

УДК 666.193.2:544.537

ВОЗДЕЙСТВИЕ ИМПУЛЬСНОГО ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА БАЗАЛЬТОВУЮ ТКАНЬ

М. И. МАРКЕВИЧ¹⁺, Д. В. ЖИГУЛИН¹, В. И. ЖУРАВЛЕВА², В. Ф. СТЕЛЬМАХ³, А. М. ЧАПЛАНОВ¹

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

²Военная академия Республики Беларусь, пр-т Независимости, 220, 220050, г. Минск, Беларусь

³Белорусский государственный университет, пр-т Независимости, 4, 220050, г. Минск, Беларусь

Лазерные технологии широко применяются в современном материаловедении. Изменения в материале напрямую зависят от режимов облучения. Одной из вариаций лазерного метода воздействия является двухимпульсная абляция. При этом воздействие на полимер осуществляется не однократными, а совоенными лазерными импульсами с временным сдвигом.

Цель работы — установить влияние импульсного лазерного воздействия в режиме совоенных импульсов с временным сдвигом на морфологию и магниторезонансное поглощение энергии СВЧ базальтовой тканию.

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 элементного состава образцов проводили с помощью системы энергодисперсионного микроанализа, установленной на сканирующем электронном микроскопе «SEM 515». Исследования магнитного резонанса — на специализированном малогабаритном анализаторе ЭПР «Минск 22».

Провели лазерное воздействие и диагностировали базальтовую ткань до и после лазерного воздействия. Показано, что при вложенной энергии 60–120 Дж и времени воздействия 1–2 мин происходит начальное разрушение ткани. Деструкция для данного материала и его удаление происходит в виде парокapельной фазы.

Методом ЭПР установлено, что лазерное воздействие в двухимпульсном режиме приводит к изменению спектров образцов базальтовой ткани. Таким образом, метод ЭПР может быть использован, как диагностический метод контроля свойств ткани. Выявлено, что спектры базальтовой ткани представляют собой неоднородно уширенную широкую линию с эффективным значением g-фактора $2,5 \pm 0,1$ и неразрешенными компонентами в области 250–350 мТл, что соответствует сложному атомно-молекулярному составу материала. Показано, что данный материал обладает магниторезонансным поглощением энергии СВЧ при ослабленном нерезонансном поглощении электромагнитного излучения.

Ключевые слова: неорганический полимер, базальтовая ткань, лазерное воздействие, двухимпульсный режим, морфология поверхности, спектр, поглощение энергии СВЧ.

IMPULSE LASER RADIATION ON BASALT FABRIC

M. I. MARKEVICH¹⁺, D. V. ZHIGULIN¹, V. I. ZHURAVLEVA², V. F. STELMAKH³, A. M. CHAPLANOV¹

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

²Military Academy of the Republic of Belarus, Nezavisimosti Ave, 220, 220050 Minsk, Belarus

³Belarusian State University, Nezavisimosti Ave, 4, 220050, Minsk, Belarus

Laser action on inorganic polymer fibers is widely used in the technological processes of manufacturing products. Changes in the material directly depends on the irradiation regimes. One of the variations of

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

the laser method of action is two-pulse ablation. The effect on the polymer is not unique. A double laser pulses with a time shift.

The aim of this work is to determine the effect of pulsed laser action on morphology and elemental composition and magnetic resonance absorption of microwave basaltic tissue energy.

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. Magnetic resonance studies were carried out at a specialized small-size EPR analyzer "Minsk 22" at room temperature.

Laser treatment was performed and basalt fabric was diagnosed before and after laser exposure. It is shown that with the invested energy and the time of action of mines. there is an initial destruction of the tissue. Destruction for a given material and its removal takes place in the form of a vapor-drop phase.

From a comparison of the results obtained, it follows that laser action in a two-pulse regime on basaltic tissue leads to a change in the EPR spectra, which can be used as a diagnostic method for controlling tissue properties. The EPR method established that the basaltic fabric spectra are an inhomogeneously broadened broad line with an effective value of the g factor of 2.5 ± 0.1 and unresolved components in the 250–350 mT range, which corresponds to the complex atomic-molecular composition of the material. It is shown that this material has a magnetic resonance absorption of microwave energy with a weakened nonresonant absorption of electromagnetic radiation.

Keywords: inorganic polymer, basalt fabric, laser action, two-pulse regime, surface morphology, spectrum, microwave energy absorption.

Введение

Лазерное воздействие на неорганические полимерные волокна широко используется в технологических процессах изготовления изделий. К преимуществам лазерной технологии, по сравнению с традиционными, относятся: отсутствие прямого контакта между материалом и источником энергии, стерильность воздействия, воздействие без предварительной пробоподготовки; обеспечивается высокая степень локальности воздействия, минимальное разрушение и расход вещества образца, возможность оперативной корректировки состояния и технологических режимов получения материала, экспрессность метода.

В основе процесса лазерного воздействия на полимерные волокна разного происхождения лежат термохимические и термофизические механизмы разрушения. Изменения в материале напрямую зависят от режимов облучения. Одной из вариаций лазерного метода воздействия является двухимпульсная абляция [1–5]. При этом воздействие на полимер осуществляется не одиночными, а двоянными лазерными импульсами с временным сдвигом.

Механизмы поглощения излучения в неорганических полимерах достаточно сложны и отличаются в разных спектральных диапазонах. Это обстоятельство затрудняет определение параметров лазерного воздействия на эти материалы расчетным путем. Следует отметить, что данный класс материалов не является изученным. Только накопленные экспериментальные результаты позволят выбирать параметры порога разрушения материала.

Цель работы — установить влияние импульсного лазерного воздействия в режиме двоянных импульсов с временным сдвигом на морфологию и магниторезонансное поглощение энергии СВЧ базальтовой тканью.

Материалы и методы исследования

Базальтовые волокна применяются в широком диапазоне положительных и отрицательных температур. Температура рабочего применения базальтовых материалов составляет от -260 °C до $+700$ °C, разовое воздействие температур — до 1000 °C. Для базальтовых тканей теплопроводность лежит в пределах $0,031$ – $0,038$ (Вт/м·К). Базальтовые ткани вырабатываются из базальтовых крученых нитей полотняным переплетением поверхностной плотностью от 150 г/м² до 300 г/м² [6]. Исследовали базальтовую ткань ТБК-100 (ТУ 2574-309-0014363-2008), выпускаемую ОАО «Полоцк-Стекловолокно».

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, энергия одиночного импульса $\sim 0,05$ Дж). Образец облучали лазерным излучением в интервале энергий 60 – 240 Дж при временах экспозиции от 1 до 4 мин. Размеры образца: толщина — $0,2$ мм, длина — 20 мм, ширина — 15 мм.

Исследования состава образцов проводили с помощью системы энергодисперсионного (EDS) микроанализа, установленной на сканирующем электронном микроскопе «SEM 515» (Нидерланды). 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 30 кВ.

Исследования магнитного резонанса проводили на специализированном малогабаритном анализаторе ЭПР «Минск 22» (Беларусь) 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 ($\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$). Выбор оптимальных параметров регистрации рабочих спектров магнитного резонанса осуществляли в области значений g -факторов 1,5–4,0. В процессе измерений стабильность работы спектрометра дополнительно контролировали измерением калибровочного материала двухвалентного марганца [7, 8].

Результаты и их обсуждение

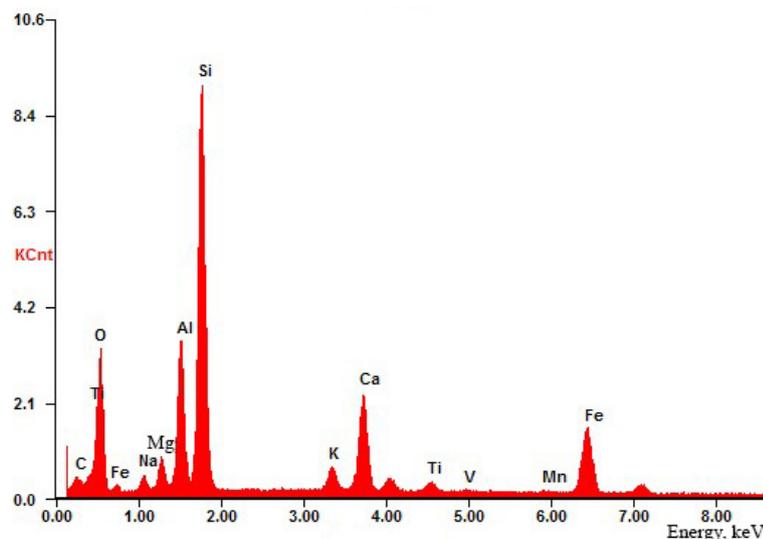
Эффективность лазерного разрушения материалов зависит от количества поглощенной энергии при определенной плотности мощности, длительности воздействия. Пороги плазмообразования существенно образом обусловлены свойствами поглощающего материала: качеством поверхности, неоднородностью материала, структурой, дефектами, микронеоднородностями, составом вещества [5, 9]. Таким образом, можно предположить, что образовавшаяся в результате испарения вещества под действием первого импульса 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.

Характер световой эрозии материала определяется в значительной мере особенностями самого материала: его оптическими (соотношением коэффициентов пропускания, поглощения и отражения света), теплофизическими, структурными и другими характеристиками.

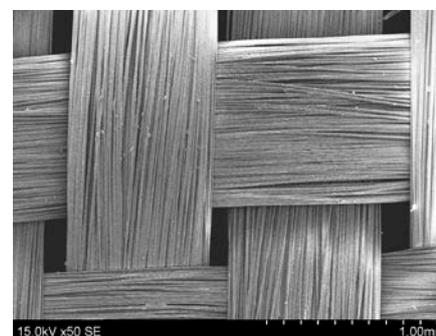
При действии ИК лазерного излучения происходит поверхностное поглощение энергии, глубина слоя может составлять от долей до десятков микрометров. Механизмы лазерного разрушения волокон зависят от их строения и сильно различаются друг от друга. Для установления закономерностей лазерного разрушения базальтовой ткани исследовали морфологию образцов до и после лазерного облучения.

На рис. 1 представлен элементный состав и морфология исходной базальтовой ткани. Установлено, что элементный состав базальтовой ткани весьма разнообразен (Si, Ca, Al, Fe, Ti, Mg, K, Na). Это обусловлено сложным составом исходного сырья (кремнезем, окислы титана, железа, алюминия, магния, кальция, калия, натрия). Диаметр отдельных нитей составляет примерно 10–13 мкм. Ткань имеет плотное переплетение (рис. 1, б).

На рис. 2 приведены микрофотографии базальтовой ткани после лазерного воздействия. Под действием лазерного излучения с энергией более 60 Дж начинается разрушение базальтовой ткани. При увеличении падающей энергии до 240 Дж (рис. 2, а, б) происходит плавление ткани и образуется сквозное отверстие диаметром ~450 мкм. Форма нитей вблизи очага плавления вследствие высокой температуры искажается, и они приобретают бугорчатый вид, средний размер бугорка составляет ~4 мкм (рис. 2, б). На рис. 2, в видны отдельные нити, на концах которых имеются каплевидные утолщения. На концах отдельных оплавленных нитей формируются капли расплавленного материала (рис. 2, в). При таких режимах лазерного воздействия реализуются условия образования низкотемпературной плазмы, температура при этом значительно превышает температуру, при которой происходит плавление окислов, температуру термической деградации [5, 6, 10]. Энергодисперсионный анализ образцов показал, что элементный состав при этом не изменяется.



а



б

Рисунок 1. Необработанная базальтовая ткань: а – элементный состав, б – микрофотография поверхности
Fig. 1 — Untreated basalt fabric: а – elemental composition, б – surface microphotography

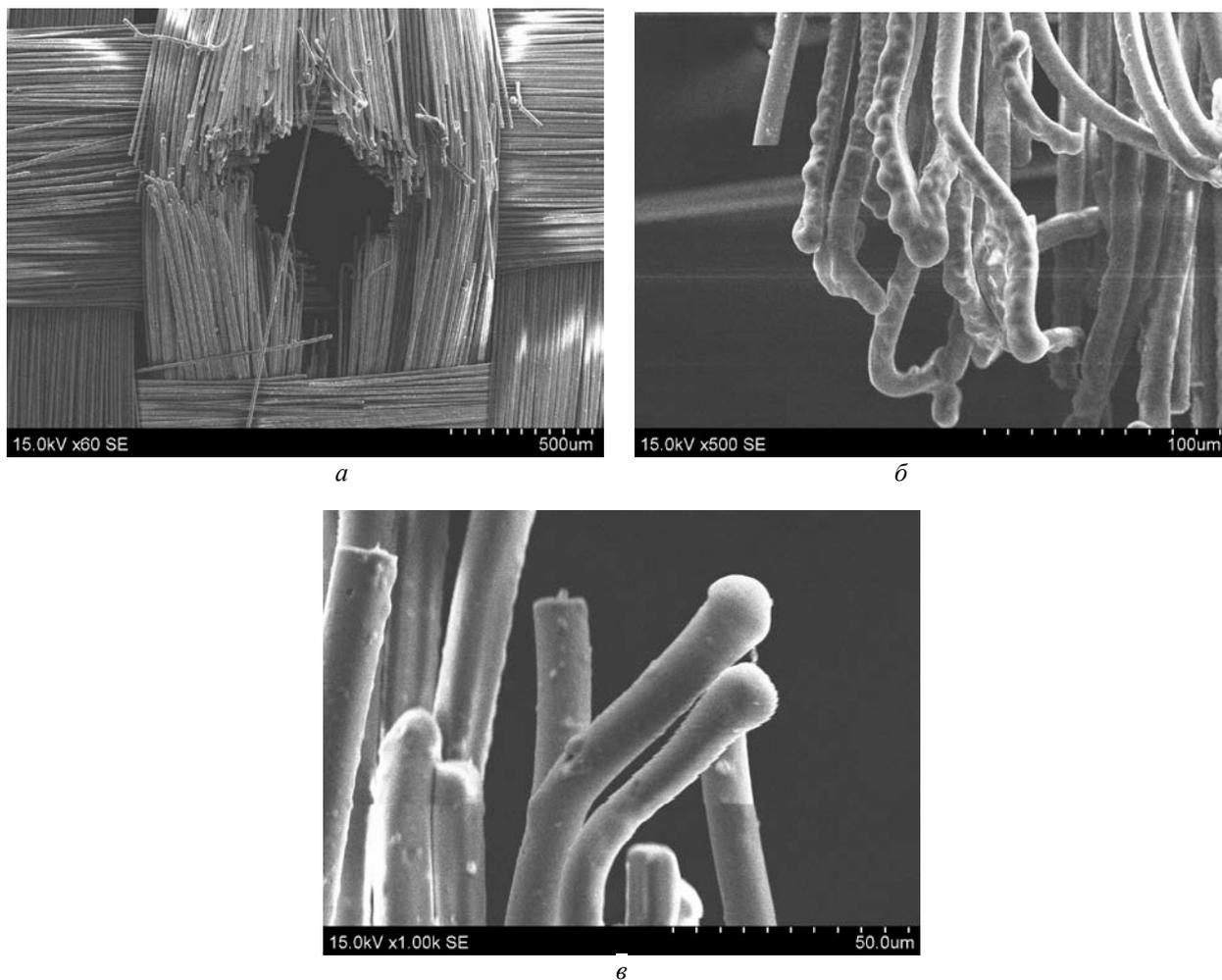


Рисунок 2 — Микрофотографии базальтовой ткани после лазерного воздействия с энергией 240 Дж, время воздействия 4 мин: *а* – отверстия в базальтовой ткани; *б* – волокна на краю образовавшегося отверстия; *в* – отдельные нити
 Fig. 2 — Microphotographs of basalt tissue after laser exposure with an energy of 240 J, exposure time 4 min: *a* – holes in basalt fabric; *б* – fibers at the edge of the hole formed; *в* – individual threads

На рис. 3, *а*, *б* представлены спектры ЭПР базальтовой ткани до и после лазерного воздействия. Сигналы ЭПР анализировали в образцах, не подвергнутых лазерному воздействию и подвергнутому, что обеспечивает информацию о свойствах материала до и после воздействия.

Спектры ЭПР как исходной базальтовой ткани, так и после лазерного воздействия отличаются неоднородно уширенными линиями резонанса с эффективным значением g -фактора $2,5 \pm 0,1$ и неразрешенными компонентами в области 120–350 мТл (резонансные линии с эффективными g -факторами

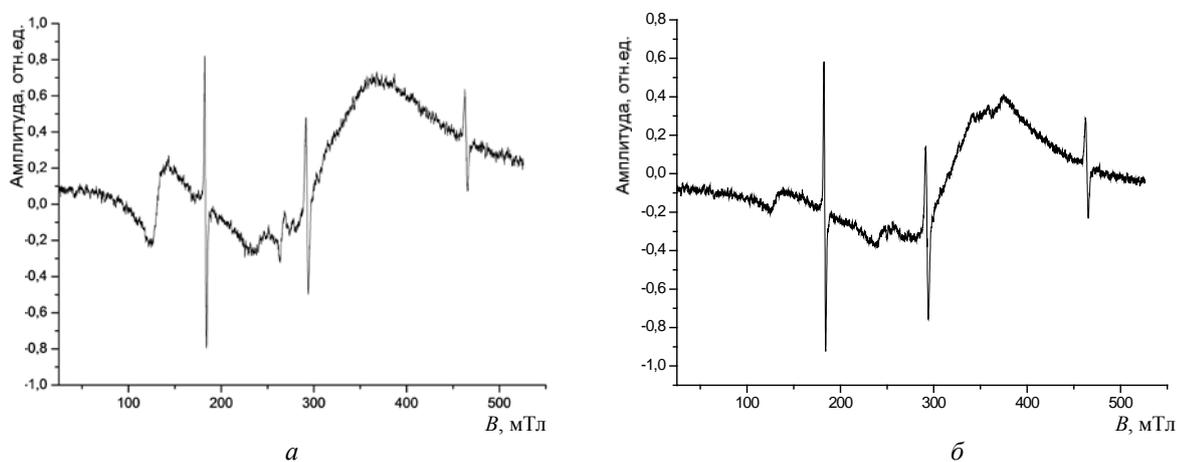


Рисунок 3 — Спектры ЭПР базальтовой ткани: *а* – исходный материал; *б* – после лазерного воздействия
 Fig. 3 — EPR spectra of basaltic tissue: *a* – starting material; *б* – after laser exposure

5,2, 2,8, 2,6, 2,3), что соответствует сложному элементному составу базальтовой ткани (рис. 1) и согласуется с результатами энергодисперсионного анализа. Однако, на спектре ЭПР ткани после лазерного воздействия (рис. 3, б) в области полей 320–400 мТл появляется разделение пика. Данное явление, по-видимому, связано с переходом окислов кремния и других элементов ткани из аморфного состояния в кристаллическое, обусловленным термохимическими и теплофизическими процессами под воздействием лазерного облучения [10, 11].

Из соотношения наблюдаемых на обоих спектрах ЭПР интенсивностей сигналов заполненного резонатора и калибровочной образца следует, что нерезонансное поглощение электрической компоненты электромагнитного поля СВЧ незначительно.

Выводы

Осуществлено лазерное воздействие и диагностирована базальтовая ткань до и после лазерного воздействия при вложенной энергии 60–120 Дж и времени 1–4 мин. Показано, что при этом происходит разрушение базальтовой ткани в результате расплавления материала под действием концентрированного потока лазерного излучения.

Из сопоставления полученных результатов следует, что лазерное воздействие в двухимпульсном режиме на базальтовую ткань приводит к изменению спектров ЭПР, что может быть использовано в качестве диагностического метода контроля свойств ткани. Показано, что данный материал обладает магнитрезонансным поглощением энергии СВЧ при ослабленном нерезонансном поглощении.

Обозначения

РЭМ — растровая электронная микроскопия; B , мТл — индукция магнитного поля; EDS — системы энергодисперсионного микроанализа; g -фактор.

Литература

1. Толстопятов Е. М. Лазерная абляция полимеров // Полимерные материалы и технологии. 2016. Т. 2. № 1. С. 6–20.
2. Толстопятов Е. М., Красовский А. М. Нанесение тонкослойных покрытий из активированного потока продуктов лазерного распыления полимеров в вакууме // Вакуумные покрытия-88: тезисы докладов научно-технической конференции (Минск, 20–21 апреля 1988). Минск, 1988. С. 90–91.
3. 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.
4. Толстопятов Е. М., Гракович П. Н., Иванов Л. Ф. Лазерное распыление ароматических полимеров в процессах нанесения тонких пленок в вакууме // Известия АН БССР. Серия химических наук. 1989. № 4. С. 23–27.
5. Воробьев В. С. Плазма, возникающая при взаимодействии лазерного излучения с твердыми мишенями // Успехи физи-

ческих наук. 1993. Т. 163 (12). С. 51–83.

6. Давыдова И. Ф., Кавун Н. С., Швецов Е. П. Базальтопластики для работ при повышенных температурах // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2012. №6. С. 37–40.
7. Адашкевич С. В., Стельмах В. Ф., Бакаев А. Г., Гордиенко А. И., Маркевич М. И., Чапланов А. М., Щербакоева Е. Н. Магнитрезонансная диагностика радиопоглощающих композиционных материалов // Полимерные материалы и технологии. 2015. Т. 1. № 1. С. 71–75.
8. Пат. 19325 РБ, G 01 N 24/10. Способ измерения поглощения излучения СВЧ / Адашкевич С. В., Стельмах В. Ф., Маркевич М. И., Чапланов А. М.; заявитель Белорусский государственный университет; заявл. 15.10.12; опубл. 8.04.15.
9. Журавлева В. И., Шпаковская Л. Н., Анифер Ю. Е. Лазерный спектральный анализ лакокрасочных материалов // Лазерная физика и оптические технологии: сборник материалов VIII Международной научной конференции. Т. 2 (27–30 сентября 2010, Минск). Минск, 2010. С. 154–157.
10. Отмахов В. И., Варламов Н. В., Мананков А. Н., Лапова Т. В. Физико-химические исследования тектитов в интересах космического мониторинга // Известия Томского политехнического университета. 2006. Т. 309. № 5. С. 40–44.
11. Неизвестный И. Г., Ефремов М. Д., Володин В. А., Камарев Г. Н., Вишняков А. В., Аржанникова С. А. Фазовые превращения в пленках аморфного кремния при низкотемпературной кристаллизации // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2007. № 9. С. 95–102.

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. Tolstopyatov Ye. M., Krasovskiy A. M. Naneseniye tonkosloynnykh pokrytiy iz aktivirovannogo potoka produktov lazernogo raspyleniya polimerov v vakuume [Application of thin-layer coatings from an activated stream of products of laser sputtering of polymers in vacuum]. *Tezisy dokladov nauchno-tekhnicheskoy konferentsii "Vakuumnye pokrytiya-88"* [Abstracts of scientific and technical conference "Vacuum coatings-88"]. Minsk, 1988, pp. 90–91.
3. Markevich M. I., Chaplanov A. M. Strukturnyye prevrashcheniya v tonkikh metallicheskih plenkakh 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.
4. Tolstopyatov Ye. M., Grakovich P. N., Ivanov L. F. Lazernoye raspyleniye aromaticheskikh polimerov v protsessakh naneseniya tonkikh plenok v vakuume [Laser sputtering of aromatic polymers in the processes of depositing thin films in vacuum]. *Izvestiya AN BSSR. Seriya khimicheskikh nauk* [Proceedings of the national academy of sciences of Belarus] A series of chemical sciences], 1989, no. 4, pp. 23–27.
5. Vorob'yev V. S. Plazma, voznikayushchaya pri vzaimodeystvii lazernogo izlucheniya s tverdymi mishenyami [Plasma arising from the interaction of laser radiation with solid targets]. *Uspekhi fizicheskikh nauk* [Physics-Uspekhi (Advances in Physical Sciences)], 1993, vol. 163 (12), pp. 51–83.
6. Davydova I. F., Kavun N. S., Shvetsov E. P. Bazal'toplastiki dlya rabot pri povyshennykh temperaturakh [Basalt plastics for work at elevated temperatures]. *Vse materialy. Entsiklopedicheskiy spravochnik* [All materials. Encyclopedic reference book], 2012, no. 6, pp. 37–40.
7. Adashkevich S. V., Stel'makh V. F., Bakayev A. G., Gordiyenko A. I., Markevich M. I., Chaplanov A. M., Shcherbakova Ye. N. Magnitrezonansnaya diagnostika radiopogloshchayushchikh kompozitsionnykh materialov [Magnetoresonance diagnostics of radio-absorbing composite materials]. *Polimernyye materialy i tekhnologii* [Polymer materials and technologies], 2015, vol. 1, no. 1, pp. 71–75.
8. 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. 19325, 2015.
9. Zhuravleva V. I., Shpakovskaya L. N., Anifer Yu. Ye. Lazernyy spektral'nyy analiz lakokraschnykh materialov [Laser spectral analysis of paint and varnish materials]. *Sbornik materialov VIII Mezhdunarodnoy nauchnoy konferentsii "Lazernaya fizika i opticheskiye tekhnologii"* [A collection of materials of the VIII International Scientific Conference "Laser physics and optical technologies"]. Minsk, 2010, vol. 2, pp. 154–157.
10. Otmakhov V. I., Varlamov N. V., Manankov A. N., Lapova T. V. Fiziko-khimicheskiye issledovaniya tektitov v interesakh kosmicheskogo monitoringa [Physical and chemical studies of tektites in the interests of space monitoring]. *Izvestiya Tomskogo politekhnicheskogo universiteta* [Proceeding Tomsk Polytechnic University], 2006, vol. 309, no. 5, pp. 40–44.
11. Neizvestnyy I. G., Yefremov M. D., Volodin V. A., Kamaev G. N., Vishnyakov A. V., Arzhannikova S. A. Fazovye prevrashcheniya v plenkach amorfnoho kremniya pri nizkotemperaturnoy kristallizatsii [Phase transformations in amorphous silicon films under low-temperature crystallization]. *Poverkhnost'. Rentgenovskiy, sinkhrotronnyy i neytronnyy issledovaniya* [Surface. X-ray, synchrotron and neutron studies], 2007, no. 9, pp. 95–102.

Поступила в редакцию 13.06.2018

© М. И. Маркевич, Д. В. Жигулин, В. И. Журавлева, В. Ф. Стельмах, А. М. Чапланов, 2018