

УДК 539.2

МОРФОЛОГИЯ ПОВЕРХНОСТИ И МАГНИТОРЕЗОНАНСНОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ ЭНЕРГИИ СВЧ ПЕНОПЛАСТОМ, ОБРАБОТАННОГО ИМПУЛЬСНЫМ ЛАЗЕРНЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ

С. В. АДАШКЕВИЧ², М. И. МАРКЕВИЧ¹, А. Н. МАЛЫШКО¹, В. И. ЖУРАВЛЕВА³, В. Ф. СТЕЛЬМАХ², А. М. ЧАПЛАНОВ¹⁺

¹ Физико-технический институт НАН Беларуси, ул. Купревича, 10, 220141, г. Минск, Беларусь

² Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220050, г. Минск, Беларусь

³ Военная академия Республики Беларусь, пр. Независимости, 220, 220057, г. Минск, Беларусь

С момента создания лазеров большое распространение получила лазерная обработка материалов как органического, так и неорганического происхождения. Мощное лазерное излучение находит применение в различных областях производства, таких как маркировка, резка, сверление и т.д. Проблема воздействия лазерного излучения с конденсированными органическими средами актуальна, как в плане фундаментального исследования, так и в плане большой практической значимости применения мощных световых пучков для модификации органических материалов.

Цель работы — установить влияние импульсного лазерного воздействия на морфологию поверхности, элементный состав и магниторезонансные свойства пенопласта Herex.

Для обработки материала использовали лазер на алюмоиттриевом гранате (LS-2134D) с длиной волны 1064 нм, генерирующий в двухимпульсном режиме (импульсы разделены временным интервалом 3 мкс, длительность импульсов 10 нс, частота следования импульсов 10 Гц).

Исследования состава образцов проводили с помощью системы энергодисперсионного (EDS) микроанализа, установленной на сканирующем электронном микроскопе SEM 515. В состав комплекса входят Si(Li) детектор со сверхультратонким окном, охлаждаемый жидким азотом, компьютер и пакет программного обеспечения Genesis SEM Quant ZAF software. Измерения проводили при различных значениях ускоряющего напряжения: от минимального порога чувствительности системы микроанализа (6,4 кВ) до максимального значения ускоряющего напряжения, равного 30 кВ.

Исследования магнитного резонанса проводили на специализированном малогабаритном анализаторе ЭПР «Минск 22» при комнатной температуре. Рабочая длина волны — 3 см. Максимальное значение индукции магнитного поля — 450 мТл. Частота модуляции магнитного поля 30 кГц. Для калибровки интенсивности сигналов объектов исследования использовали образец из монокристалла рубина ($Al_2O_3:Cr^{3+}$). Выбор оптимальных параметров регистрации рабочих спектров магнитного резонанса осуществляли в области значений g -факторов от 1,5–4,0. В процессе измерений дополнительный контроль стабильности работы спектрометра осуществляли путем измерения калибровочного материала двухвалентного марганца.

Установлено, что лазерное облучение приводит к изменению элементного состава образцов — уменьшается количество углерода, что приводит к структурным изменениям материала. Методом ЭМР установлено, что спектры материалов представляют собой неоднородно уширенные линии с эффективным значением g -фактора $2,3 \pm 0,1$ и шириной линии 44,7 мТл до облучения и ширина линии 53,0 мТл после облучения, что подтверждает увеличение концентрации магниторезонансных центров, обусловленное морфологией разрушенной поверхности и изменением элементного состава.

Ключевые слова: морфология, пенопласт, лазерное воздействие, наносекундная длительность импульса, плотность мощности, двухимпульсный режим, длина волны, спектр, поглощение, ширина линии.

⁺ Автор, с которым следует вести переписку. E-mail: a.chaplanov@gmail.com

MORPHOLOGY OF THE SURFACE AND MAGNETIC-RESONANT ABSORPTION OF ENERGY BY MICROWAVE FOAM, PROCESSED BY PULSED LASER RADIATION

S. V. ADASHKEVICH², M. I. MARKEVICH¹, A. N. MALYSHKO¹, V. I. ZHURAVLEVA³, V. F. STELMAKH², A. M. CHAPLANOV¹⁺

¹Physical-technical Institute of the National Academy of Sciences of Belarus, ul. Kuprevicha, 10, 220141, Minsk, Belarus

²Belarusian State University, Independence Avenue, 4, 220050, Minsk, Belarus

³Military Academy of the Republic of Belarus, Independence Avenue, 220, 220057, Minsk, Belarus

Since the creation of lasers, laser processing of both organic and inorganic materials has become widespread. Powerful laser radiation is used in various fields of production, such as marking, cutting, drilling, etc. The problem of the effect of laser radiation on condensed organic media is relevant, both in terms of fundamental research, and in terms of the great practical significance of using powerful light beams for the modification of organic materials.

The aim of this work is to determine the effect of pulsed laser radiation on the morphology of the surface, the elemental composition and the magnetic resonance properties of the Herex foam.

A laser based on an alumina garnet (LS-2134D) with a wavelength of 1064 nm, generating in a two-pulse mode (pulses separated by a time interval of 3 μ s, a pulse duration of 10 ns, a repetition rate of 10 Hz) was used to process the material.

The sample composition was analyzed using an energy dispersive (EDS) microanalysis system mounted on a SEM 515 scanning electron microscope. The complex includes a Si (Li) detector with an ultra-thin window cooled by liquid nitrogen, a computer and a Genesis SEM Quant ZAF software package. The measurements were carried out at different values of the accelerating voltage: from the minimum sensitivity threshold of the microanalysis system (6.4 kV) to the maximum value of the accelerating voltage equal to 30 kV.

Magnetic resonance studies were carried out at a specialized small-size EPR analyzer Minsk 22 at room temperature. The working wavelength is 3 cm. The maximum value of magnetic induction is 450 mT. The frequency of the magnetic field modulation is 30 kHz. To calibrate the intensity of the signals of the objects of investigation, a sample was used from a single crystal of ruby ($\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$). The choice of optimal parameters for recording working magnetic resonance spectra was carried out in the range of g-factors from 1.5–4.0. In the course of measurements, an additional control of the stability of the spectrometer operation was carried out by measuring the calibration material of divalent manganese.

It is established that laser irradiation leads to a change in the elemental composition of the samples, the amount of carbon decreases, which leads to structural changes in the material. The material spectra were found to be inhomogeneously broadened lines with an effective g factor value of 2.3 ± 0.1 and a line width of 44.7 mT before irradiation and a line width of 53.0 mT, respectively (after irradiation), that confirms an increase in the concentration of magnetic resonance centers, which is also confirmed by a change in the morphology of the destroyed surface and the change in the elemental composition.

Keywords: morphology, polystyrene, laser action, nanosecond pulse duration, power density, two-pulse regime, wavelength, spectrum, absorption, line width.

Введение

С момента создания лазеров большое распространение получила лазерная обработка материалов как органического, так и неорганического происхождения. Мощное лазерное излучение находит применение в различных областях производства, таких как маркировка, резка, сверление и т.д. Исследованиям взаимодействия лазерного излучения с твердыми телами посвящено большое количество работ [1–3].

Проблема воздействия лазерного излучения на конденсированные органические среды актуальна как в плане фундаментального исследования, так и в плане большой практической значимости применения мощных световых пучков для модификации органических материалов.

При взаимодействии лазерного излучения с веществом на поверхности происходят процессы, приводящие к изменению морфологии, состава и свойств материала.

Изменяя плотность мощности лазерного излучения на поверхности материала и длительность импульса, можно установить любой температурно-временной режим. Диапазон интенсивностей составляет от 10^2 до 10^{14} Вт/см², а диапазон используемых длительностей лазерных импульсов — от миллисекунд до фемтосекунд. С развитием новых технологий представляет значительный интерес исследование импульсного короткого и ультракороткого воздействия мощного лазерного излучения на вещество.

В последнее время во многих странах мира ведутся разработки новых технологий применения ла-

зерного воздействия. В некоторых воздушных объектах используются полимерные материалы, поэтому взаимодействие лазерного излучения с некоторыми марками пенопласта представляет как научное, так и практическое значение [4].

Цель работы — установить влияние импульсного лазерного воздействия на морфологию поверхности, элементный состав и магниторезонансные свойства пенопласта Horex.

Материалы и методы исследования

Для обработки материала использовали лазер на алюмоиттриевом гранате (LS-2134D) с длиной волны 1064 нм, генерирующий в двухимпульсном режиме (импульсы разделены временным интервалом 3 мкс, длительность импульсов 10 нс, частота следования импульсов 10 Гц). Образованная в результате испарения вещества под действием первого импульса горячая абляционная плазма создает в приповерхностном слое область с повышенной температурой и пониженной плотностью частиц воздуха, что приводит к более полному использованию энергии второго импульса для лазерной абляции. Пенопласт облучали лазерным излучением в интервале энергий 15–90 Дж при временах экспозиции от 15 с до 1,5 мин. Размеры образца: толщина — 1 мм, длина — 10 мм, ширина — 10 мм. Пенопласт марки HEREX C70 — уникальный конструкционный жесткий пенопласт с высокой прочностью и твердостью по отношению к весу. Он не абсорбирует воду, имеет низкую теплопроводность. Пенопласт HEREX C70 — может обрабатываться на стандартном оборудовании для пластика.

Исследования состава образцов проводили с помощью системы энергодисперсионного (EDS) микроанализа, установленной на сканирующем электронном микроскопе SEM 515. В состав комплекса входят Si(Li) детектор со сверхультратонким окном, охлаждаемый жидким азотом, компьютер и пакет программного обеспечения Genesis SEM Quant ZAF. Измерения проводили при различных значениях ускоряющего напряжения: от минимального порога чувствительности системы микроанализа (6,4 кВ) до максимального значения ускоряющего напряжения, равного 30 кВ.

Исследования магнитного резонанса проводили на специализированном малогабаритном анализаторе ЭПР «Минск 22» при комнатной температуре. Рабочая длина волны — 3 см. Максимальное значение индукции магнитного поля — 450 мТл. Частота модуляции магнитного поля 30 кГц. Для калибровки интенсивности сигналов объектов исследования использовали образец из монокристалла рубина ($Al_2O_3:Cr^{3+}$). Выбор оптимальных параметров регистрации рабочих спектров магнитного резонанса осуществляли в области значений g-фактора 1,5–4,0 [5]. В процессе измерений дополнительный контроль стабильности работы спектрометра осуществляли путем измерения калибровочного материала двухвалентного марганца [5].

Результаты и их обсуждение

Процесс абляции материала зависит от характеристик лазера (частоты излучения, интенсивности, скважности, длительности импульса, размера светового пятна), также от оптических, теплофизических свойств, состава и структуры материала. В процессе абляции можно выделить следующие этапы: поглощение излучения и нагрев вещества до температуры испарения, образование плазмы, физико-химические превращения в облученном материале, разлет плазмы.

Плотность мощности лазерного излучения в зоне воздействия создает условия образования низкотемпературной плазмы. Температура при этом значительно превышает температуру, при которой происходит термическая деструкция и деполимеризация для данного материала [6, 7]. Результатом лазерной абляции является формирование парогазового (пароплазменного) облака продуктов абляции т.е. лазерного факела [6, 7]. Плотность мощности лазерного излучения в зоне воздействия ($1,3 \cdot 10^7$ Вт/см²) создает условия для образования низкотемпературной плазмы. Температура в лазерном факеле при этом значительно превышает температуру, при которой происходит термическая деструкция и деполимеризация данного материала.

При этом нужно учесть, что при лазерном взаимодействии с пористыми неоднородными материалами все процессы имеют временной масштаб, задаваемый лазерным импульсом наносекундной длительности (10 нс).

В процессе разрушения пенопласта давление паров материала вызывает образование потока, направленного к выходу из образовавшегося углубления. С этим потоком выносятся частицы материала со стенок углубления. В результате удаленная масса оказывается больше, чем только при одном испарении. Совместное воздействие лазерного излучения и плазменного сгустка приводит к направленному изменению поверхностных свойств пенопласта, обусловленному химическими реакциями в зоне воздействия.

На рис. 1, а, б представлена морфология и элементный состав исходного материала.

Из рис. 1, а видно, что пенопласт имеет ячеистую структуру, размер ячейки изменяется от 100 до 200 мкм. Структура пенопласта однородна.

На рисунке 2, а, б приведена морфология пенопласта после лазерного воздействия.

Из рис. 2, а следует, что средний диаметр сквозного отверстия в пенопласте (при плотностях мощности $1,3 \cdot 10^7$ Вт/см²) составляет примерно 450–500 мкм. Отверстие имеет овальную форму. Из анализа микроструктуры видно, что в зоне термического воздействия происходит изменение структуры, размер ячейки увеличивается, что очевидно приводит к уменьшению числа ребер жесткости на единицу объема материала и к уменьшению его прочностных характеристик. Был проведен элементный анализ различных участков боковой поверхности отверстия.

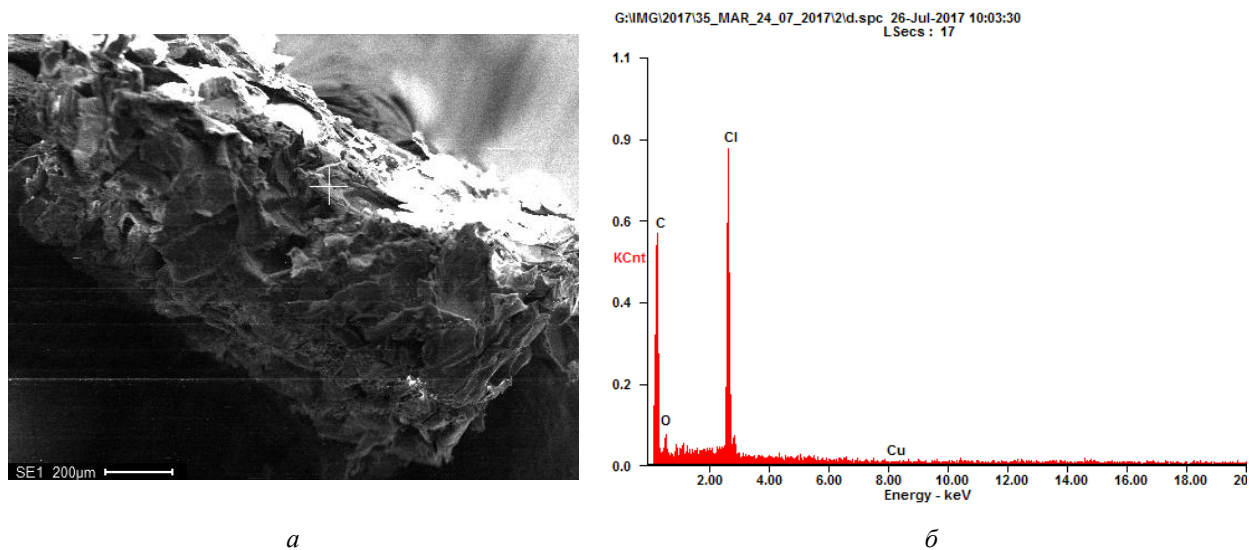


Рисунок 1 — Морфология (а) и элементный состав исходного материала (б)
 Fig. 1 — Morphology (a) and elemental composition of the starting material (b)

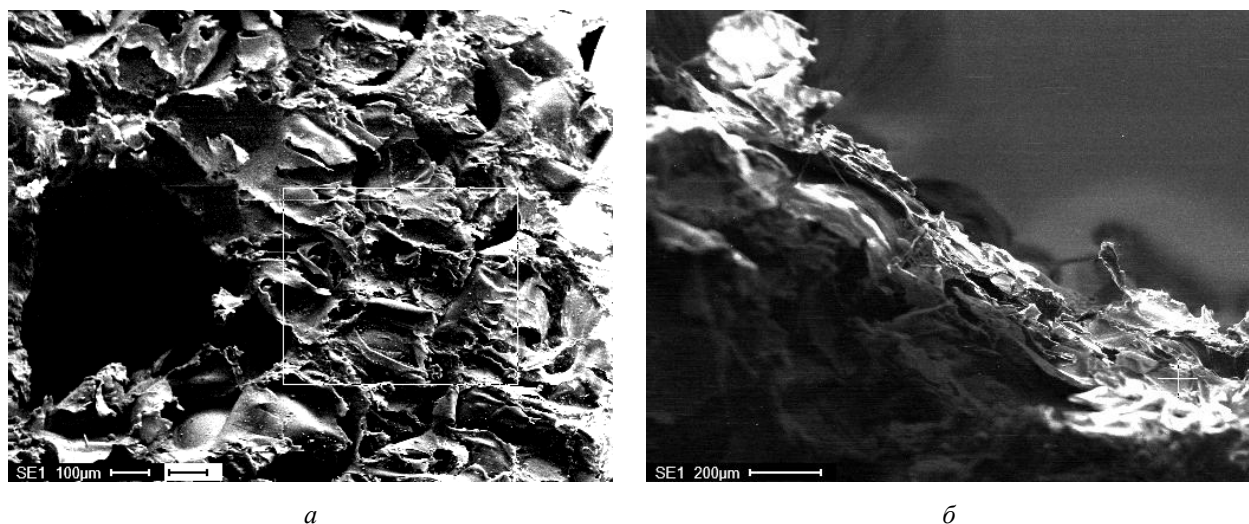


Рисунок 2 — Морфология поверхности пенопласта после лазерного воздействия
 Fig. 2 — Morphology of foam surface after laser exposure

Следует отметить, что изменение состава материала образца происходит неравномерно по сечению. Существенное уменьшение концентрации углерода по центру боковой поверхности от 93 ат.% до 64,12 ат.% объясняется максимальным выносом углерода по центру боковой поверхности и связано с геометрией образца. Образец не является изотропным. Максимальная интенсивность разрушения материала достигается в центре сечения образца к моменту, когда испаряющийся слой доходит примерно до 0,5 мм. К этому моменту в нижнем слое образца начинается термическая деструкция в результате многократного накопления энергии в процессе воздействия.

В результате происходит выброс материала по направлению луча к нижнему краю образца (т.е. образуется сквозное отверстие). Следует отметить, что существенная неравномерность скорости абляции обусловлена температурной зависимостью поглощательной способности материала, его тепло-

физическими и оптическими характеристиками. Рассчитанная в этих условиях скорость абляции составила примерно 1 мкм/импульс при вложенной энергии 90 Дж.

На рис. 3 приведены магниторезонансные спектры исходного (а) и облученного материала (б).

На спектрах магнитного резонанса (рис. 3, а, б) видны широкие, неоднородно уширенные резонансные линии в области эффективных g-факторов $2,3 \pm 0,1$. Ширина линии для образца 1 (исходный) составляет 44,7 мТл, а для образца 2 (облученный) составляет 53,0 мТл. Увеличение количества магниторезонансных центров в облученном образце мы связываем с изменением структуры и элементного состава в сечении боковой поверхности пробитого материала. Из соотношения интенсивностей сигналов заполненного резонатора и калибровочного образца следует, что нерезонансное поглощение электромагнитного поля СВЧ в необлученном и облученном образцах незначительно.

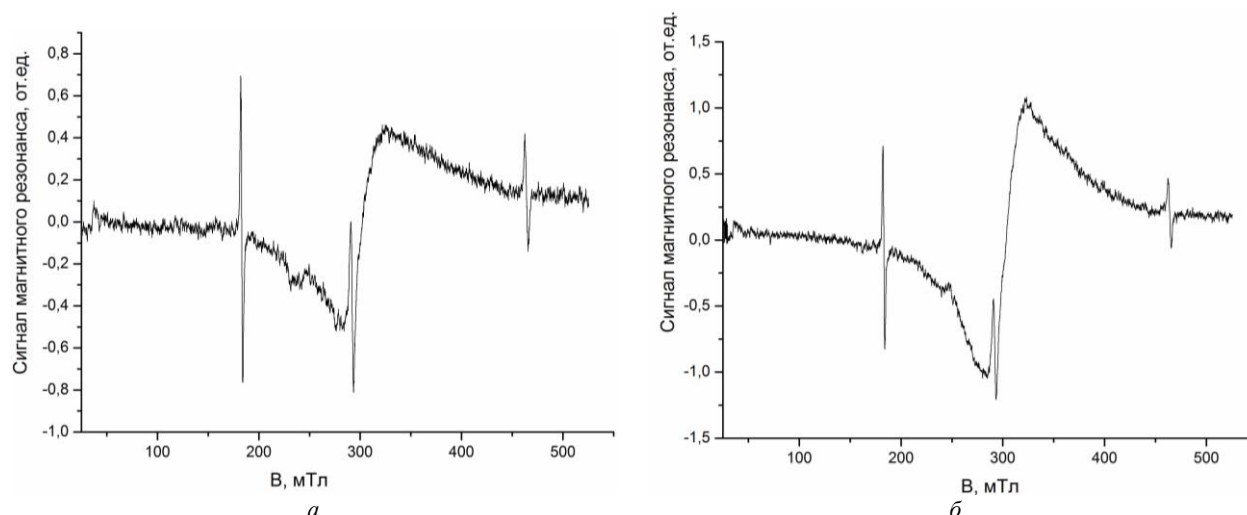


Рисунок 3 — Магниторезонансные спектры материала: *a* — до воздействия, *б* — после лазерного воздействия
 Fig. 3 — Magnetic resonance spectra of the material: *a* — before exposure, *b* — after laser exposure

Выводы

Установлено, что лазерное облучение приводит к изменению элементного состава образцов, уменьшается количество углерода, что приводит к структурным изменениям материала. Методом ЭМР установлено, что спектры материалов представляют собой неоднородно уширенные линии с эффективным значением g -фактора $2,3 \pm 0,1$ и шириной линии 44,7 мТл до облучения и шириной линии 53,0 мТл после облучения. Это свидетельствует об увеличении концентрации магниторезонансных центров, обусловленное морфологией разрушенной поверхности и изменением элементного состава образца.

Обозначения

АСМ — атомно-силовая микроскопия; В, мТл — индукция магнитного поля; EDS — системы энергодисперсионного микроанализа; t , с — время; λ , нм — длина волны.

Литература

1. Толстопятов Е. М. Лазерная абляция полимеров // Полимерные материалы и технологии, 2016. Т. 2. № 1. С. 6–20.
2. Маркевич М. И., Чапланов А. М. Структурные превращения в тонких металлических пленках при импульсном лазерном воздействии // Известия Национальной академии наук Беларуси. 2016. № 1. С. 28–34.
3. Лазерные технологии обработки материалов: современные проблемы фундаментальных исследований и прикладных разработок // под ред. В. Я. Панченко. М.: Физматлит, 2009. 664 с.
4. Адашкевич С. В., Стельмах В. Ф., Бакаев А. Г., Гордиенко А. И., Маркевич М. И., Чапланов А. М., Щербакоева Е. Н. Магниторезонансная диагностика радиопоглощающих композиционных материалов // Полимерные материалы и технологии. 2015. Т.1. № 1. С.71–75.
5. Пат. ВУ(11) 19325 С1 (13)-G 01N 24/10. Способ измерения поглощения излучения СВЧ / С. В. Адашкевич, В. Ф. Стель-

- мах, М. И. Маркевич, А. М. Чапланов ; заявитель Белорусский государственный университет. № U 19325; заявл. 15.10.12; опубл. 8.04.15, Афіцыйны бюл.
6. Воробьев В. С. Плазма, возникающая при взаимодействии лазерного излучения с твердыми мишенями // Успехи физических наук, 1993. Т. 163(12). С. 51–83.
7. Анисимов С. И., Лукьянчук Б. С. Избранные задачи теории лазерной абляции // Успехи физических наук, 2002. Т. 173. № 3. С. 301–333.

References

1. Tolstopyatov Ye. M. Lazernaya ablyatsiya polimerov [Laser Ablation of Polymers]. *Polimernyye materialy i tekhnologii* [Polymer Materials and Technologies], 2016, vol. 2, no. 1, pp. 6–20.
2. Markevich M. I., Chaplanov A. M. Strukturnyye prevrashcheniya v tonkikh metallicheskih plenkach pri impul'snom lazernom vozdeystvii [Structural transformations in thin metal films under pulsed laser action]. *Izvestiya Natsional'noy akademii nauk Belarusi* [Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus], 2016, no.1, pp. 28–34.
3. *Lazernyye tekhnologii obrabotki materialov: sovremennyye problemy fundamental'nykh issledovaniy i prikladnykh razrabotok* [Laser technologies of material processing: modern problems of fundamental research and applied developments], Moscow: Fizmatlit, 2009. 664 p.
4. Adashkevich S. V., Stel'makh V. F., Bakayev A. G., Gordiyenko A. I., Markevich M. I., Chaplanov A. M., Shcherbakova Ye. N. Magnitorenzonnaya diagnostika radiopogloshchayushchikh kompozitsionnykh materialov [Magnetic resonance diagnostics of radio-absorbing composite materials]. *Polimernyye materialy i tekhnologii* [Polymer Materials and Technologies], 2015, vol. 1, no. 1, pp. 71–75.
5. Adashkevich S. V., Stel'makh V. F., Markevich M. I., Chaplanov A. M. Sposob izmereniya pogloshcheniya izlucheniya SVCH [Method for measuring the absorption of microwave radiation] Patent RB, no. U 19325.
6. Vorob'yev V. S. Plazma, vznikayushchaya pri vzaimodeystvii lazernogo izlucheniya s tverdymi mishenyami [Plasma arising from the interaction of laser radiation with solid targets]. *Uspexi fizicheskikh nauk* [Successes of physical sciences], 1993, vol. 163(12), pp. 51–83.
7. Anisimov S. I., Luk'yanchuk B. S. Izbrannyye zadachi teorii lazernoy ablyatsii [Selected problems of the theory of laser ablation]. *Uspexi fizicheskikh nauk* [Successes of physical sciences], 2002, vol. 173, no. 3, pp. 301–333.

Поступила в редакцию 15.01.2018