

УДК 621.375.826

Изменение гидрофобности стальных, медных и титановых поверхностей методом лазерного структурирования (обзор)

Долгов Андрей Александрович

dolgovaa@student.bmstu.ru

Мельников Дмитрий Михайлович

melnikovd@bmstu.ru

МГТУ им. Н.Э. Баумана, Москва, Россия

Аннотация. Рассмотрен механизм изменения гидрофобных свойств металлических поверхностей методом лазерного структурирования. Представлены возможные состояния в поведении жидкости на структурированных поверхностях. Показаны направления развития исследований получения гидрофобных свойств у нержавеющей стали, а также медных и титановых сплавов. С учетом специфики метода сделано заключение о необходимости проведения систематических исследований для оценки потенциальных возможностей технологии и ее коммерческого использования.

Ключевые слова: лазерное структурирование поверхности, гидрофобность, супергидрофобность, медный сплав, титановый сплав, нержавеющая сталь

Change of hydrophobicity of steel, copper, and titanium surfaces by laser structuring (review)

Dolgov Andrey Alexandrovich
govaa@student.bmstu.ru

dol-

Melnikov Dmitry Mikhailovich

melnikovd@bmstu.ru

BMSTU, Moscow, Russia

Abstract. The mechanism of changing the hydrophobic properties of metal surfaces by laser structuring is considered. Possible states in the behavior of liquid on structured surfaces are presented. The directions of development of research on obtaining hydrophobic properties in stainless steels, as well as copper and titanium alloys, are shown. Taking into account the specifics of the method, a conclusion is made about the need for systematic research to assess the potential of the technology and its commercial use.

Keywords: laser surface structuring, hydrophobicity, superhydrophobicity, copper alloy, titanium alloy, stainless steel

Введение. В настоящее время ряд областей, таких как аэрокосмическая, океаническая, энергетика и медицина, сталкивается с необходимостью получения поверхностей с заданным уровнем гидрофобности [1]. Повышенная гидрофобность (супергидрофобность) поверхности, например, обшивки самолета не только повышает ее стойкость за счет снижения контакта с водой, но и уменьшает риск обледенения повышая безопасность полета, а также снижая стоимость обслуживания самолета на земле [2]. Супергидрофобные поверхности

находят свое применение в медицине [3], где за счет гидрофобных свойств осуществляется самоочищение медицинских приспособлений, а также в энергетике и других областях [4]. Для достижения супергидрофобности применяют различные покрытия или структурирование поверхности. Лазерное структурирование поверхности все чаще встречается в современных работах, как точный и универсальный метод получения гидрофобных поверхностей.

Структурированные поверхности. Гидрофобность. Хорошо известно, что шероховатость твердого тела увеличивает его гидрофобность [5–10]. Угол контакта воды с такими плоскими твердыми телами обычно составляет порядка $100\text{--}120^\circ$, но достигает значений от 160 до 175° , если они шероховатые [7–9] или микротекстурированные [5, 11]. Этот результат примечателен, поскольку такое поведение не может быть вызвано только химией поверхности. Для объяснения этого эффекта традиционно предлагаются две различные гипотезы. С одной стороны, шероховатость увеличивает площадь поверхности твердого тела, что геометрически может увеличить гидрофобность (модель Венцеля) [5]. С другой стороны, воздух может оставаться в ловушке под каплей, что также приводит к супергидрофобному поведению, поскольку капля частично находится на воздухе (модель Кассье) [6]. Однако обе ситуации сильно отличаются по своим адгезионным свойствам, поскольку капли Венцеля оказываются сильно связанными с поверхностью. Кроме того, между состояниями Кассье и Венцеля могут быть индуцированы необратимые переходы с потерей антиадгезионных свойств, обычно связанных с супергидрофобностью.

В контексте как супергидрофобных состояний Кассье и Венцеля, видимый угол смачивания (θ) капли на шероховатой гидрофобной поверхности, рассматривается как результат минимизации поверхностной энергии. В этих рамках θ представляется функцией угла смачивания Юнга (θ), определяемого для идеальной плоской поверхности аналогичного химического состава. В частности, в модели Венцеля, где шероховатость поверхности (r) выражается как отношение фактической площади поверхности к ее видимой проекции ($r > 1$), угол смачивания θ^* определяется следующим образом:

$$\cos \theta^* = r \cos \theta. \quad (1)$$

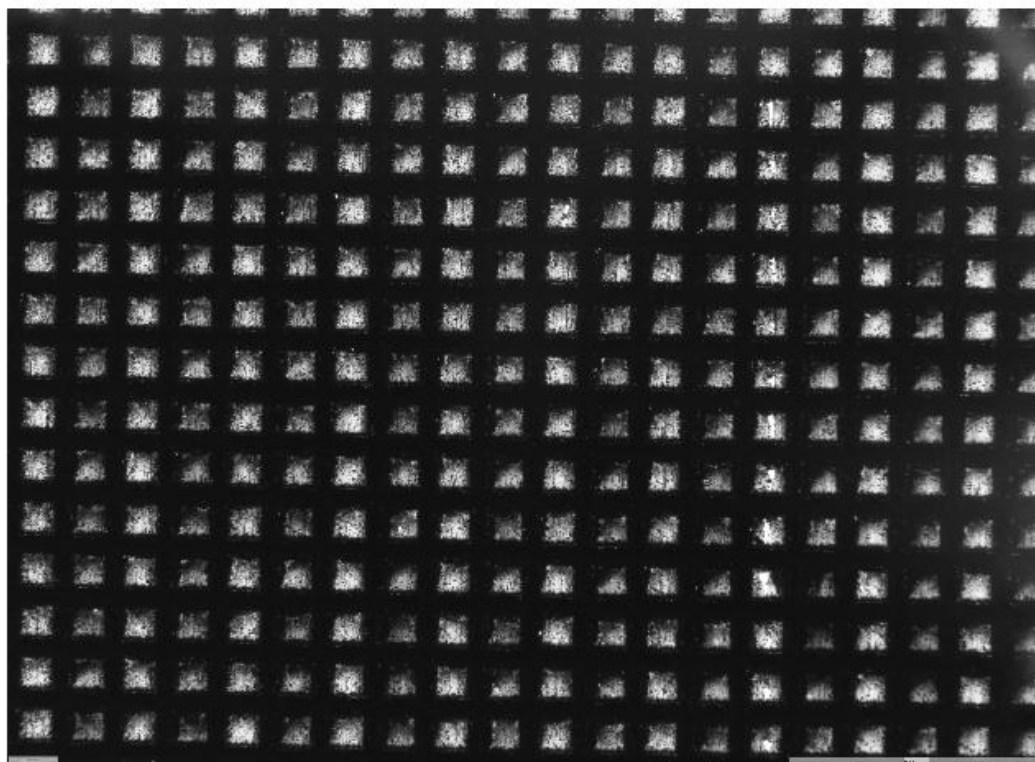
В случае состояния Кассье, угол контакта капли (θ^*) следует рассматривать как взвешенное среднее между значениями для воздуха (180°) и для твердого тела (θ), которое может быть определено для структурированных поверхностей с простой геометрией, таких как столбчатые структуры или параллельные каналы [11]. С учетом доли твердого тела, контактирующего с жидкостью, φ_s (безразмерная величина, меньшая единицы), угол контакта может быть выражен следующим образом:

$$\cos \theta^* = 1 - \varphi_s (1 + \cos \theta). \quad (2)$$

Уравнение (2) (уравнение Венцеля) справедливо для подложек, обладающих как высокой гидрофобностью (большой θ), так и значительной шеро-

ховатостью (большой r) [12, 13]. Однако в обоих этих предельных случаях формула Венцеля предполагает полное высыхание поверхности, представленное углом контакта $\theta^* = 180^\circ$, что физически невозможно из-за неизбежного контакта капли с подложкой. Аналогично, применение уравнения Венцеля представляется сомнительным для слабо гидрофобных твердых тел, когда угол смачивания Юнга (θ) лишь незначительно превышает 90° . В этих условиях образование воздушных карманов энергетически невыгодно, поскольку связано с созданием значительного количества межфазных границ раздела жидкость — пар, обладающих высокой поверхностной энергией.

Таким образом, с помощью создания периодических структур с помощью лазерного излучения возможно изменять свойства смачиваемости металлических поверхностей (см. рисунок).



Поверхность стали AISI430 структурированная лазером

Современные направления исследований. Титановые сплавы. Структурирование титановых сплавов представляет собой сложную задачу из-за высокой химической активности титана, что приводит к образованию толстых оксидных пленок. Исследования в этой области, как правило, ориентированы на биомедицинские сплавы титана, учитывая его биосовместимость [4]. Исследования демонстрируют, что лазерная обработка позволяет формировать различные структуры на поверхности титана, включая периодические структуры с наноразмерной шероховатостью [14]. Параметры обработки влияют на образование оксидных пленок, а также позволяют переключать смачиваемость титана между гидрофильным и гидрофобным состояниями. Рент-

геноструктурный анализ подтверждает увеличение содержания оксидов титана после лазерной обработки, что потенциально способствует улучшению остеоинтеграции материала [15].

Изучение сплавов титана, таких как Ti_6Al_4V , также показывает возможность изменения смачиваемости поверхности с помощью лазерной микроструктуризации и постобработки [16]. Химический состав поверхности играет ключевую роль в определении смачиваемости, причем постобработка в вакуумной камере может приводить к гидрофобности, в то время как ультразвуковая очистка может устранять полученные свойства. Эти результаты подчеркивают важность контроля как топографии, так и химического состава поверхности для достижения желаемых характеристик титановых сплавов.

Медные сплавы. Исследования, посвященные лазерному структурированию меди, акцентируют внимание на взаимосвязи между параметрами лазерной обработки и возникающими структурами на поверхности. В частности, работы сосредоточены на изучении влияния частоты, плотности энергии и длительности импульса на микроструктуру и смачиваемость медных поверхностей [17]. Авторы [18] продемонстрировали контроль угла смачивания в широком диапазоне, используя как пикосекундные, так и наносекундные импульсы. Обнаружена линейная связь между площадью абляции и оптическими изменениями поверхности, при этом более короткие импульсы оказывают более выраженное воздействие.

Важным направлением является разработка методик, позволяющих процесс формирования микроструктур. В частности, предлагается использовать закон Бугера — Ламберта — Бера для расчета глубины лунок, образующихся при воздействии единичного лазерного импульса [19]. Такой подход обеспечивает более точную оценку геометрии профиля микроструктуры, учитывая оптические и теплофизические свойства лазера и мишени, что превосходит существующие эмпирические методы.

Стальные и алюминиевые сплавы. Исследования лазерного структурирования поверхности сталей в настоящее время подразделяются на два основных направления: изучение формирования структур на поверхности и создание гидрофобных поверхностей с использованием комбинированных методов.

Исследования показывают, что лазерное воздействие может приводить к образованию различных типов поверхностных структур, включая периодические, непериодические и высокопористые, в зависимости от числа импульсов и мощности излучения [20]. Определены оптимальные параметры для формирования периодических структур, а также условия, приводящие к их разрушению и образованию высокопористых структур с микротрещинами. Методами АСМ и СЭМ зафиксирована внутренняя структура формирующегося линейно-периодического рельефа, изучено влияние жидкой среды на процесс структурирования [21].

Исследование последовательной обработки поверхности импульсами разной длительности (наносекундными и пикосекундными) демонстрирует

возможность создания многомасштабных текстур, которые способствуют более быстрому переходу в гидрофобное состояние и его длительному поддержанию, особенно после ультразвуковой очистки [22].

В дополнение к исследованиям формирования структур, проводятся работы по созданию гидрофобных покрытий комбинированными методами. В частности, исследуется использование прямого лазерного письма (DLW) в сочетании с химическими методами для повышения супергидрофобности и антиобледенительных свойств [23, 24]. Обработка структурированной лазером поверхности стали поверхностно-активным веществом (ПАВ) обеспечивает устойчивое гидрофобное состояние с высоким углом смачивания [25], что подтверждает эффективность снижения поверхностной энергии для достижения желаемых свойств.

Дальнейшие исследования в этой области, направленные на изучение и оптимизацию различных комбинированных методов, представляются крайне важными для разработки новых материалов и технологий с улучшенными гидрофобными характеристиками.

Заключение. Проведенный анализ исследований лазерного структурирования металлических поверхностей, в частности меди, титана и стали, демонстрирует значительный прогресс в понимании механизмов формирования структур и контроля смачиваемости. Варьирование параметров лазерной обработки, таких как частота, плотность энергии и длительность импульса, в сочетании с методами постобработки и нанесения покрытий, позволяет целенаправленно изменять поверхностные свойства материалов. Однако, несмотря на достигнутые успехи, сохраняются перспективы для дальнейших исследований, направленных на углубленное изучение влияния параметров обработки на формирование структур, оптимизацию комбинированных методов для достижения стабильных и долговечных гидрофобных свойств, а также исследование влияния сформированных структур на функциональные характеристики, включая биосовместимость и эффективность разделения жидкостей.

Список источников

- [1] Fillion R.M., Riahi A.R., Edrisy A. A review of icing prevention in photovoltaic devices by surface engineering. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2014, № 32 (4–5), pp. 797–809.
- [2] Thomas S.K., Cassoni R.P., MacArthur C.D. Aircraft anti-icing and de-icing techniques and modeling. *J. Aircr.*, 1996, № 33, pp. 841–854.
- [3] Liu K., Jiang L. Bio-inspired self-cleaning surfaces. *Annu. Rev. Mater. Res.*, 2012, № 42, pp. 231–263.
- [4] Chen Z., Zhou J., Cen W., Yan Y., Guo W. Femtosecond Laser Fabrication of Wettability-Functional Surfaces: A Review of Materials, Structures, Processing, and Applications. *Nanomaterials*, 2025, № 15, art. no. 573.
- [5] Wenzel R.N. Resistance of solid surfaces to wetting by water. *Ind. Eng. Chem.*, 1936, № 28, pp. 988–994.

- [6] Cassie A.B.D., Baxter S. Wettability of porous surfaces. *Trans. Faraday Soc.*, 1944, № 40, pp. 546–551.
- [7] Johnson R.E., Dettre R.H. In Contact angle. *Wettability and Adhesion*, 1964, vol. 43, pp. 112–135.
- [8] Onda T., Shibuichi S., Satoh N., Tsujii K. Super water-repellent fractal surfaces. *Langmuir*, 1996, № 12, pp. 2125–2127.
- [9] Shibuichi S., Onda T., Satoh N., Tsujii K. Super water-repellent surfaces resulting from fractal surfaces. *J. Phys. Chem.*, 1996, № 100, pp. 19512–19517.
- [10] Neinhuis C., Barthlott W. Characterization and distribution of water-repellent, self-cleaning plant surfaces. *Ann. Bot.*, 1997, № 79, pp. 667–677.
- [11] Bico J., Marzolin C., Quéré D. Pearl drops. *Europhys. Lett.*, 1999, № 47, pp. 220–226.
- [12] Bico J., Thiele U., Quéré D. Wetting of textured surfaces. *Colloids Surf. A*, 2002, № 206, pp. 41–46.
- [13] Patankar N. On the modeling of hydrophobic contact angles on rough surfaces. *Langmuir*, 2003, 19, 1249–1253 (2003).
- [14] Ronoh K., Novotný J., Mrňa, L., Knápek A., Sobola, D. Surface Structuring of the CP Titanium by Ultrafast Laser Pulses. *Appl. Sci.*, 2024, № 14 (3164), art. no. 21.
- [15] Al-Khafaji A., Thekra I. *Laser Surface Structuring of Commercial Pure Titanium*. 2021, № 15, pp. 1558–1564.
- [16] Primus T., Zeman P., Brajer J., Kožmín P., Syrovátka, Š. An Experimental Investigation of Controlled Changes in Wettability of Laser-Treated Surfaces after Various Post Treatment Methods. *Materials*, 2021, № 14 (2228), art. no. 18.
- [17] Walkowicz M., Osuch P., Zasadzińska M., Strzepek P., Kludacz K. Effect of Nanosecond Laser Ablation and Oxidation on the Surface Wettability and Microstructure of Cu-ETP Copper Sheets. *Coatings*, 2025, № 15, 2025, art. no. 383.
- [18] Gaidys M., Maragkaki S., Mimidis A., Papadopoulos A., Lemonis A., Skoulas E., Žemaitis A., Stratakis E., Gedvilas M.. Wettability and Color Change of Copper by Controlling Area Fraction of Laser Ablated Surface. 2024, art. no. 30.
- [19] Баранов Е.О., Бутенко В.Г., Каширин О.И., Колосовский П.О., Кулагин Ю.А., Осипова М.С. Лазерное микроструктурирование поверхности изделий из меди. *Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва)*, 2021, т. LXV, № 4, с. 65–71.
- [20] Явтушенко И.О., Кадочкин А.С., Новиков С.Г., Беринцев А.В., Столяров Д.А. Экспериментальное исследование процесса структурирования поверхности металла фемтосекундными лазерными импульсами высокой мощности. *Известия Самарского научного центра Российской академии наук*, 2013, т. 15, № 4–5, с. 1033–1037.
- [21] Костишко Б.Б., Светухин В.В., Явтушенко И.О., Исследование влияния различных факторов на структурирование металлов фемтосекундными лазерными импульсами. *Известия высших учебных заведений. Поволжский регион. Физико-математические науки*, 2019, № 1 (49), с. 105–114.
- [22] Tang Y., Fang Z., Fei Y., Wang S., Perrie W., Edwardson S., Dearden G. Wettability Behaviour of Metal Surfaces after Sequential Nanosecond and Picosecond Laser Texturing. *Micromachines*, 2024, № 15, art. no. 1146.
- [23] Rode E.G.G.A.V., Tikhonchuk V.T. Ablation of solids by femtosecond lasers: Ablation mechanism and ablation thresholds for metals and dielectrics. *Phys. Plasmas*, 2001, № 9, pp. 1–27.
- [24] Sataeva N.E., Boinovich L.B., Emelyanenko K.A., Domantovsky A.G., Emelyanenko A.M. Laser-assisted processing of aluminum alloy for the fabrication of superhydrophobic coatings withstanding multiple degradation factors. *Surf. Coat. Technol.*, 2020, № 397, art. no. 125993.
- [25] Рыженков А.В., Волков А.В., Трушин Е.С., Черепанов С.П. Изменение смачиваемости поверхности нержавеющей стали на основе лазерного текстурирования рельефа. *Глобальная энергия*, 2022, т. 28, № 4, с. 136–146.