симметрию высот неровностей относительно средней плоскости. Установлено, что полированной поверхности соответствует $Ssk = 0{,}33$. Последнее свидетельствует о том, что распределение высот неровностей нанометрового масштаба близко к симметричной форме (абсолютной симметрии соответствует $Ssk = 0$). Положительные значения этого параметра показывают, что на поверхности расположены высокие относительно неглубоких впадин неровности. Отрицательные значения параметра Ssk поверхностей, текстурированных лазерным излучением (рис. 3, *б*), иллюстрируют асимметрию расположения кратеров относительно друг друга (с увеличением L повышается асимметрия кратеров на поверхности, Ssk уменьшается). Отрицательные значения параметра Ssk также свидетельствуют о том, что на поверхности преобладают глубокие впадины относительно невысоких выступов.

Эксцесс выражает степень «плосковершинности». Полированная поверхность характеризуется $Sku = 3{,}03$. Последнее показывает, что неровности имеют симметричное распределение (абсолютно симметричное распределение соответствует $Sku = 3{,}00$). Значение эксцесса поверхности при $L = 47{,}0$ мкм, равное 2,14, показывает, что вершины кромок ниже гауссовского распределения. Поверхности с периодом 140,0 мкм и 198,0 мкм, более чем 3 раза превышающим размер одиночного элемента текстуры, характеризуются $Sku = 15{,}2$ и 18,8 соответственно. В таких условиях параметр эксцесса не может быть использован для анализа степени «плосковершинности» распределения. Однако Sku характеризует пространственное расположение высот, которые образованы кромками кратеров. Чем выше значение Sku, тем значительнее асимметрия в расположении высот по поверхности.



а



б

Рис. 3 – Зависимости параметров шероховатости от периода текстуры обработанных поверхностей:

а – Sa, Sa, Sz; *б* – Ssk, Sku, Sdq, Sdr

Fig. 3 – Dependences of roughness parameters on the texture period of processed surfaces:

a is Sa, Sa, Sz; *b* is Ssk, Sku, Sdq, Sdr

Параметр Sz, характеризующий экстремальную высоту поверхностей, текстурированных лазерным излучением, на порядок выше этой величины полированной поверхности ($Sz = 0{,}559$ мкм). С увеличением L значение Sz уменьшается экспоненциально (рис. 3, *а*).

Гибридный параметр Sdq является мерой отклонения поверхности от идеально гладкой, для полированной он равен 0,0134. У поверхностей, текстурированных лазерным излучением, среднее квадратичное отклонение наклонов неровностей поверхности достигает 0,27 (поверхность с $L = 47{,}0$ мкм). Параметр Sdr характеризует приращение площади относительно идеально гладкой поверхности

в процентах, для полированной – $Sdr = 0{,}009$ %. Оба параметра увеличиваются с уменьшением периода текстуры, что связано с увеличением количества элементов на единицу площади и отклонения поверхности от гладкой. Однако даже в случае периода текстуры $L = 47{,}0$ мкм приращение площади незначительно и не превышает 4 %. Последнее связано с небольшой глубиной кратеров (3,5 мкм).

В проведенных экспериментах установлено, что статический контактный угол (СКУ) на полированной поверхности сплава АМГ6 составил $\theta = 88{,}1 \pm 2{,}6°$. Абсолютная погрешность определения θ не превышала 2,6° (включает погрешность метода Юнга–Лапласа и случайную ошибку). Непосредственно после текстурирования зарегистрировано полное смачивание поверхности с периодом текстуры 47,0 мкм (капля трансформировалась в тонкую пленку). На поверхностях с $L = 67{,}3$ мкм, 74,7 мкм, 140,0 мкм и 198,0 мкм СКУ непосредственно после текстурирования уменьшился до 59,3, 63,4, 64,4 и 65,0° соответственно. С течением времени свойства смачиваемости ухудшались (контактный угол увеличивался (рис. 4)). Через 7–60 дней (в зависимости от периода) рост контактного угла прекращался, свойства смачиваемости не изменялись.

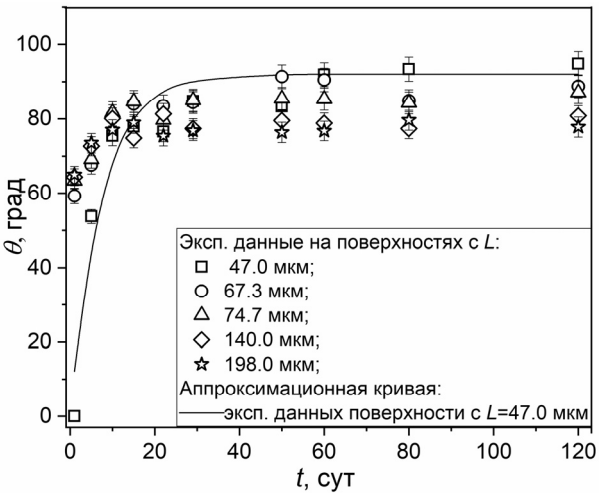


Рис. 4 – Зависимости изменения статического контактного угла во времени после лазерного текстурирования поверхностей алюминиево-магниевого сплава АМГ6

Fig. 4 – Time dependences of a static contact angle change on exposure time measured on processed aluminum-magnesium surfaces

Изменение контактных углов во времени описывается экспоненциальной зависимостью вида [15]

$$\theta = \theta_{\text{уст}}(1 - e^{-t/a}), \tag{1}$$

где $\theta_{\text{уст}}$ – установившееся значение контактного угла на текстурированной поверхности; a – константа, характеризующая время, за которое значение контактного угла превысит 50 % от установившегося значения.

Значения установившихся углов $\theta_{\text{уст}}$, времени их стабилизации t и констант a сведены в табл. 1.

Таблица 1 / Table 1

Параметры экспоненциальной зависимости (1)
Parameters of exponential dependence (1)

Поверхность с периодом L, мкм	47,0	67,3	74,7	140,0	198,0
$\theta_{уст}$, град	92,1	84,7	84,2	77,8	76,7
t , сут.	60	19	15	9	7
a , сут.	7,10	0,82	0,45	0,58	0,53

На рис. 5 представлены зависимости статических контактных углов, измеренных после лазерного текстурирования, от периода текстуры поверхностей.

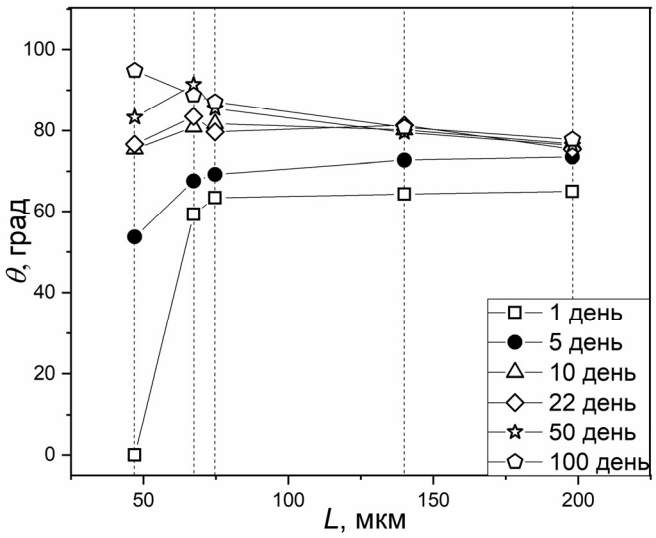


Рис. 5 – Зависимости статического контактного угла от периода текстуры поверхностей, обработанных лазерным излучением

Fig. 5 – Dependences of a static contact angle on the texture period of surfaces processed by laser radiation

По результатам анализа рис. 5 установлено, что изменение свойств смачиваемости (рост контактного угла) наиболее интенсивно происходит в первые пять дней после текстурирования. Изменяя расстояние между центрами соседних элементов (кратеров) текстуры, можно улучшить свойства смачиваемости до состояния полного растекания жидкости в пленку. С ростом периода текстуры свойства смачиваемости ухудшаются (статический контактный угол увеличивается). Аналогичные результаты получены [25] в условиях текстурирования фемтосекундным титан-сапфировым лазером поверхностей нержавеющей стали. Установлено, что с уменьшением расстояния между углублениями свойства смачиваемости улучшаются [25].

Известно [26], что увеличение шероховатости приводит к уменьшению контактного угла на гидрофильных и его росту на гидрофобных поверхностях. Последнее согласуется с уравнением Венцеля [26] ($\cos\theta_r = r\cos\theta$, где θ_r – статический угол на шероховатой поверхности; r – параметр шероховатости, характеризующий отношение фактической площади к ее проекции; θ – статический угол

на гладкой поверхности). После лазерного текстурирования параметр r увеличивается с уменьшением периода текстуры. Следовательно, экспериментально полученные зависимости статического контактного угла от периода текстуры поверхностей (рис. 5) согласуются с выводами, сделанными на основе уравнения Венцеля. Стоит отметить, что на поверхностях с менее плотным расположением элементов ($L =$ 140 мкм и 198 мкм) рост контактного угла во времени происходит быстрее (рис. 5).

Известно [5], что на контактный угол влияют текстура (шероховатость) и химический состав поверхности. При лазерной обработке сплава АМГ6 инициировалась реакция окисления, изменилось процентное содержание элементного состава приповерхностного слоя сплава.

Установлено, что элементный состав приповерхностного слоя изменяется непосредственно после лазерного текстурирования. С течением времени после текстурирования элементный состав остается постоянным. Серия анализов элементного состава выполнена при идентичных условиях в течение 60 дней. Содержание кислорода в тонком слое полированной поверхности не превышало 0,7 % (мас.), на текстурированных поверхностях оно неравномерно по поверхности и зависит от периода текстуры L (рис. 6). В центре кратера доля кислорода меньше, чем на его кромках. Аналогичный результат был зарегистрирован [27] в условиях образования текстуры лазерным излучением на поверхностях образцов из титана Ti6Al4V и алюминия AA2024-T3. В [28] предложена гипотеза, что доля кислорода в углублении ниже по причине образования плазмы, которая защищает дно углубления от воздействия окружающей среды.

Также установлено, что с увеличением L доля кислорода уменьшается (рис. 6). Можно предположить, что последнее связано с термохимическим механизмом преобразований в металле приповерхностного слоя образца после лазерного облучения движущимся световым пятном. С момента образования на поверхности светового пятна инициируется процесс нагрева с последующим плавлением и испарением металла. Капли образованной жидкой фазы удаляются из зоны воздействия излучения за счет действия сил, обусловленных избыточным давлением паров металла [29]. Начинается абляция [29], приводящая к формообразованию кратера. Испарившийся металл конденсируется с последующей кристаллизацией по периферии светового пятна, образуя кромку кратера, а также в виде капель, вытянутых в радиальном направлении от эпицентра облучения. Стоит отметить, что на формообразование элемента текстуры в форме кратера может влиять и ударная волна, инициированная световым излучением [23]. Механизмами возникновения таких волн могут быть как расширение металла вследствие его быстрого нагрева до сверхвысоких температур, так и последствия испарения материала с поверхности образца. В результате металл в области воздействия светового пятна получает импульс отдачи, направленный от поверхности в глубь материала [30]. Расплав металла за счет такого импульса выдавливается от центра светового пятна к периферии. Можно сформулировать гипотезу о том, что последнее является причиной образования кромки кратера. При воздействии лазерного излучения на поверхность металла инициируется процесс окисления. Количество адсорбированного кислорода в приповерхностном слое сплава зависит от температуры и времени нагрева металла [31]. С увеличением температуры содержание адсорбированного кислорода растет.

Температура поверхности металла помимо параметров излучения зависит от условий движения светового пятна по поверхности. Если время линейного перемещения луча будет больше эффективного времени воздействия луча на поверхность, то тепло, аккумулированное металлом при создании соседнего кратера, не

успевает рассеяться из зоны облучения последующего кратера. Последнее является причиной большего содержания кислорода в приповерхностном слое образца (рис. 6) с меньшим периодом текстуры.

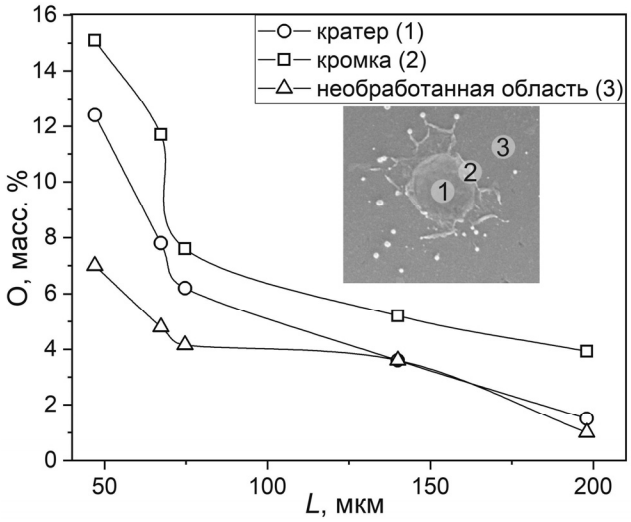


Рис. 6 – Зависимости содержания кислорода от периода текстуры поверхностей, обработанных лазерным излучением

Fig. 6 – Dependences of oxygen content on the texture period of surfaces processed by laser radiation

Можно предположить, что большее содержание кислорода в кромке кратера (рис. 6) по сравнению с центром зависит от механизма формообразования кратера. Металл в центре лазерного луча нагревается до более высоких температур, чем по периметру. Кромка кратера образована расплавом металла, перемещенным из центра кратера под действием давления, обусловленного ударной волной.

На поверхностях присутствуют области, не обработанные лазерным излучением (см. рис. 2). По результатам анализа элементного состава в металле на таких участках установлено более высокое по сравнению с полированной поверхностью (0,7 %) содержание кислорода (рис. 6), достигающее 7 %. Последнее можно объяснить тем, что металл в этих областях нагревается до высоких температур в результате теплопроводности. Также содержание кислорода в необработанной области сплава зависит от периода L, что связано с длительностью периода релаксации теплового поля (время, за которое остывает металл от предшествующего импульса) при формировании текстуры. В экспериментах частота была постоянной (20 кГц). Количество импульсов в единичной области за определенное время контролировалось скоростью перемещения луча лазера и количеством линий прохода. Увеличение количества лазерных импульсов в единичной области за определенное время (вследствие уменьшения скорости перемещения луча и увеличения количества линий прохода) приводило к увеличению температуры металла.

При сопоставлении результатов анализа изменения СКУ (см. рис. 4) и содержания кислорода (рис. 6) после текстурирования можно сделать следующий вывод. На поверхностях с меньшим содержанием кислорода в приповерхностном слое (с периодом 140,0 мкм и 198,0 мкм) контактный угол стабилизируется быстрее.

Заключение

Лазерное текстурирование является технически простым и малозатратным методом получения упорядоченных текстур в форме кратеров. Изменяя период текстуры, сформированной лазерным излучением на алюминиево-магниевом сплаве, можно изменить не только шероховатость поверхности в широких диапазонах варьирования параметров (Sa, Sq, Sz, Ssk, Sku, Sdq, Sdr), характеризующих ее, но и свойства смачиваемости (до супергидрофильности).

После лазерного текстурирования поверхностей алюминиево-магниевого сплава АМГ6 свойства смачиваемости изменяются во времени. Скорость их изменения наиболее интенсивна в первые пять дней после текстурирования и зависит от плотности энергии в импульсе и периода текстуры. Изменяя расстояние между центрами соседних элементов (кратеров) текстуры, можно улучшить свойства смачиваемости до состояния полного смачивания (супергидрофильности) поверхности. С ростом периода текстуры свойства смачиваемости ухудшаются (статический контактный угол увеличивается). С менее плотным расположением элементов (кратеров) текстуры рост контактного угла во времени происходит быстрее.

Элементный состав приповерхностного слоя сплава изменяется непосредственно после лазерного текстурирования, его изменений во времени после лазерной обработки не происходит. Содержание кислорода неравномерно в приповерхностном слое текстурированного сплава и зависит от периода текстуры. С увеличением последнего доля кислорода уменьшается. В центре кратера доля кислорода меньше, чем на его кромках. В местах, где поверхность не была подвержена прямому воздействию лазерного излучения, но находящейся вблизи эпицентров облучения, содержание кислорода в приповерхностном слое выросло по сравнению с полированной (необработанной лазерным излучением) поверхностью. Сформулирована гипотеза о том, что неравномерное содержание кислорода по поверхности после ее лазерного текстурирования связано не только с термохимическим механизмом преобразований в металле приповерхностного слоя, но и с длительностью периода релаксации теплового поля, а также с механизмом формообразования элемента текстуры (кратера). Последний связан с ударной волной, инициированной световым излучением, которая является следствием как расширения металла при его нагреве до сверхвысоких температур, так и испарения материала с поверхности.

Обнаружена зависимость статического контактного угла от содержания кислорода в приповерхностном слое сплава. На поверхностях с меньшим содержанием кислорода в тонком слое стабилизация свойств смачиваемости происходит быстрее.

ЛИТЕРАТУРА

1. Fabrication of nano-structured super-hydrophobic film on aluminum by controllable immersing method / R. Wu, S. Liang, A. Pan, Z. Yuan, Y. Tang, X. Tan, D. Guan, Y. Yu // Applied Surface Science. – 2012. – Vol. 258. – P. 5933–5937. – DOI: 10.1016/j.apsusc.2011.10.029.
2. Laser textured superhydrophobic surfaces and their applications for homogeneous spot deposition / V.D. Ta, A. Dunn, T. Wasley, J. Li, R.W. Kay, J. Stringer, P. J. Smith, E. Esenturk, C. Connaughton, J.D. Shepharda // Applied Surface Science. – 2016. – Vol. 365. – P. 153–159. – DOI: 10.1016/j.apsusc.2016.01.019.
3. Anti-biofouling superhydrophobic surface fabricated by picosecond laser texturing of stainless steel / K. Sun, H. Yanga, W. Xue, A. He, D. Zhu, W. Liu, K. Adeyemi, Y. Cao // Applied Surface Science. – 2018. – Vol. 436. – P. 263–267. – DOI: 10.1016/j.apsusc.2017.12.012.

4. Investigation on bacterial adhesion and colonisation resistance over laser-machined micro patterned surfaces / A. Chebolu, B. Laha, M. Ghosh, Nagahanumaiah // Micro and Nano Letters. – 2013. – Vol. 8. – P. 280–283. – DOI: 10.1049/mnl.2013.0109.
5. **Min T.** Design and fabrication of super-hydrophobic surfaces by laser micro/nano-processing: Ph.D. Thesis. – Singapore: National University of Singapore, 2012. – 142 p.
6. Nanosecond laser micro- and nanotexturing for the design of a superhydrophobic coating robust against long-term contact with water, cavitation, and abrasion / A.M. Emelyanenko, F.M. Shagieva, A.G. Domantovsky, L.B. Boinovich // Applied Surface Science. – 2015. – Vol. 332. – P. 513–517. – DOI: 10.1016/j.apsusc.2015.01.202.
7. Not simply repel water: the diversified nature of corrosion protection by superhydrophobic coatings / L.B. Boinovich, A.M. Emelyanenko, A.D. Modestov, A.G. Domantovsky, K.A. Emelyanenko // Mendeleev Communications. – 2017. – Vol. 27. – P. 254–256. – DOI: 10.1016/j.mencom.2017.05.012.
8. **Vorobyev A.Y., Guo C.** Multifunctional surfaces produced by femtosecond laser pulses // Journal of Applied Physics. – 2015. – Vol. 117. – P. 033103-1–033103-5. – DOI: 10.1063/1.4905616.
9. **Gamaly E.G.** Femtosecond laser-matter interaction: theory, experiments and applications. – Singapore: Pan Stanford Publishing, 2011. – 350 p.
10. Synergistic effect of superhydrophobicity and oxidized layers on corrosion resistance of aluminum alloy surface textured by nanosecond laser treatment / L.B. Boinovich, A.M. Emelyanenko, A.D. Modestov, A.G. Domantovsky, K.A. Emelyanenko // ACS Applied Materials and Interfaces. – 2015. – Vol. 7. – P. 19500–19508. – DOI: 10.1021/acsami.5b06217.
11. Superhydrophobic surfaces fabricated by femtosecond laser with tunable water adhesion: from lotus leaf to rose petal / J. Long, P. Fan, D. Gong, D. Jiang, H. Zhang, L. Li, M. Zhong // ACS Applied Materials and Interfaces. – 2015. – Vol. 7. – P. 9858–9865. – DOI: 10.1021/acsami.5b01870.
12. Surface texturing of aluminium alloy AA2024-T3 by picosecond laser: effect on wettability and corrosion properties / J.I. Ahuir-Torres, M.A. Arenas, W. Perrie, G. Dearden, J. de Damborenea // Surface and Coatings Technology. – 2017. – Vol. 321. – P. 279–291. – DOI: 10.1016/j.surfcoat.2017.04.056.
13. Combined surface hardening and laser patterning approach for functionalising stainless steel surfaces / A. Garcia-Giron, J.-M. Romano, Y. Liang, B. Dashtbozorg, H. Dong, P. Pencheva, S.S. Dimov // Applied Surface Science. – 2018. – Vol. 439. – P. 516–524. – DOI: 10.1016/j.apsusc.2018.01.012.
14. Triangular laser-induced submicron textures for functionalising stainless steel surfaces / J.-M. Romano, A. Garcia-Giron, P. Penchev, S. Dimov // Applied Surface Science. – 2018. – Vol. 440. – P. 162–169. – DOI: 10.1016/j.apsusc.2018.01.086.
15. **Kietzig A.-M.**, **Hatzikiriakos S.G., Englezos P.** Patterned superhydrophobic metallic surfaces // Langmuir. – 2009. – Vol. 25. – P. 4821–4827. – DOI: 10.1021/la8037582.
16. Controlling wettability and photochromism in a dual-responsive tungsten oxide film / S. Wang, X. Feng, J. Yao, L. Jiang // Angewandte Chemie International Edition. – 2006. – Vol. 45. – P. 1264–1267. – DOI: 10.1002/anie.200502061.
17. Comment on «Nanosecond laser textured superhydrophobic metallicsurfaces and their chemical sensing applications» by Duong V. Ta, Andrew Dunn, Thomas J. Wasley, Robert W. Kay, Jonathan Stringer, Patrick J. Smith, Colm Connaughton, Jonathan D. Shephard (Appl. Surf. Sci. 357 (2015) 248–254) / L.B. Boinovich, A.M. Emelyanenko, K.A. Emelyanenko, A.G. Domantovsky, A.A. Shiryaev // Applied Surface Science. – 2016. – Vol. 379. – P. 111–113. – DOI: 10.1016/j.apsusc.2016.04.056.
18. **Wang G.**, **Zhang T.-Y.** Oxygen adsorption induced superhydrophilic-to-superhydrophobic transition on hierarchical nanostructured CuO surface // Journal of Colloid and Interface Science. – 2012. – Vol. 377. – P. 438–441. – DOI: 10.1016/j.jcis.2012.03.035.
19. Superhydrophilicity to superhydrophobicity transition of picosecond laser microstructured aluminum in ambient air / J. Long, M. Zhong, H. Zhang, P. Fan // Journal of Colloid and Interface Science. – 2015. – Vol. 441. – P. 1–9. – DOI: 10.1016/j.jcis.2014.11.015.
20. Time dependency of the hydrophilicity and hydrophobicity of metallic alloys subjected to femtosecond laser irradiations / P. Bizi-bandoki, S. Valette, E. Audourard, S. Benayoun //

Applied Surface Science. – 2013. – Vol. 273. – P. 399–407. – DOI: 10.1016/j.apsusc.2013.02.054.
21. **Hoorfar M.**, **Neumann A.W.** Recent progress in axisymmetric drop shape analysis (ADSA) // Advances in Colloid and Interface Science. – 2006. – Vol. 121. – P. 25–49. – DOI: 10.1016/j.cis.2006.06.001.
22. Spreading of a distilled water droplet over polished and laser-treated aluminum surfaces / E.G. Orlova, D.V. Feoktistov, G.V. Kuznetsov, K.O. Ponomarev // European Journal of Mechanics B/Fluids. – 2018. – Vol. 68. – P. 118–127. – DOI: 10.1016/j.euromechflu.2017.12.002.
23. Генерация ударных волн при взаимодействии мощного лазерного излучения с поликристаллическими мишенями / И.Н. Бурдонский, А.Ю. Гольцов, А.Г. Леонов, К.Н. Макаров, И.С. Тимофеев, В.Н. Юфа // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Термоядерный синтез. – 2013. – Т. 36. – С. 8–18.
24. **Thomas T.R.** Rough surfaces. – 2nd ed. – London: Imperial College Press, 1999. – 279 p.
25. **Sarbada S., Shin Y.C.** Superhydrophobic contoured surfaces created on metal and polymer using a femtosecond laser // Applied Surface Science. – 2017. – Vol. 405. – P. 465–475. – DOI: 10.1016/j.apsusc.2017.02.019.
26. **Wenzel R.N.** Resistance of solid surfaces to wetting by water // Industrial and Engineering Chemistry. – 1936. – Vol. 28. – P. 988–994. – DOI: 10.1021/ie50320a024.
27. Influence of laser parameters in surface texturing of Ti6Al4V and AA2024-T3 alloys / J.I. Ahuir-Torres, M.A. Arenas, W. Perrie, J. de Damborenea // Optics and Lasers in Engineering. – 2018. – Vol. 103. – P. 100–109. – DOI: 10.1016/j.optlaseng.2017.12.004.
28. Chemical composition of dome-shaped structures grown on titanium by multi-pulse Nd: YAG laser irradiation / E. Gyorgy, A. Perez del Pino, P. Serra, J.L. Morenza // Applied Surface Science. – 2004. – Vol. 222. – P. 415–422. – DOI: 10.1016/j.apsusc.2003.09.010.
29. **Либенсон М.Н.** Поверхностные электромагнитные волны в оптике // Соросовский образовательный журнал. – 1996. – № 11. – С. 103–110.
30. **Голубев В.С.**, **Лебедев Ф.В.** Физические основы технологических лазеров. – М.: Высшая школа, 1987. – 191 с. – (Лазерная техника и технология; кн. 1).
31. Oxidation of nano-sized aluminum powders / A.B. Vorozhtsov, M. Lerner, N. Rodkevich, H. Nie, A. Abraham, M. Schoenitzc, E.L. Dreizin // Thermochimica Acta. – 2016. – Vol. 636. – P. 48–56. – DOI: 10.1016/j.tca.2016.05.003.

WETTING OF ALUMINUM-MAGNESIUM ALLOY SURFACES AFTER LASER PROCESSING

Feoktistov D.V.[1], Orlova E.G.[2]

[1]*Institute of Thermophysics Siberian Branch, Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, Russian Federation*
[2]*National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russian Federation*

The order dimple-like textures were created on the aluminum-magnesium alloy surfaces by nanosecond laser radiation under conditions of constant fluence by varying the beam linear speed and the number of lines per 1 mm. Three-dimensional roughness parameters and their dependences on parameters of laser processing of the aluminum-magnesium alloy were defined. Wetting of surfaces was estimated by a static contact angle measured by using the equipment of the shadow optic method. Wetting of aluminum-magnesium alloy surfaces enhances immediately after laser texturing, but it gets worse with time (static contact angle increases). The uneven oxygen content over the textured surface is hypothesized to be connected not only with the thermochemical mechanism of transformations in the near surface layer metal but also with the mechanism of the texture element formation (dimple formation). We found out that a static contact angle stabilizes faster on surfaces with lower oxygen content in the surface layer.

Keywords: wetting, static contact angle, texture, laser radiation, aluminum-magnesium alloy, oxygen content.

DOI: 10.17212/1727-2769-2019-3-18-33

REFERENCES

1. Wu R., Liang S., Pan A., Yuan Z., Tang Y., Tan X., Guan D., Yu Y. Fabrication of nanostructured super-hydrophobic film on aluminum by controllable immersing method. *Applied Surface Science*, 2012, vol. 258, pp. 5933–5937. DOI: 10.1016/j.apsusc.2011.10.029.
2. Ta V.D., Dunn A., Wasley T., Li J., Kay R.W., Stringer J., Smith P.J., Esenturk E., Connaughton C., Shepharda J.D. Laser textured superhydrophobic surfaces and their applications for homogeneous spot deposition. *Applied Surface Science*, 2016, vol. 365, pp. 153–159. DOI: 10.1016/j.apsusc.2016.01.019.
3. Sun K., Yanga H., Xue W., He A., Zhu D., Liu W., Adeyemi K., Cao Y. Anti-biofouling superhydrophobic surface fabricated by picosecond laser texturing of stainless steel. *Applied Surface Science*, 2018, vol. 436, pp. 263–267. DOI: 10.1016/j.apsusc.2017.12.012.
4. Chebolu A., Laha B., Ghosh M., Nagahanumaiah. Investigation on bacterial adhesion and colonisation resistance over laser-machined micro patterned surfaces. *Micro and Nano Letters*, 2013, vol. 8, pp. 280–283. DOI: 10.1049/mnl.2013.0109.
5. Min T. *Design and fabrication of super-hydrophobic surfaces by laser micro/nano-processing*. Ph.D. Thesis. Singapore, National University of Singapore, 2012. 142 p.
6. Emelyanenko A.M., Shagieva F.M., Domantovsky A.G., Boinovich L.B. Nanosecond laser micro- and nanotexturing for the design of a superhydrophobic coating robust against long-term contact with water, cavitation, and abrasion. *Applied Surface Science*, 2015, vol. 332, pp. 513–517. DOI: 10.1016/j.apsusc.2015.01.202.
7. Boinovich L.B., Emelyanenko A.M., Modestov A.D., Domantovsky A.G., Emelyanenko K.A. Not simply repel water: the diversified nature of corrosion protection by superhydrophobic coatings. *Mendeleev Communications*, 2017, vol. 27, pp. 254–256. DOI: 10.1016/j.mencom.2017.05.012.
8. Vorobyev A.Y., Guo C. Multifunctional surfaces produced by femtosecond laser pulses. *Journal of Applied Physics*, 2015, vol. 117, pp. 033103-1–033103-5. DOI: 10.1063/1.4905616.
9. Gamaly E.G. *Femtosecond laser-matter interaction: theory, experiments and applications*. Singapore, Pan Stanford Publishing, 2011. 350 p.
10. Boinovich L.B., Emelyanenko A.M., Modestov A.D., Domantovsky A.G., Emelyanenko K.A. Synergistic effect of superhydrophobicity and oxidized layers on corrosion resistance of aluminum alloy surface textured by nanosecond laser treatment. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2015, vol. 7, pp. 19500–19508. DOI: 10.1021/acsami.5b06217.
11. Long J., Fan P., Gong D., Jiang D., Zhang H., Li L., Zhong M. Superhydrophobic surfaces fabricated by femtosecond laser with tunable water adhesion: from lotus leaf to rose petal. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2015, vol. 7, pp. 9858–9865. DOI: 10.1021/acsami.5b01870.
12. Ahuir-Torres J.I., Arenas M.A., Perrie W., Dearden G., Damborenea J. de. Surface texturing of aluminium alloy AA2024-T3 by picosecond laser: Effect on wettability and corrosion properties. *Surface and Coatings Technology*, 2017, vol. 321, pp. 279–291. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2017.04.056.
13. Garcia-Giron A., Romano J.-M., Liang Y., Dashtbozorg B., Dong H., Pencheva P., Dimov S.S. Combined surface hardening and laser patterning approach for functionalising stainless steel surfaces. *Applied Surface Science*, 2018, vol. 439, pp. 516–524. DOI: 10.1016/j.apsusc.2018.01.012.
14. Romano J.-M., Garcia-Giron A., Penchev P., Dimov S. Triangular laser-induced submicron textures for functionalising stainless steel surfaces. *Applied Surface Science*, 2018, vol. 440, pp. 162–169. DOI: 10.1016/j.apsusc.2018.01.086.
15. Kietzig A.-M., Hatzikiriakos S.G., Englezos P. Patterned superhydrophobic metallic surfaces. *Langmuir*, 2009, vol.25, pp. 4821–4827. DOI: 10.1021/la8037582.
16. Wang S., Feng X., Yao J., Jiang L. Controlling wettability and photochromism in a dual-responsive tungsten oxide film. *Angewandte Chemie International Edition*, 2006, vol. 45, pp. 1264–1267. DOI: 10.1002/anie.200502061.
17. Boinovich L.B., Emelyanenko A.M., Emelyanenko K.A., Domantovsky A.G., Shiryaev A.A. Comment on «Nanosecond laser textured superhydrophobic metallicsurfaces and their chemical

sensing applications» by Duong V. Ta, Andrew Dunn, Thomas J. Wasley, Robert W. Kay, Jonathan Stringer, Patrick J. Smith, Colm Connaughton, Jonathan D. Shephard (Appl. Surf. Sci. 357 (2015) 248–254). *Applied Surface Science*, 2016, vol. 379, pp. 111–113. DOI: 10.1016/j.apsusc.2016.04.056.

18. Wang G., Zhang T.-Y. Oxygen adsorption induced superhydrophilic-to-superhydrophobic transition on hierarchical nanostructured CuO surface. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2012, vol. 377, pp. 438–441. DOI: 10.1016/j.jcis.2012.03.035.
19. Long J., Zhong M., Zhang H., Fan P. Superhydrophilicity to superhydrophobicity transition of picosecond laser microstructured aluminum in ambient air. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2015, vol. 441, pp. 1–9. DOI: 10.1016/j.jcis.2014.11.015.
20. Bizi-bandoki P., Valette S., Audourard E., Benayoun S. Time dependency of the hydrophilicity and hydrophobicity of metallic alloys subjected to femtosecond laser irradiations. *Applied Surface Science*, 2013, vol. 273, pp. 399–407. DOI: 10.1016/j.apsusc.2013.02.054.
21. Hoorfar M., Neumann A.W. Recent progress in axisymmetric drop shape analysis (ADSA). *Advances in Colloid and Interface Science*, 2006, vol. 121, pp. 25–49. DOI: 10.1016/j.cis.2006.06.001.
22. Orlova E.G., Feoktistov D.V., Kuznetsov G.V., Ponomarev K.O. Spreading of a distilled water droplet over polished and laser-treated aluminum surfaces. *European Journal of Mechanics B/Fluids*, 2018, vol. 68, pp. 118–127. DOI: 10.1016/j.euromechflu.2017.12.002.
23. Burdonsky I.N., Golsov A.Yu., Leonov A.G., Makarov K.N., Timofeev I.S., Yufa V.N. Generatsiya udarnykh voln pri vzaimodeistvii moshchnogo lazernogo izlucheniya s polikristallicheskimi mishenyami [Shock wave generation in the high-power laser interaction with polycrystalline targets]. *Voprosy atomnoi nauki i tekhniki. Seriya: Termoyadernyi sintez – Problems of Atomic Science and Engineering. Series "Thermonuclear Fusion"*, 2013, vol. 36, pp. 8–18.
24. Thomas T.R. *Rough surfaces*. 2nd ed. London, Imperial College Press, 1999. 279 p.
25. Sarbada S., Shin Y.C. Superhydrophobic contoured surfaces created on metal and polymer using a femtosecond laser. *Applied Surface Science*, 2017, vol. 405, pp. 465–475. DOI: 10.1016/j.apsusc.2017.02.019.
26. Wenzel R.N. Resistance of solid surfaces to wetting by water. *Industrial and Engineering Chemistry*, 1936, vol. 28, pp. 988–994. DOI: 10.1021/ie50320a024.
27. Ahuir-Torres J.I., Arenas M.A., Perrie W., Damborenea J. de. Influence of laser parameters in surface texturing of Ti6Al4V and AA2024-T3 alloys. *Optics and Lasers in Engineering*, 2018, vol. 103, pp. 100–109. DOI: 10.1016/j.optlaseng.2017.12.004.
28. Gyorgy E., Perez del Pino A., Serra P., Morenza J.L. Chemical composition of dome-shaped structures grown on titanium by multi-pulse Nd: YAG laser irradiation. *Applied Surface Science*, 2004, vol. 222, pp. 415–422. DOI: 10.1016/j.apsusc.2003.09.010.
29. Libenson M.N. Poverkhnostnye elektromagnitnye volny v optike [Surface electromagnetic waves in optics *Sorosovskii obrazovatel'nyi zhurnal – Soros Education Journal*, 1996, no. 11, pp. 103–110.
30. Golubev V.S., Lebedev F.V. *Fizicheskie osnovy tekhnologicheskikh lazerov* [Physical bases of technological lasers]. Moscow, Vysshaya shkola Publ., 1987. 191 p.
31. Vorozhtsov A.B., Lerner M., Rodkevich N., Nie H., Abraham A., Schoenitzc M., Dreizin E.L. Oxidation of nano-sized aluminum powders. *Thermochimica Acta*, 2016, vol. 636, pp. 48–56. DOI: 10.1016/j.tca.2016.05.003.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Феоктистов Дмитрий Владимирович – родился в 1983 году, канд. техн. наук, научный сотрудник Научно-исследовательского сектора Института теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН. Область научных интересов: теплофизика, поверхностные явления, текстурирование материалов, смачивание, растекание и испарение капель и тонких пленок. Опубликовано более 39 научных работ. (Адрес: 634050, Россия, Томск, ул. Усова, 7. E-mail: fdv@tpu.ru).

Feoktistov Dmitry Vladimirovich (b. 1983) – Candidate of Sciences (Eng.), a research fellow in the Research Sector, Institute of Thermophysics Siberian Branch, Russian Academy of Sciences. His research interests are currently focused on thermal physics, interfacial phenomena, material texturing, wetting, spreading and evaporation of drops and thin films. He is the author of more than 39 scientific papers. (Address: 7, Usova Street, Tomsk, 634050, Russia. E-mail: fdv@tpu.ru).

Орлова Евгения Георгиевна – родилась в 1991 году, ассистент Научно-образовательного центра И.Н. Бутакова Национального исследовательского Томского политехнического университета. Область научных интересов: теплофизика, поверхностные явления, текстурирование материалов, смачивание, растекание. Опубликовано более 36 научных работ. (Адрес: 634050, Россия, Томск, ул. Усова, 7. E-mail: lafleur@tpu.ru).

Orlova Evgeniya Georgievna (b. 1991) – an assistant in the Butakov Research Center, National Research Tomsk Polytechnic University. Her research interests are currently focused on thermal physics, interfacial phenomena, material texturing, wetting, and spreading. She is the author of more than 36 scientific papers. (Address: 7, Usova Street, Tomsk, 634050, Russia. E-mail: lafleur@tpu.ru).

Статья поступила 13 марта 2019
Received March 13, 2019

To Reference:

Feoktistov D.V., Orlova E.G. Smachivanie poverkhnostei alyuminievo-magnievogo splava posle obrabotki lazernym izlucheniem [Wetting of aluminum-magnesium alloy surfaces after laser processing]. *Doklady Akademii nauk vysshei shkoly Rossiiskoi Federatsii – Proceedings of the Russian Higher School Academy of Sciences*, 2019, no. 3 (44), pp. 18–33. DOI: 10.17212/1727-2769-2019-3-18-33.