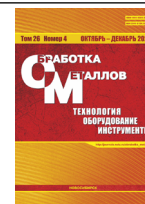




Обработка металлов (технология • оборудование • инструменты)

Сайт журнала: http://journals.nstu.ru/obrabotka_metallov



Исследование гидрофильности поверхности металлических материалов, модифицированных ультрафиолетовым лазерным излучением

Татьяна Саблина^{a, *}, Марина Панченко^b, Илья Зятиков^c, Алексей Пучикин^d,
Иван Коновалов^e, Юрий Панченко^f

Институт сильноточной электроники Сибирского отделения Российской академии наук, пр. Академический, 2/3, г. Томск, 634055, Россия

^a  <https://orcid.org/0000-0002-5941-5732>,  sabltat@mail.ru; ^b  <https://orcid.org/0000-0003-0236-2227>,  panchenko.marina4@gmail.com;
^c  <https://orcid.org/0000-0003-3219-9299>,  zyatikov@lgl.hcei.tsc.ru; ^d  <https://orcid.org/0000-0001-6931-9800>,  puchikin@lgl.hcei.tsc.ru;
^e  <https://orcid.org/0000-0002-1166-1416>,  ivan@lgl.hcei.tsc.ru; ^f  <https://orcid.org/0000-0001-8017-7268>,  yu.n.panchenko@mail.ru

ИНФОРМАЦИЯ О СТАТЬЕ

УДК 544.032.65

История статьи:

Поступила: 24 сентября 2024
Рецензирование: 05 октября 2024
Принята к печати: 14 октября 2024
Доступно онлайн: 15 декабря 2024

Ключевые слова:

Ультрафиолетовое лазерное излучение
Поверхность
Лазерная обработка
Гидрофильность
Никелид титана
Нержавеющая сталь
Краевой угол смачивания

Финансирование

Работа выполнена при финансовой поддержке Российской Федерации в лице Министерства науки и высшего образования (проект № 075-15-2021-1348).

АННОТАЦИЯ

Введение. Поверхностная модификация с использованием лазерного излучения является перспективным направлением в области создания новых технологий обработки металлических материалов, в том числе медицинского назначения. Способность лазеров изменять поверхностные характеристики материала и, следовательно, его взаимодействие с окружающей средой вызвала большой интерес среди исследователей. Несмотря на многочисленные рекомендации по использованию лазерной обработки поверхности, до сих пор не хватает систематических и детальных исследований по изучению влияния параметров, в особенности ультрафиолетового лазерного воздействия, на структурно-фазовое состояние и свойства модифицированной поверхности. **Целью** настоящей работы является исследование гидрофильности поверхности никелида титана и стали после УФ-лазерной обработки. **Методы исследования.** Экспериментальные образцы из сплава на основе никелида титана TiNi (TiN-10) и нержавеющей стали 12X18H9T подвергали локальному (диаметр пучка 0,5 см) воздействию твердотельного Nd:YAG-лазера на длине волны 266 нм с длительностью импульса ~5 нс и частотой повторения импульса 10 Гц. Воздействие на материал осуществляли при постоянной плотности энергии излучения, равной 0,1 Дж/см², с изменением продолжительности воздействия от 10 до 600 с. До и после УФ-лазерной обработки определяли смачиваемость поверхности материалов и свободную поверхностную энергию. Структуру, элементный и фазовый состав, а также топографию поверхности никелида титана и стали исследовали с помощью растровой электронной микроскопии с определением элементного состава методом энергодисперсионной спектроскопии, рентгенофазового анализа и профилометрии. **Результаты и обсуждение.** Ультрафиолетовая лазерная обработка поверхности образцов никелида титана и стали приводит к повышению их гидрофильности. В исходном состоянии краевой угол смачивания составляет ~75° для обоих материалов, а после ультрафиолетовой лазерной обработки он снижается до 11...13° для TiNi и до ~22° для стали. Фазовый состав стали в процессе лазерной обработки не изменяется, а на поверхности никелида титана после 420 с обработки регистрируются фазы, принадлежащие оксидам. Ультрафиолетовая лазерная обработка никелида титана и стали приводит к увеличению свободной поверхностной энергии, изменению соотношения ее составляющих (уменьшению дисперсной составляющей и значительному росту полярной составляющей) и увеличению содержания кислорода на поверхности обоих материалов. При длительных временах лазерного воздействия (более 420 с) на поверхности обрабатываемого материала происходят изменения морфологии и топографии, приводящие к увеличению шероховатости. Изменение топографии поверхности (шероховатости) никелида титана не оказывает заметного влияния на смачиваемость поверхности металлических материалов, а для стальных образцов наблюдается незначительная тенденция к снижению краевого угла смачивания с увеличением шероховатости. Степень гидрофильности металлических материалов, характеризующаяся краевым углом смачивания, с увеличением продолжительности лазерного воздействия повышается за счет насыщения поверхности свободным кислородом и увеличения свободной поверхностной энергии (ее полярной составляющей). На основании проведенных исследований можно сделать вывод о том, что ультрафиолетовая лазерная обработка является эффективным способом изменения смачиваемости металлических материалов.

Для цитирования: Исследование гидрофильности поверхности металлических материалов, модифицированных ультрафиолетовым лазерным излучением / Т.Ю. Саблина, М.Ю. Панченко, И.А. Зятиков, А.В. Пучикин, И.Н. Коновалов, Ю.Н. Панченко // Обработка металлов (технология, оборудование, инструменты). – 2024. – Т. 26, № 4. – С. 218–233. – DOI: 10.17212/1994-6309-2024-26.4-218-233.

Введение

Основными способами изменения свойств поверхности металлических материалов, используемых как в технике, так и в медицине, являются различные методы нанесения покрытий и различные виды поверхностной обработ-

*Адрес для переписки

Саблина Татьяна Юрьевна, к.т.н., инженер
Институт сильноточной электроники СО РАН,
пр. Академический, 2/3,
634055, г. Томск, Россия
Тел.: +7 913 843-21-78, e-mail: sabltat@mail.ru

ки [1–5]. Поверхностная модификация с использованием концентрированных потоков энергии представляет собой одно из перспективных направлений в области создания новых технологий обработки металлических материалов, в том числе медицинского назначения (биоматериалов) [1, 6–10]. Основной целью поверхностной обработки металлических биоматериалов является получение на поверхности материала модифицированного слоя, имеющего специфические свойства. Такие поверхностные характеристики, как смачиваемость, поверхностная энергия, шероховатость, фазовый и химический состав, оказывают значительное влияние на биосовместимость материалов в физиологической среде. При этом и коррозионные свойства, и способность к интеграции биоматериалов в живые биологические ткани в большой степени зависят от смачиваемости этих материалов биологическими жидкостями, водными растворами солей и кислот [4, 6, 7, 9, 11, 12]. С точки зрения взаимодействия с биологическими жидкостями, клетками и тканями гидрофильная поверхность более предпочтительна, чем гидрофобная. Поверхность имплантатов с повышенной гидрофильностью дает более высокие показатели остеоинтеграции, т. е. взаимодействия биоматериала с костной тканью без участия соединительной ткани, чем обычные материалы [13].

Способность лазеров изменять поверхностные характеристики материала и, следовательно, его взаимодействие с окружающей средой вызвала большой интерес среди исследователей к использованию этой уникальной особенности для улучшения поведения материала в биологических средах [9, 11, 12, 14–17]. Преимуществом использования лазерного излучения для модификации поверхности различных материалов является то, что лазерное воздействие представляет собой экологически чистый, бесконтактный и относительно быстрый метод, который также характеризуется высокой точностью и возможностью локального воздействия. Регулируя параметры лазерного воздействия, можно избирательно изменять поверхность материала, не влияя на его внутреннюю структуру и объемные свойства. В настоящее время лазеры все чаще используются в качестве инструмента для модификации поверхности различных металлических материалов и устройств, используемых в том числе как

биомедицинские материалы в кардиологии, ортопедии и стоматологии [11, 18–20].

В работах [1, 5, 9, 11, 14, 18–22] отмечается, что лазеры в основном применяются для модификации поверхности металлических имплантатов с целью повышения остеоинтеграции, коррозионной стойкости и гидрофильности. Металлические биоматериалы на основе титана, его сплавов и нержавеющей стали используются при изготовлении искусственных сердечных клапанов, кардиостимуляторов, стентов для кровеносных сосудов, эндопротезов костей и суставов (плечевых, коленных, тазобедренных, локтевых), для реконструкции ушных раковин, в лицевой хирургии, а также в качестве стоматологических имплантатов. Они преобладают над другими классами биоматериалов благодаря синергетическому сочетанию превосходных механических свойств, коррозионной стойкости и износостойкости, а также долгосрочной биосовместимости [12, 14, 19, 20, 23, 24].

В последнее время активно изучается контролируемое лазерное воздействие для изменения топографии, морфологии и физико-химических свойств поверхности биоматериалов, в том числе с целью снижения бактериальной адгезии на поверхности имплантатов и, таким образом, настройки их биологических и других поверхностных свойств [11, 16, 17, 20, 22, 25]. Были проведены исследования *in vitro* и *in vivo* по оценке влияния лазерного воздействия на адгезию, рост и пролиферацию клеток, смачиваемость, твердость поверхности, механические свойства, морфологию поверхности, антибактериальные свойства и образование биопленки на поверхности имплантатов [13, 15–17, 20, 23, 25, 26].

Следует отметить, что в основном все исследования по лазерной обработке поверхности материалов, направленные на изменение ее морфологии, топографии и свойств, проведены с использованием излучения с длиной волны $\lambda = 1064$ нм или $\lambda = 532$ нм и высокими значениями плотности энергии или мощности [10, 15, 17, 25, 27]. Работ по исследованию влияния ультрафиолетового (УФ) лазерного излучения ($\lambda < 400$ нм) на поверхность материалов – единицы [20, 28, 29]. Однако, несмотря на многочисленные рекомендации по использованию лазерной обработки поверхности, до сих пор не хватает систематических и детальных исследо-

ваний влияния параметров лазерного излучения на структурно-фазовое состояние и свойства модифицированной поверхности металлических материалов.

Целью настоящей работы является исследование гидрофильности поверхности никелида титана и стали после УФ-лазерной обработки. Задачей исследования является проведение сравнительного анализа краевого угла смачивания, структуры, топографии, фазового и химического состава поверхности образцов из никелида титана и стали до и после лазерного воздействия при изменении продолжительности воздействия.

Методы исследований

Для исследования были взяты экспериментальные образцы в виде пластин с размерами $10 \times 10 \times 1,5$ мм (длина $\times$ ширина $\times$ толщина) из сплава на основе никелида титана TiNi (ТН-10), разработанные в НИИ медицинских материалов и имплантатов с памятью формы (г. Томск) (условное обозначение – TiNi) и нержавеющей стали 12Х18Н9Т (ГОСТ 5632–72; условное обозначение – сталь). Образцы предварительно шли-

фовали на SiC-шлифовальной бумаге различной зернистости Р600...2500 (ISO6344), а затем до глянца полировали алмазными пастами АСМ или АСН 3/2, 2/1, 1/0. Для удаления загрязнений ПАВ после полировки образцы промывали в ультразвуковой ванне (VGT-1620QTD, Китай) последовательно в спирте и ацетоне в течение 10 минут. Ультрафиолетовую лазерную обработку проводили на воздухе при нормальном атмосферном давлении и комнатной температуре (22 ± 3 °С). Экспериментальные образцы подвергали воздействию излучения 4-й гармоники Nd:YAG лазера Q-smart 850 (Quantel, Франция) на длине волны 266 нм, длительность импульсов составляла ~5 нс, частота следования импульсов – 10 Гц. Принципиальная схема лазерного воздействия приведена на рис. 1, а. Воздействие на материал осуществляли стационарно, без перемещения образца и пучка, при постоянной плотности энергии излучения, равной $0,1 \text{ Дж/см}^2$, а продолжительность воздействия изменяли от 10 до 600 с. Площадь воздействия на поверхность экспериментальных образцов ограничивалась диаметром лазерного пучка $d = 0,5$ см (рис. 1, б).

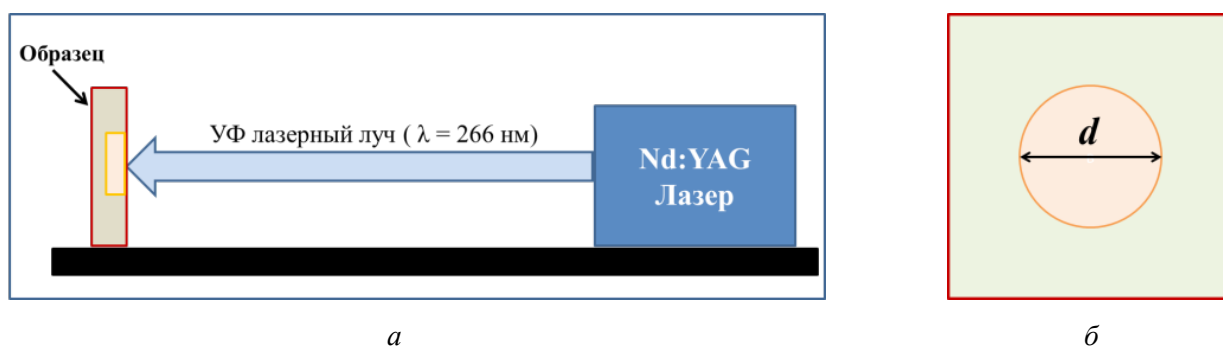


Рис. 1. Схема УФ-лазерной обработки поверхности образцов

Fig. 1. Experimental scheme of UV laser treatment on the sample surface

До и после УФ-лазерной обработки определяли смачиваемость поверхности материалов методом лежащей капли тестовых жидкостей (деионизированная вода, глицерин) с известными свойствами поверхностной энергии по краевому (контактному) углу смачивания. Измерение краевого угла смачивания осуществляли с помощью фотофиксации капли на поверхности материала. Для этого каплю жидкости объемом 3 мкл из микропипетки наносили на горизонтальную

поверхность металлического материала, после чего каплю фотографировали так, чтобы оптическая ось совпадала с плоскостью поверхности материала с каплей. На полученных фотографиях измеряли высоту h и длину базовой линии $2r$ капли (рис. 2), по которым полуугловым методом по приведенным ниже формулам рассчитывали краевой угол смачивания (Θ):

$$\Theta_1 = \text{tg}^{-1} h / r; \quad (1)$$

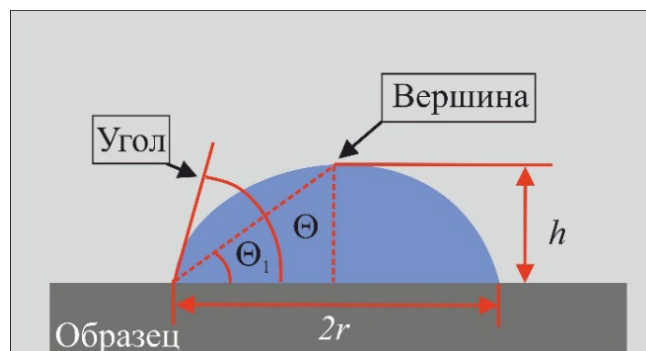


Рис. 2. Схема определения краевого угла смачивания

Fig. 2. Scheme of measuring the wetting contact angle

$$\Theta = 2\Theta_1, \quad (2)$$

где h – высота; r – половина длины базовой линии.

Было проведено не менее пяти серий измерения краевого угла смачивания для исходной поверхности и для каждого режима облучения.

Свободную поверхностную энергию γ_s материала до и после лазерного воздействия определяли методом Оунса – Вендта – Рабеля – Кьельбле (ОВРК) [30], используя известные справочные данные поверхностного натяжения, дисперсной составляющей γ_d и полярной составляющей γ_p тестовых жидкостей (воды и глицерина), а также полученные данные по краевому углу смачивания.

Исследования топографии поверхности никелида титана и стали до и после лазерного воздействия проводили контактным методом с помощью профилометра для трибологических испытаний (Tt-Tribotechnic, Франция), оснащенного алмазной иглой с высоким разрешением (7,55 нм по оси Z) без скользящего элемента. Шероховатость Ra , усредненную по всей длине базовой линии, равной 3 мм, измеряли в соответствии с ГОСТ 2789–73. Проводили не менее пяти измерений для каждого образца. Структуру и элементный состав поверхности материалов до и после облучения оценивали по данным, полученным с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) VEGA 3 TESCAN (Чехия), оснащенного энергодисперсионным анализатором (ЭДС). Фазовый состав образцов TiNi и стали в исходном состоянии и после лазерного воздействия определяли по дифрактограммам, полученным на рентгеновском дифрактометре

типа ДРОН («Буревестник», г. Санкт-Петербург, Россия) с фильтрованным $\text{CuK}\alpha$ -излучением в интервале углов сканирования 2Θ от 30° до 110° . Качественный и количественный анализ рентгеновских дифрактограмм проводили с использованием программных пакетов PDWin и CDA (ОАО «Буревестник», г. Санкт-Петербург, Россия).

Результаты и их обсуждение

Измерение и определение контактного угла смачивания деионизированной водой является наиболее простым методом исследования смачиваемости поверхности материалов. На рис. 3 приведены графики зависимости контактного угла смачивания поверхностей никелида титана и стали от продолжительности УФ-лазерного воздействия. На вставках (рис. 3) представлены характерные фото капель воды на поверхности образцов до и после лазерного воздействия. В исходном состоянии значения краевого угла смачивания для образцов никелида титана и стали близки и составляют $75,0 \pm 5,1^\circ$ для образцов TiNi и $75,4 \pm 5,4^\circ$ для стальных образцов. Ультрафиолетовое лазерное воздействие на поверхность металлических материалов приводит к изменению гидрофильности поверхности образцов как никелида титана, так и стали. Контактный угол смачивания уменьшается с увеличением продолжительности УФ-лазерного воздействия. Уже после 10 с воздействия наблюдается значительное уменьшение контактного угла смачивания для обоих материалов по сравнению с исходным состоянием. Для никелида титана контактный угол смачивания уменьшается более чем в два раза, а для стальных образцов происходит снижение примерно на 30 %. Резкое уменьшение контактного угла смачивания происходит вплоть до 120 с воздействия на материал. С дальнейшим увеличением продолжительности воздействия контактный угол смачивания для образцов TiNi практически не изменяется и составляет $11...13^\circ$, а для стальных образцов постепенно снижается до минимального значения $22,6 \pm 4,2^\circ$ при воздействии в течение 600 с. Как видно из рис. 3, во-первых, при увеличении продолжительности УФ-лазерной обработки наблюдаются различия в кинетике изменения контактного угла смачивания для TiNi и стали. При

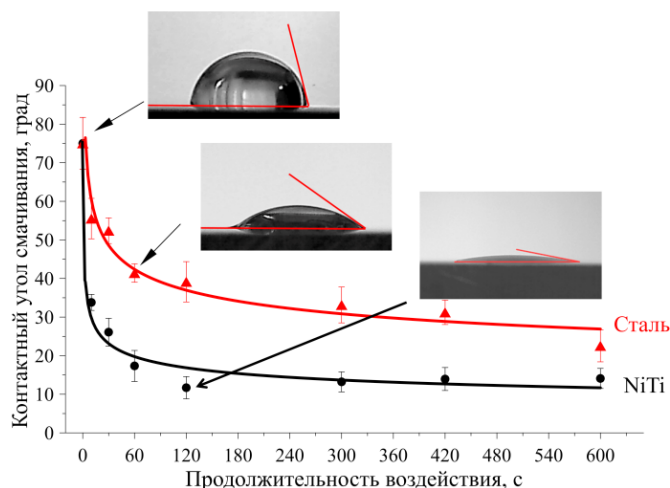


Рис. 3. Зависимость контактного угла смачивания от продолжительности УФ-лазерного воздействия

Fig. 3. The dependence of contact wetting angle on the duration of UV laser treatment

увеличении времени лазерного воздействия контактный угол смачивания TiNi изменяется быстрее и эффективнее по сравнению со сталью. Во-вторых, минимальные значения контактного угла также различаются. При одинаковой продолжительности ультрафиолетового лазерного воздействия контактный угол смачивания образцов TiNi в 1,5...2 раза ниже, чем у стальных образцов.

Таким образом, ультрафиолетовая лазерная обработка поверхности образцов никелида титана и стали эффективно меняет их гидрофильность, причем при одинаковых параметрах лазерной обработки сплав TiNi становится более гидрофильным, чем сталь. Поскольку смачиваемость материалов регулируется тонким поверхностным слоем (первыми атомными слоями поверхности), то любое изменение физико-химических свойств поверхности может на нее влиять [31]. На сегодняшний день у исследователей нет единого мнения о механизмах изменения гидрофильности при различных методах модификации поверхности. Существует множество гипотез о причинах изменения степени гидрофильности материалов, и они часто противоречивы. На смачиваемость поверхности большое влияние оказывают фазовый и химический состав поверхности, фактор микрогеометрии поверхности, ее текстура, шероховатость, структура, а также полярность поверхности, которая является одной из важных характеристик,

влияющей на сродство к воде [21, 22, 27, 32]. По одной из гипотез уменьшение контактного угла смачивания, т. е. увеличение степени гидрофильности, может происходить в результате очистки поверхности материалов от органических загрязнений [4, 33–35]. С одной стороны, известно, что контаминация поверхности металлов органическими соединениями с преобладанием углеводородных групп в молекуле приводит к гидрофобизации поверхности, поэтому удаление с поверхности материалов органических загрязнителей может приводить к умеренному увеличению гидрофильности поверхности [35]. В то же время в ряде работ сообщается об отсутствии влияния очистки поверхности от органических загрязнений на ее гидрофильность [36, 37]. С другой стороны, оксиды металлов обладают повышенной гидрофильностью и могут химически изменять смачиваемость поверхности из-за их сильного сродства к гидроксильрованию [27, 38]. Повышение степени гидрофильности может также происходить за счет процесса фотоокисления при обработке поверхности материалов [35]. В частности, диоксид титана при воздействии УФ-излучения становится супергидрофильным за счет своей фотокаталитической активности [39]. В работах [26, 40] сообщается о лазерном оксидировании металлических поверхностей при облучении как в воде, так и на воздухе, что связано с возможными процессами возбуждения, ионизации и диссоциации атмосферного кислорода. Известно, что лазерная обработка, вызывая окисление поверхности и повышая содержание кислорода на обработанных поверхностях, может способствовать увеличению их гидрофильности [27]. При этом тонкая окисная пленка, существующая на поверхности металлов, не защищает материал от дальнейшего взаимодействия с кислородом [15, 41–43]. Таким образом, в нашем случае изменение степени гидрофильности металлических материалов может быть также связано с насыщением поверхности атмосферным кислородом и ее окислением.

Данные по изменению количества кислорода на поверхности никелида титана и стали после лазерного облучения, полученные с помощью ЭДС при РЭМ-исследовании структуры, и данные рентгенофазового анализа (РФА), представленные на рис. 4–7, свидетельствуют о насы-

щении поверхности металлических материалов кислородом и образовании окисной пленки при ультрафиолетовой лазерной обработке.

На рис. 4 и 5 приведены РЭМ-изображения образцов TiNi и стали с результатами ЭДС-анализа в исходном состоянии и после лазерной обработки.

По данным растровой электронной микроскопии структура никелида титана состоит из матрицы TiNi (светлые области) и небольшого количества включений – частиц TiC (темные области) (рис. 4, а). Элементный состав матрицы представлен в основном Ti и Ni в соотношении, близком к эквиаtomному, и незначительным количеством Mo и Fe, легирующих сплав ТН-10; в составе матрицы также присутствует углерод и небольшое количество кислорода. Частицы включений содержат Ti, C и Ni (рис. 4, б). После 300 с лазерной обработки наблюдается повышение количества кислорода

в ≈ 10 раз (рис. 4, в), а дальнейшее увеличение продолжительности обработки до 600 с приводит к еще более значительному росту количества кислорода на поверхности материала (рис 4, г). Для стальных образцов при продолжительности УФ-лазерной обработки 60...300 с наблюдаются незначительные изменения в концентрации кислорода на поверхности, а после обработки в течение 600 с содержание кислорода увеличивается до ≈ 13 ат. %. (рис. 5).

То есть УФ-лазерная обработка приводит к повышению количества кислорода на поверхности. Сравнивая количество кислорода на поверхности экспериментальных образцов TiNi и стали после УФ-лазерного воздействия, можно отметить, что при одинаковых условиях обработки концентрация кислорода на поверхности образцов TiNi существенно выше по сравнению со стальными образцами. Это может быть связано с тем, что сплав TiNi содержит значитель-

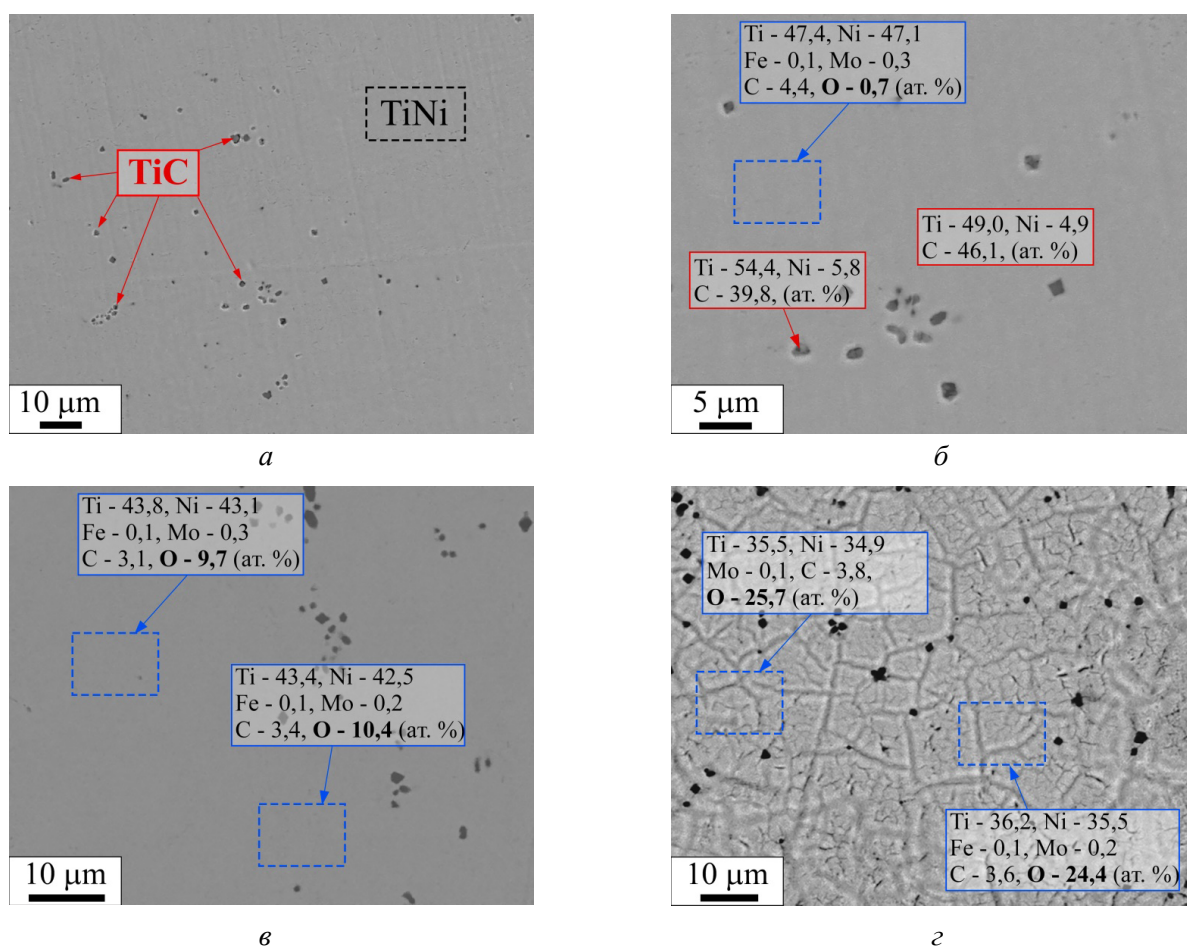


Рис. 4. РЭМ-изображения образцов TiNi с результатами ЭДС-анализа до (а, б) и после УФ-лазерной обработки с продолжительностью воздействия 300 с (в), 600 с (г)

Fig. 4. SEM images of TiNi specimens with the results of EDS analysis before (a, б) and after UV laser treatment with an exposure time of 300 s (в), 600 s (г)

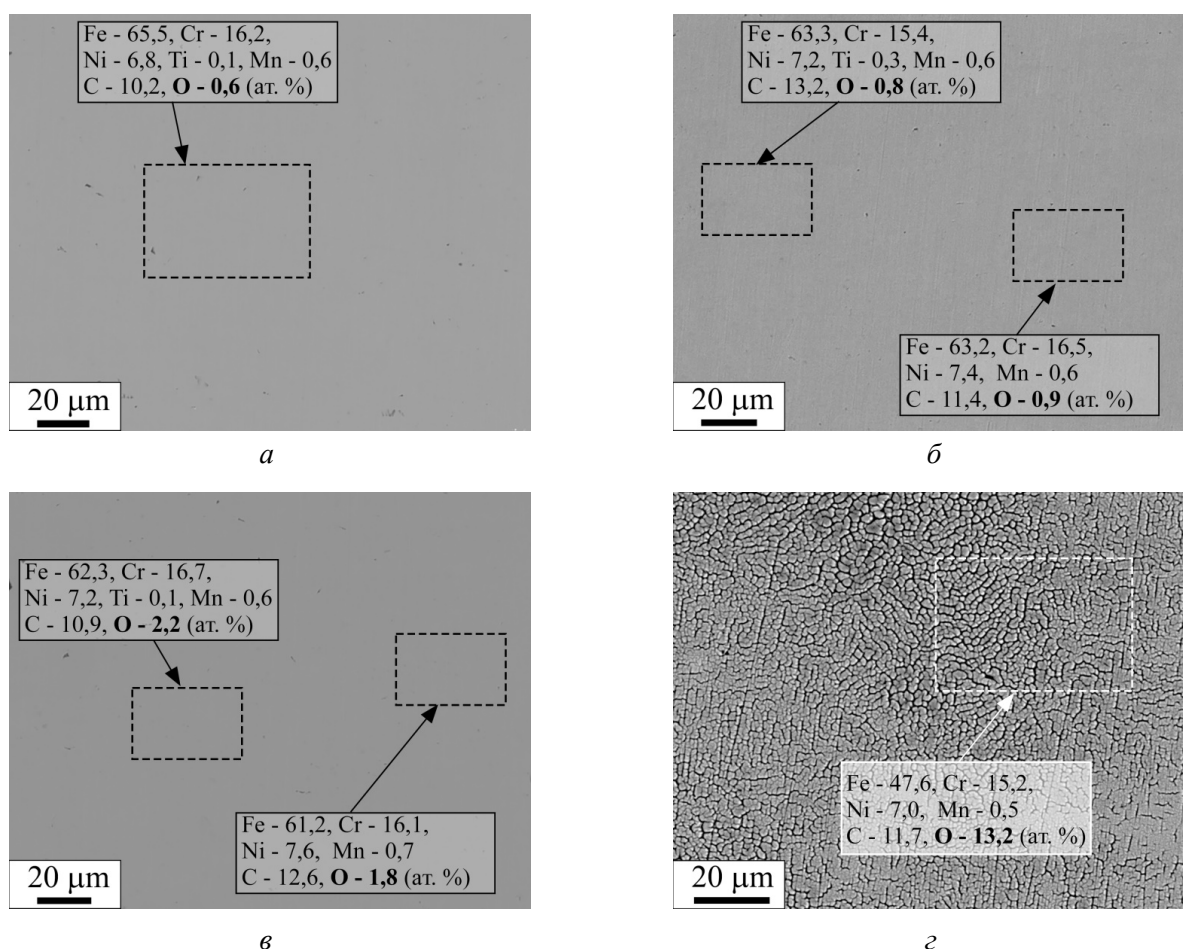


Рис. 5. РЭМ-изображения образцов стали с результатами ЭДС-анализа: исходная поверхность (а), поверхность после УФ-лазерной обработки в течение 60 с (б), 420 с (в), 600 с (з)

Fig. 5. SEM images of steel specimens with the results of EDS analysis: initial surface (a), surface after UV laser treatment for 60 s (б), 420 s (в), 600 s (з)

ное количество титана, который имеет более высокую электроотрицательность, и это делает его более реакционноспособным в присутствии кислорода. Титан легче теряет свои электроны и образует оксиды, чем железо, хром и никель в нержавеющей стали. Вместе с тем титан может вызывать образование более стабильных оксидов (например, TiO_2), чем традиционные оксиды, образующиеся в нержавеющей стали. При этом оксидная пленка TiO_2 имеет более упорядоченную и компактную структуру по сравнению с оксидами, образующимися на поверхности нержавеющей стали (например, оксидами хрома).

Из рис. 4, з и 5, з можно также видеть, что после 600 с обработки происходят изменения в морфологии поверхности никелида титана и стали, при этом формируются различные поверхностные текстуры. На поверхности $TiNi$ зафиксировано образование сетки трещин. Микро-растрескивание тонкого поверхностного слоя

при длительной лазерной обработке, вероятнее всего, обусловлено влиянием зоны термического воздействия в процессе локального нагрева при лазерном воздействии и резкого охлаждения после окончания воздействия и связано с термическим градиентом и напряжениями, возникающими в результате быстрого охлаждения поверхности обработанного материала. Микро-растрескивание также может быть вызвано разницей коэффициентов линейного теплового расширения основного материала и оксида металла, образовавшегося на поверхности металла при лазерном воздействии.

В отличие от никелида титана на поверхности стального образца после 600 с УФ-лазерной обработки происходит формирование «зернистой» структуры. В работе [31] на поверхности стали 316L при лазерном облучении с длиной волны $\lambda = 532$ нм и плотностью потока лазерного излучения $1,1 \text{ Дж/см}^2$ получены

аналогичные зернистые структуры, формирование которых обусловлено быстрым затверждением расплавленной зоны после абляции. Образование подобной структуры на поверхности стали при УФ-лазерном воздействии тоже может быть вызвано тепловыми процессами, такими как плавление и испарение материала. Разная морфология поверхности после УФ-лазерной обработки в одинаковых условиях для образцов TiNi и стали связана с их разными теплофизическими и химическими свойствами. Микрорастрескивание на поверхности никелида титана и формирование зернистой структуры в стали приводят к увеличению шероховатости Ra поверхности образцов, о чем свидетельствуют данные измерения шероховатости поверхности металлических материалов до и после лазерного воздействия. В исходном состоянии Ra поверхности никелида титана составляет $40,9 \pm 5,27$ нм, а для стальных образцов $Ra = 27,7 \pm 5,3$ нм. Длительное УФ-лазерное воздействие (600 с) приводит к росту шероховатости в два раза и более: Ra увеличивается до $82,3 \pm 5,31$ нм для никелида титана и до $64,3 \pm 6,2$ нм для стали. Изменение топографии поверхности (шероховатости) не оказывает заметного влияния на смачиваемость поверхности никелида титана, а для стальных

образцов наблюдается незначительная тенденция к снижению контактного угла смачивания с увеличением шероховатости. Полученные результаты согласуются с данными работ [20, 27], где отмечается комплексное влияние шероховатости и химии поверхности на изменение степени гидрофильности и биосовместимости.

Подтверждением образования на поверхности никелида титана окисной пленки после УФ-лазерной обработки также служат данные, полученные с помощью рентгеновской дифрактометрии. На рис. 6, 7 представлены рентгенограммы образцов никелида титана и стали до и после лазерной обработки. На рентгенограмме 1-го исходного образца TiNi (рис. 6, а) и рентгенограммах 2, 3, 4-го образцов, подвергнутых УФ-лазерной обработке с продолжительностью воздействия от 10, 120, 300 с (рис. 6, а), присутствуют только пики В2-фазы TiNi ($Ti_{49,5}Ni_{50,5}$) и примесной фазы TiC, образующейся в процессе изготовления материала, объемная доля которой составляет 5–7 %. Рентгенограмма 5, полученная с образца никелида титана после 600 с УФ-лазерной обработки (рис. 6, а), свидетельствует об изменении фазового состава. Кроме основной фазы В2 (TiNi) и примесной TiC-фазы на рентгенограмме регистрируются пики, соответствующие оксидам TiO_2 и $Ti_4Ni_2O_x$ (рис. 6, б).

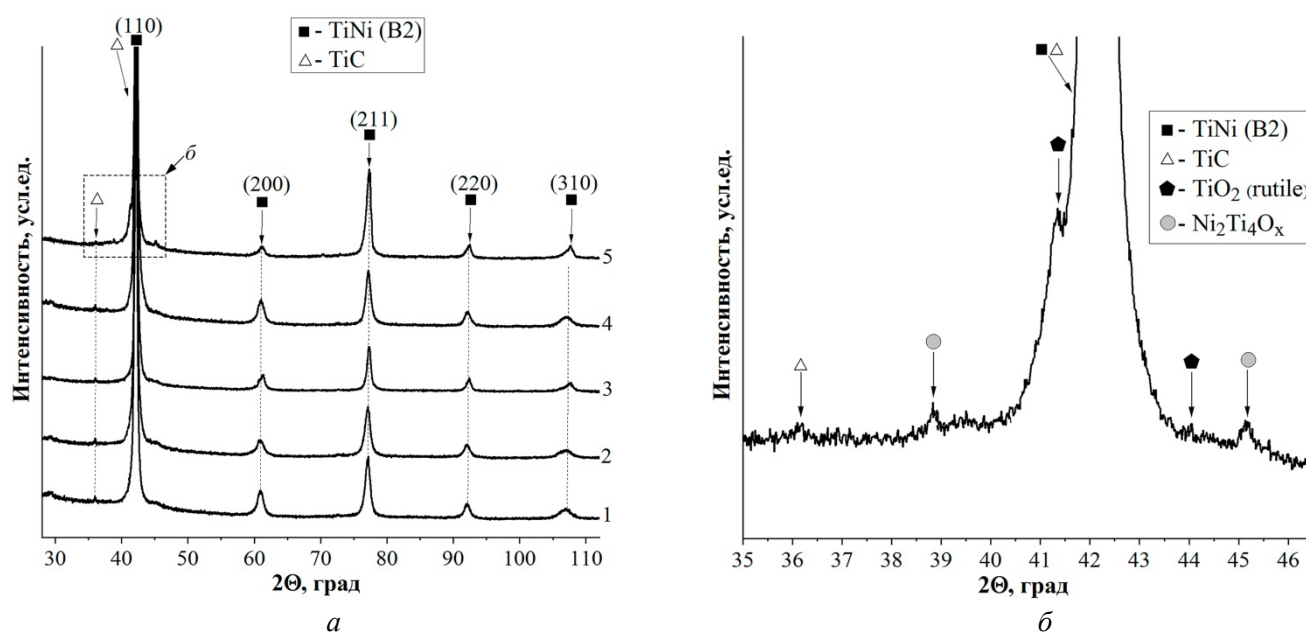


Рис. 6. Рентгенограммы образцов TiNi в исходном состоянии (а, 1) и после УФ-лазерной обработки в течение 60 с (а, 2), 120 с (а, 3), 300 с (а, 4) и 600 с (а, 5; б)

Fig. 6. XRD patterns of TiNi initial specimens (a, 1) and after UV laser treatment for 60 (a, 2), 120 (a, 3), 300 (a, 4) and 600 s (a, 5; б)

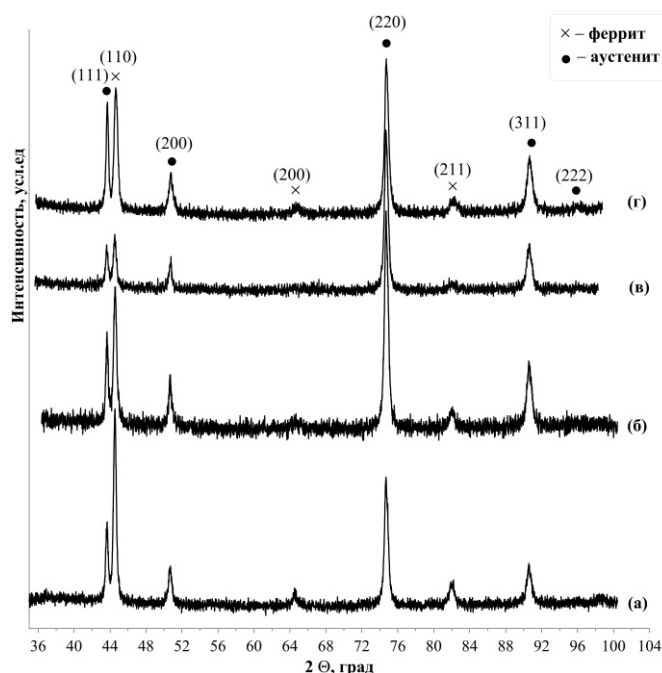


Рис. 7. Рентгенограмма образцов стали до (а) и после УФ-лазерной обработки в течение 60 с (б), 420 с (v) и 600 с (r)

Fig. 7. XRD patterns of steel specimens before (a) and after UV laser treatment for 60 (b), 420 (v) and 600 s (r)

Оксидные фазы, идентифицируемые на поверхности образца никелида титана после длительной лазерной обработки, вероятнее всего, присутствуют и на поверхности как исходного образца, так и образцов с небольшой продолжи-

тельностью лазерного воздействия, о чем свидетельствуют данные по содержанию кислорода на поверхности, полученные с помощью ЭДС. По-видимому, небольшая толщина окисной пленки (не более 20 нм в соответствии с [41–43]) и незначительное количество оксидов, не превышающее 3%-го порога чувствительности метода рентгеновской дифракции, не позволяют выявить оксиды на поверхности никелида титана методом РФА. На рентгенограммах стали (рис. 7) до и после лазерной обработки зафиксированы только фазы, идентифицируемые как аустенит и феррит железа в соотношении 75:25. Даже при УФ-лазерной обработке в течение 600 с не удалось выявить фаз, принадлежащих оксидам, методом РФА в стальных образцах, что также может быть обусловлено ограничениями метода рентгеновской дифракции.

Предполагается, что выявленные поверхностные изменения исследуемых материалов в результате лазерного воздействия повлияют на свободную поверхностную энергию. На рис. 8 приведены зависимости свободной поверхностной энергии для никелида титана (рис. 8, а) и стали (рис. 8, б) от продолжительности УФ-лазерного воздействия. Для обоих материалов с увеличением продолжительности УФ-лазерного воздействия наблюдается значительный рост свободной поверхностной энергии.

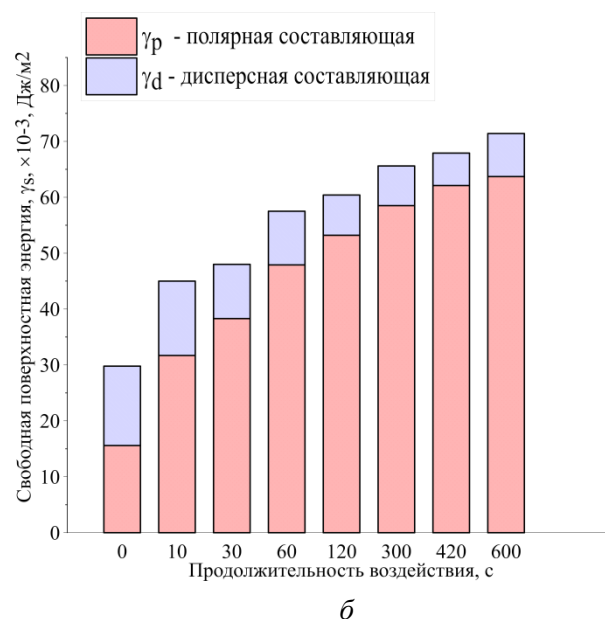
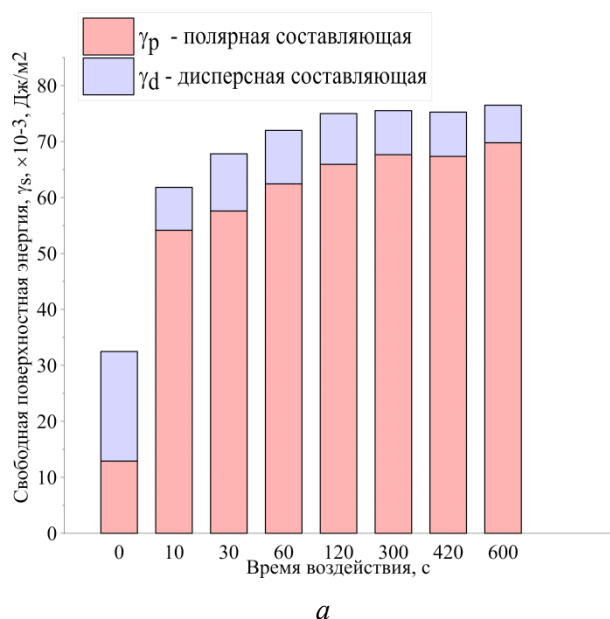


Рис. 8. Свободная поверхностная энергия γ_s и ее составляющие (полярная γ_p и дисперсная γ_d) TiNi (а) и стали (б) в зависимости от продолжительности УФ-лазерной обработки

Fig. 8. Free surface energy γ_s and its components (polar γ_p and dispersed γ_d) of TiNi (a) and steel (b) vs the duration of UV laser treatment

После лазерного облучения происходит изменение соотношения дисперсной γ_d и полярной γ_p составляющих поверхностной энергии. Если в исходном состоянии для обоих материалов соотношение γ_p/γ_d составляло примерно 50/50, то после облучения наблюдается снижение (более чем в два раза) дисперсной составляющей и значительный рост полярной составляющей. С увеличением продолжительности лазерного воздействия значение дисперсной составляющей γ_d меняется незначительно и не превышает 10 мДж/м², в то время как значение полярной составляющей γ_p увеличивается в 2...5 раз.

Такой значительный рост полярной составляющей свидетельствует об активации поверхности в результате лазерного воздействия и указывает на наличие на поверхности полярных функциональных групп (-ОН, оксиды, карбоксилы), которые способны образовывать водородные связи с молекулами жидкости и способствуют повышению гидрофильности.

Таким образом, увеличение свободной поверхностной энергии и значительный рост ее полярной составляющей при УФ-лазерной обработке как образцов TiNi, так и стальных образцов связаны с насыщением поверхности металлических материалов атмосферным кислородом и ее дополнительным окислением, а также с формированием на поверхности ориентированного слоя, в котором полярные группы молекул, отвечающие за генерацию полярной составляющей, обращены в воздух.

Выводы

1. В работе установлено, что ультрафиолетовая лазерная обработка поверхности образцов из никелида титана и стали приводит к повышению гидрофильности. В исходном состоянии контактный угол смачивания составляет $\approx 75^\circ$ для обоих материалов, а после УФ-лазерной обработки он снижается до $11...13^\circ$ для TiNi и $\approx 22^\circ$ для стали.

2. С увеличением продолжительности УФ-лазерной обработки на поверхности металлических материалов регистрируется повышение количества кислорода в 10 и более раз по сравнению с исходным состоянием. Длительная лазерная обработка (600 с) также вызывает изменение морфологии поверхности обрабатываемых материалов и увеличение шероховатости.

3. Ультрафиолетовая лазерная обработка поверхности металлических материалов приводит к увеличению свободной поверхностной энергии от 32,4 до 76,5 мДж/м² для TiNi образцов и от 29,8 до 71,4 мДж/м² для стальных образцов за счет значительного роста полярной составляющей.

Основными факторами повышения гидрофильности образцов TiNi и стали 12X18P9T после УФ-лазерной обработки являются увеличение содержания кислорода, образование оксидных фаз и значительное увеличение полярной составляющей свободной поверхностной энергии.

На основании проведенных исследований можно сделать вывод, что ультрафиолетовая лазерная обработка является эффективным способом изменения смачиваемости поверхности металлических материалов.

Список литературы

1. Slobodyan M.S., Markov A.B. Laser and electron-beam surface processing on TiNi shape memory alloys: a review // Russian Physics Journal. – 2024. – Vol. 67 (5). – P. 565–615. – DOI: 10.1007/s11182-024-03158-5.
2. Исследование структурно-фазового состояния и механических свойств покрытий ZrCrN, полученных вакуумно-дуговым методом / А.В. Филиппов, Н.Н. Шамарин, Е.Н. Москвичев, О.С. Новицкая, Е.О. Княжев, Ю.А. Денисова, А.А. Леонов, В.В. Денисов // Обработка металлов (технология, оборудование, инструменты). – 2022. – Т. 24, № 1. – С. 87–102. – DOI: 10.17212/1994-6309-2022-24.1-87-102.
3. The influence of surface treatment on wettability of TiNi-based alloy / Y.F. Yasenchuk, S.V. Gunther, O.V. Kokorev, E.S. Marchenko, V. Gunther, G.A. Baigonakova, K.M. Dubovikov // Russian Physics Journal. – 2019. – Vol. 62 (2). – P. 333–338. – DOI: 10.1007/s11182-019-01716-w.
4. Surface treatment of metals in the plasma of a nanosecond diffuse discharge at atmospheric pressure / M. Erofeev, V. Ripenko, M. Shulepov, V. Tarasenko // The European Physical Journal D: Atomic, Molecular and Optical Physics. – 2017. – Vol. 71. – Art. 117. – DOI: 10.1140/epjd/e2017-70636-6.
5. Research progress of metal biomaterials with potential applications as cardiovascular stents and their surface treatment methods to improve biocompatibility / X. Duan, Y. Yang, T. Zhang, B. Zhu, G. Wei, H. Li // Heliyon. – 2024. – Vol. 10 (4). – P. e25515. – DOI: 10.1016/j.heliyon.2024.e25515.
6. Kolobov Yu.R. Nanotechnologies for the formation of medical implants based on titanium alloys with

- bioactive coatings // *Nanotechnologies in Russia*. – 2009. – Vol. 4 (11–12). – P. 758–775. – DOI: 10.1134/S1995078009110020.
7. Studying the influence of nanosecond pulsed laser action on the structure of submicrocrystalline titanium / Y.R. Kolobov, S.S. Manokhin, G.V. Odintsova, V.I. Betekhtin, A.G. Kadomtsev, M.V. Narykova // *Technical Physics Letters*. – 2021. – Vol. 47. – P. 721–725. – DOI: 10.1134/S1063785021070245.
8. *Ionin A.A., Kudryashov S.I., Samokhin A.A.* Material surface ablation produced by ultrashort laser pulses // *Physics-Uspekhi*. – 2017. – Vol. 60. – P. 149–160. – DOI: 10.3367/UFNe.2016.09.037974.
9. *Razi S., Mollabashi M., Madanipour K.* Laser processing of metallic biomaterials: an approach for surface patterning and wettability control // *The European Physical Journal Plus*. – 2015. – Vol. 130 (12). – Art. 247. – DOI: 10.1140/epjp/i2015-15247-5.
10. *Mironov Yu.P., Meisner L.L., Lotkov A.I.* The structure of titanium nickelide surface layers formed by pulsed electron-beam melting // *Technical Physics*. – 2008. – Vol. 53 (7). – P. 934–942. – DOI: 10.1134/S1063784208070189.
11. LASER as a tool for surface modification of dental biomaterials: a review / R. Saran, K. Ginjupalli, S.D. George, S. Chidangil, V.K. Unnikrishnan // *Heliyon*. – 2023. – Vol. 9 (6). – P. e17457. – DOI: 10.1016/j.heliyon.2023.e17457.
12. *Ajmal S., Hashmi F.A., Imran I.* Recent progress in development and applications of biomaterials // *Materials Today: Proceedings*. – 2022. – Vol. 62 (1). – P. 385–391. – DOI: 10.1016/j.matpr.2022.04.233.
13. Enhanced bone apposition to a chemically modified SLA titanium surface / D. Buser, N. Broggini, M. Wieland, R.K. Schenk, A.J. Denzer, D.L. Cochran, B. Hoffmann, A. Lussi, S.G. Steinemann // *Journal of Dental Research*. – 2004. – Vol. 83. – P. 529–533. – DOI: 10.1177/154405910408300704.
14. Graded functionality obtained in NiTi shape memory alloy via a repetitive laser processing strategy / Y. Yang, Z.G. Wu, B.Y. Shen, M.Z. Wu, Z.S. Yuan, C.Y. Wang, L.C. Zhang // *Journal of Materials Processing Technology*. – 2021. – Vol. 296. – P. 117177. – DOI: 10.1016/j.jmatprotec.2021.117177.
15. Surface characterizations of laser modified biomedical grade NiTi shape memory alloys / A. Pequegnat, A. Michael, J. Wang, K. Lian, Y. Zhou, M.I. Khan // *Materials Science and Engineering: C*. – 2015. – Vol. 50. – P. 367–378. – DOI: 10.1016/j.msec.2015.01.085.
16. The effect of fs-laser micromachining parameters on surface roughness, bio-corrosion and biocompatibility of nitinol / V. Chenrayan, V. Vaishnav, K. Shahapurkar, P. Dhanabal, M. Kalayarasan, S. Raghunath, M. Mano // *Optics and Laser Technology*. – 2024. – Vol. 170. – P. 110200. – DOI: 10.1016/j.optlastec.2023.110200.
17. Biocompatibility of the micro-patterned NiTi surface produced by femtosecond laser / C. Liang, H. Wang, J. Yang, B. Li, Y. Yang, H. Li // *Applied Surface Science*. – 2012. – Vol. 261. – P. 337–342. – DOI: 10.1016/j.apsusc.2012.08.011.
18. Surface microtexturing of Ti–6Al–4V using an ultraviolet laser system / W.-T. Hsiao, H.-C. Chang, A. Nanci, R. Durand // *Materials and Design*. – 2016. – Vol. 90. – P. 891–895. – DOI: 10.1016/j.matdes.2015.11.039.
19. *Benay U.-Y.* Mechanical performance of metallic biomaterials: fundamentals and mechanism // *Multiscale cell-biomaterials interplay in musculoskeletal tissue engineering and regenerative medicine* / ed. by J. Miguel Oliveira, R.L. Reis, S. Pina. – Academic Press, 2024. – Ch. 5. – P. 113–126. – ISBN 978-0-323-91821-3. – DOI: 10.1016/B978-0-323-91821-3.00011-6.
20. Biocompatibility of micro/nanostructures nitinol surface via nanosecond laser circularly scanning / S. Li, Z. Cui, W. Zhang, Y. Li, L. Li, D. Gong // *Materials Letters*. – 2019. – Vol. 255. – P. 126591. – DOI: 10.1016/j.matlet.2019.126591.
21. 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.
22. *Razi S., Mollabashi M., Madanipour K.* Improving the hydrophilicity of metallic surfaces by nanosecond pulsed laser surface modification // *Journal of Laser Applications*. – 2015. – Vol. 27 (4). – P. 042006–1–042006–9. – DOI: 10.2351/1.4928290.
23. *Es-Souni M., Es-Souni M., Fischer-Brandies H.* Assessing the biocompatibility of TiNi shape memory alloys used for medical applications // *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. – 2005. – Vol. 381. – P. 557–567. – DOI: 10.1007/s00216-004-2888-3.
24. *Shabalovskaya S.A.* Physicochemical and biological aspects of nitinol as a biomaterial // *International Materials Reviews*. – 2001. – Vol. 46. – P. 233–250. – DOI: 10.1179/095066001771048745.
25. Laser-induced wettability gradient surface on NiTi alloy for improved hemocompatibility and flow resistance / Q. Zhang, J. Dong, M. Peng, Z. Yang, Y. Wan, F. Yao, J. Zhou, C. Ouyang, X. Deng, H. Luo // *Materials Science and Engineering: C*. – 2020. – Vol. 111. – P. 110847. – DOI: 10.1016/j.msec.2020.110847.
26. Structure formation on titanium during oxidation induced by cumulative pulsed Nd:YAG laser irradiation / E. György, A. Pérez del Pino, P. Serra, J.L. Morenza // *Applied Physics, A, Materials Science & Processing*. – 2004. – Vol. 78 (5). – P. 765–770. – DOI: 10.1007/s00339-002-2054-8.

27. Fabrication of superhydrophilic surface on metallic nickel by sub-nanosecond laser-induced ablation / H.-Z. Zhu, H.-C. Zhang, X.-W. Ni, Z.-H. Shen, J. Lu // *AIP Advances*. – 2019. – Vol. 9 (8). – P. 085308. – DOI: 10.1063/1.5111069.

28. Study on the surface properties and biocompatibility of nanosecond laser patterned titanium alloy / Y. Wang, M. Zhang, K. Li, J. Hu // *Optics and Laser Technology*. – 2021. – Vol. 139. – P. 106987. – DOI: 10.1016/j.optlastec.2021.106987.

29. Surface morphology modifications of titanium based implant induced by 40 picosecond laser pulses at 266nm / D.S. Milovanović, B. Radak, B.M. Gaković, D. Batani, M.D. Momčilo, M.S. Trtica // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2010. – Vol. 501 (1). – P. 89–92. – DOI: 10.1016/j.jallcom.2010.04.047.

30. Owens D.K., Wendt R.C. Estimation of the surface free energy of polymers // *Journal of Applied Polymer Science*. – 1969. – Vol. 13 (8). – P. 1741–1747. – DOI: 10.1002/app.1969.070130815.

31. Razi S., Madanipour K., Mollabashi M. Laser surface texturing of 316L stainless steel in air and water: a method for increasing hydrophilicity via direct creation of microstructures // *Optics & Laser Technology*. – 2016. – Vol. 80. – P. 237–246. – DOI: 10.1016/j.optlastec.2015.12.022.

32. Nanopatterned metallic surfaces: their wettability and impact on ice friction / A. Kietzig, M. Mirvakili, S. Kamal, P. Englezos // *Journal of Adhesion Science and Technology*. – 2011. – Vol. 25. – P. 1293–1303.

33. Dynamics of titanium surface characteristics after its treatment by runaway electron preionized diffuse discharge / M.A. Shulepov, M.V. Erofeev, V.S. Ripenko, V.F. Tarasenko // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2017. – Vol. 830. – P. 012090. – DOI: 10.1088/1742-6596/830/1/012090.

34. Surface XPS characterization of NiTi shape memory alloy after advanced oxidation processes in UV/H₂O₂ photocatalytic system / R.M. Wang, C.L. Chu, T. Hu, Y.S. Dong, C. Guo, X.B. Sheng, P.H. Lin, C.Y. Chung, P.K. Chu // *Applied Surface Science*. – 2007. – Vol. 253 (20). – P. 8507–8512. – DOI: 10.1016/j.apsusc.2007.04.018.

35. Hashimoto K., Irie H., Fujishima A. TiO₂ photocatalysis: a historical overview and future prospects // *Japanese Journal of Applied Physics*. – 2005. – Vol. 44 (12). – P. 8269–8285. – DOI: 10.1143/JJAP.44.8269.

36. Photoinduced surface reactions on TiO₂ and SrTiO₃ films: photocatalytic oxidation and photoinduced hydrophilicity / M. Miyauchi, A. Nakajima, A. Fujishima, K. Hashimoto, T. Watanabe // *Chemistry of Materials*. – 2000. – Vol. 12. – P. 3–5. – DOI: 10.1021/cm990556p.

37. Photocatalysis and photoinduced hydrophilicity of various metal oxide thin films / M. Miyauchi, A. Nakajima, T. Watanabe, K. Hashimoto // *Chemistry of Materials*. – 2002. – Vol. 14. – P. 2812–2816. – DOI: 10.1021/cm020076p.

38. Gentleman M.M., Ruud J.A. Role of hydroxyls in oxide wettability // *Langmuir*. – 2010. – Vol. 26 (3). – P. 1408–1411. – DOI: 10.1021/la903029c.

39. Рудакова А.В., Емелин А.В. Фотоиндуцированное изменение гидрофильности поверхности тонких пленок // *Коллоидный журнал*. – 2021. – Т. 83 (1). – С. 3–34. – DOI: 10.31857/S0023291221010109.

40. Surface oxidation phenomenon and mechanism of AISI 304 stainless steel induced by Nd:YAG pulsed laser / C.Y. Cui, X.G. Cui, X.D. Ren, M.J. Qi, J.D. Hu, Y.M. Wang // *Applied Surface Science*. – 2014. – Vol. 305. – P. 817–824.

41. In vitro biocompatibility of the surface ion modified NiTi alloy / E. Gudimova, L. Meisner, A. Lotkov, V. Matveeva, S. Meisner, A. Matveev, O. Shabalina // *AIP Conference Proceedings*. – 2016. – Vol. 1783. – P. 020071. – DOI: 10.1063/1.4966364.

42. The structure of the NiTi surface layers after the ion-plasma alloying of Ta / T.M. Poletika, S.L. Girsova, L.L. Meisner, E.Yu. Schmidt, S.N. Meisner // *AIP Conference Proceedings*. – 2015. – Vol. 1683 (1). – P. 020183. – DOI: 10.1063/1.4932873.

43. Structure and chemical state of oxide films formed on crystalline TiNi alloy and glassy Ti-Ni-Ta-Si surface alloy / V.O. Semin, E.Y. Gudimova, S.Y. Timoshevskaya, E.V. Yakovlev, A.B. Markov, L.L. Meisner // *Journal of Materials Engineering and Performance*. – 2023. – Vol. 32. – P. 8478–8492. – DOI: 10.1007/s11665-022-07727-y.

Конфликт интересов

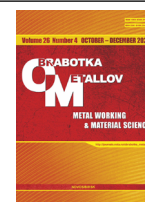
Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

© 2024 Авторы. Издательство Новосибирского государственного технического университета. Эта статья доступна по лицензии Creative Commons «Attribution» («Атрибуция») 4.0 Всемирная (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0>).



Obrabotka metallov - Metal Working and Material Science

Journal homepage: http://journals.nstu.ru/obrabotka_metallov



Study of surface hydrophilicity of metallic materials modified by ultraviolet laser radiation

Tatyana Sablina^{a, *}, Marina Panchenko^b, Ilya Zyatikov^c, Aleksey Puchikin^d,
Ivan Konovalov^e, Yurii Panchenko^f

Institute of High Current Electronics of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, 2/3 Akademicheskoy Avenue, Tomsk, 634055, Russian Federation

^a <https://orcid.org/0000-0002-5941-5732>, sablta@mail.ru; ^b <https://orcid.org/0000-0003-0236-2227>, panchenko.marina4@gmail.com;
^c <https://orcid.org/0000-0003-3219-9299>, zyatikov@lgl.hcei.tsc.ru; ^d <https://orcid.org/0000-0001-6931-9800>, puchikin@lgl.hcei.tsc.ru;
^e <https://orcid.org/0000-0002-1166-1416>, ivan@lgl.hcei.tsc.ru; ^f <https://orcid.org/0000-0001-8017-7268>, yu.n.panchenko@mail.ru

ARTICLE INFO

Article history:

Received: 24 September 2024

Revised: 05 October 2024

Accepted: 14 October 2024

Available online: 15 December 2024

Keywords:

Ultraviolet laser radiation
 Surface
 Laser treatment
 Hydrophilicity
 TiNi alloy
 Stainless steel
 Contact angle

Funding

This work was carried out with the financial support of Russian Federation represented by Ministry of Science and Higher Education (project No. 075-15-2021-1348).

ABSTRACT

Introduction. Surface modification using laser radiation is a promising direction in the field of creating new technologies for treatment metal materials, including those for medical purposes. The ability of lasers to change the surface characteristics of a material and, consequently, its interaction with the environment has attracted great interest among researchers. Despite numerous recommendations for the use of laser surface treatment, there is still lack of systematic and detailed studies on the influence of parameters on the structural-phase state and properties of the modified surface, especially concerning ultraviolet laser exposure. The **purpose** of this work is to study the hydrophilicity of the surface of TiNi alloy and stainless steel after UV laser treatment. **Materials and methods of the study:** experimental samples made of TiNi (TN-10) alloy and 12KH18N9T (AISI 321) stainless steel were locally (beam diameter 0.5 cm) exposed to a solid-state Nd:YAG laser at the wavelength of 266 nm, with a pulse duration of ~5 ns, and pulse repetition rate of 10 Hz. The material was exposed to a constant output radiation energy density of 0.1 J/cm², with a change in the exposure duration from 10 to 600 s. Before and after UV laser treatment, the wettability of the material surface and free surface energy were determined. The structure, elemental and phase composition, and surface topography of TiNi and steel were studied using scanning electron microscopy with the determination of the elemental composition by energy-dispersive spectroscopy, X-ray phase analysis, and profilometry. **Results and discussion.** Ultraviolet laser treatment of the surface of TiNi alloy and steel samples leads to an increase in their hydrophilicity. In the initial state, the contact angle of wetting is ~75° for both materials, and after ultraviolet laser treatment it decreases to ~11–13° for TiNi and to ~22° for steel. The phase composition of steel does not change during laser treatment, and phases belonging to oxides are recorded on the surface of TiNi after 420 seconds of treatment. Ultraviolet laser treatment of TiNi alloy and steel leads to an increase in free surface energy, a change in the ratio of its components (a decrease in the dispersed component and a significant increase in the polar component), an increase in the oxygen content on the surface of both materials. With long laser exposure times (more than 300 seconds), microcracking occurs on the surface of the processed material, leading to an increase in roughness. The change in the surface topography (roughness) of TiNi alloy does not have a noticeable effect on the wettability of the surface of metal materials, and for steel samples, there is an insignificant tendency to reduce the contact wetting angle with increasing roughness. The degree of hydrophilicity of metal materials, characterized by the contact wetting angle, increases with an increase in the duration of laser exposure due to saturation of the surface with free oxygen and an increase in free surface energy (its polar component). Based on the studies, it can be concluded that ultraviolet laser treatment is an effective way to change the wettability of metal materials.

For citation: Sablina T.Y., Panchenko M.Yu., Zyatikov I.A., Puchikin A.V., Konovalov I.N., Panchenko Yu.N. Study of surface hydrophilicity of metallic materials modified by ultraviolet laser radiation. *Obrabotka metallov (tekhnologiya, oborudovanie, instrumenty) = Metal Working and Material Science*, 2024, vol. 26, no. 4, pp. 218–233. DOI: 10.17212/1994-6309-2024-26.4-218-233. (In Russian).

References

1. Slobodyan M.S., Markov A.B. Laser and electron-beam surface processing on TiNi shape memory alloys: a review. *Russian Physics Journal*, 2024, vol. 67 (5), pp. 565–615. DOI: 10.1007/s11182-024-03158-5.

* Corresponding author

Sablina Tatyana. Yu., Ph.D. (Engineering), Engineer
 Institute of High Current Electronics of the Siberian Branch of the Russian
 Academy of Sciences, 2/3 Akademicheskoy Avenue,
 634055, Tomsk, Russian Federation
 Tel.: +7 913 843-21-78, e-mail: sablta@mail.ru

2. Filippov A.V., Shamarin N.N., Moskvichev E.N., Novitskaya O.S., Knyazhev E.O., Denisova Yu.A., Leonov A.A., Denisov V.V. Investigation of the structural-phase state and mechanical properties of ZrCrN coatings obtained by plasma-assisted vacuum arc evaporation. *Obrabotka metallov (tekhnologiya, oborudovanie, instrumenty) = Metal Working and Material Science*, 2022, vol. 24 (1), pp. 87–102. DOI: 10.17212/1994-6309-2022-24.1-87-102. (In Russian).
3. Yasenchuk Y.F., Gunther S.V., Kokorev O.V., Marchenko E.S., Gunther V., Baigonakova G.A., Dubovikov K.M. The influence of surface treatment on wettability of TiNi-based alloy. *Russian Physics Journal*, 2019, vol. 62 (2), pp. 333–338. DOI: 10.1007/s11182-019-01716-w.
4. Erofeev M., Ripenko V., Shulepov M., Tarasenko V. Surface treatment of metals in the plasma of a nanosecond diffuse discharge at atmospheric pressure. *The European Physical Journal D: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 2017, vol. 71, art. 117. DOI: 10.1140/epjd/e2017-70636-6.
5. Duan X., Yang Y., Zhang T., Zhu B., Wei G., Li H. Research progress of metal biomaterials with potential applications as cardiovascular stents and their surface treatment methods to improve biocompatibility. *Heliyon*, 2024, vol. 10 (4), p. e25515. DOI: 10.1016/j.heliyon.2024.e25515.
6. Kolobov Yu.R. Nanotechnologies for the formation of medical implants based on titanium alloys with bioactive coatings. *Nanotechnologies in Russia*, 2009, vol. 4 (11–12), pp. 758–775. DOI: 10.1134/S1995078009110020.
7. Kolobov Y.R., Manokhin S.S., Odintsova G.V., Betekhtin V.I., Kadomtsev A.G., Narykova M.V. Studying the Influence of nanosecond pulsed laser action on the structure of submicrocrystalline titanium. *Technical Physics Letters*, 2021, vol. 47, pp. 721–725. DOI: 10.1134/S1063785021070245.
8. Ionin A.A., Kudryashov S.I., Samokhin A.A. Material surface ablation produced by ultrashort laser pulses. *Physics-Uspekhi*, 2017, vol. 60, pp. 149–160. DOI: 10.3367/UFNe.2016.09.037974.
9. Razi S., Mollabashi M., Madanipour K. Laser processing of metallic biomaterials: an approach for surface patterning and wettability control. *The European Physical Journal Plus*, 2015, vol. 130 (11), art. 247. DOI: 10.1140/epjp/i2015-15247-5.
10. Mironov Yu.P., Meisner L.L., Lotkov A.I. The structure of titanium nickelide surface layers formed by pulsed electron-beam melting. *Technical Physics*, 2008, vol. 53 (7), pp. 934–942. DOI: 10.1134/S1063784208070189.
11. Saran R., Ginjupalli K., George S.D., Chidangil S., Unnikrishnan V.K. LASER as a tool for surface modification of dental biomaterials: a review. *Heliyon*, 2023, vol. 9 (6), p. e17457. DOI: 10.1016/j.heliyon.2023.e17457.
12. Ajmal S., Hashmi F.A., Imran I. Recent progress in development and applications of biomaterials. *Materials Today: Proceedings*, 2022, vol. 62 (1), pp. 385–391. DOI: 10.1016/j.matpr.2022.04.233.
13. Buser D., Broggini N., Wieland M., Schenk R.K., Denzer A.J., Cochran D.L., Hoffmann B., Lussi A., Steinemann S.G. Enhanced bone apposition to a chemically modified SLA titanium surface. *Journal of Dental Research*, 2004, vol. 83, pp. 529–533.
14. Yang Y., Wu Z.G., Shen B.Y., Wu M.Z., Yuan Z.S., Wang C.Y., Zhang L.C. Graded functionality obtained in NiTi shape memory alloy via a repetitive laser processing strategy. *Journal of Materials Processing Technology*, 2021, vol. 296, p. 117177. DOI: 10.1016/j.jmatprotec.2021.117177.
15. Pequegnat A., Michael A., Wang J., Lian K., Zhou Y., Khan M.I. Surface characterizations of laser modified biomedical grade NiTi shape memory alloys. *Materials Science and Engineering: C*, 2015, vol. 50, pp. 367–378. DOI: 10.1016/j.msec.2015.01.085.
16. Chenrayan V., Vaishnav V., Shahapurkar K., Dhanabal P., Kalayarasan M., Raghunath S., Mano M. The effect of fs-laser micromachining parameters on surface roughness, bio-corrosion and biocompatibility of nitinol. *Optics and Laser Technology*, 2024, vol. 170, p. 110200. DOI: 10.1016/j.optlastec.2023.110200.
17. Liang C., Wang H., Yang J., Li B., Yang Y., Li H. Biocompatibility of the micro-patterned NiTi surface produced by femtosecond laser. *Applied Surface Science*, 2012, vol. 261, pp. 337–342. DOI: 10.1016/j.apsusc.2012.08.011.
18. Hsiao W.-T., Chang H.-C., Nanci A., Durand R. Surface microtexturing of Ti–6Al–4V using an ultraviolet laser system. *Materials and Design*, 2016, vol. 90, pp. 891–895. DOI: 10.1016/j.matdes.2015.11.039.
19. Benay U.-Y. Mechanical performance of metallic biomaterials: fundamentals and mechanisms. *Multiscale cell-biomaterials interplay in musculoskeletal tissue engineering and regenerative medicine*. Ed. by J. Miguel Oliveira, R.L. Reis, S. Pina. Academic Press, 2024, ch. 5, pp. 113–126. ISBN 978-0-323-91821-3. DOI: 10.1016/B978-0-323-91821-3.00011-6.

20. Li S., Cui Z., Zhang W., Li Y., Li L., Gong D. Biocompatibility of micro/nanostructures nitinol surface via nanosecond laser circularly scanning. *Materials Letters*, 2019, vol. 255, p. 126591. DOI: 10.1016/j.matlet.2019.126591.
21. 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.
22. Razi S., Mollabashi M., Madanipour K. Improving the hydrophilicity of metallic surfaces by nanosecond pulsed laser surface modification *Journal of Laser Applications*, 2015, vol. 27 (4), pp. 042006-1–042006-9. DOI: 10.2351/1.4928290.
23. Es-Souni M., Es-Souni M., Fischer-Brandies H. Assessing the biocompatibility of TiNi shape memory alloys used for medical applications. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2005, vol. 381, pp. 557–567. DOI: 10.1007/s00216-004-2888-3.
24. Shabalovskaya S.A. Physicochemical and biological aspects of nitinol as a biomaterial. *International Materials Reviews*, 2001, vol. 46, pp. 233–250. DOI: 10.1179/095066001771048745.
25. Zhang Q., Dong J., Peng M., Yang Z., Wan Y., Yao F., Zhou J., Ouyang C., Deng X., Luo H. Laser-induced wettability gradient surface on NiTi alloy for improved hemocompatibility and flow resistance. *Materials Science and Engineering: C*, 2020, vol. 111, p. 110847. DOI: 10.1016/j.msec.2020.110847.
26. György E., Pérez del Pino A., Serra P., Morenza J.L. Structure formation on titanium during oxidation induced by cumulative pulsed Nd:YAG laser irradiation. *Applied Physics. A, Materials Science & Processing*, 2004, vol. 78 (5), pp. 765–770. DOI: 10.1007/s00339-002-2054-8.
27. Zhu H.-Z., Zhang H.-C., Ni X.-W., Shen Z.-H., Lu J. Fabrication of superhydrophilic surface on metallic nickel by sub-nanosecond laser-induced ablation. *AIP Advances*, 2019, vol. 9 (8), p. 085308. DOI: 10.1063/1.5111069.
28. Wang Y., Zhang M., Li K., Hu J. Study on the surface properties and biocompatibility of nanosecond laser patterned titanium alloy. *Optics and Laser Technology*, 2021, vol. 139, p. 106987. DOI: 10.1016/j.optlastec.2021.106987.
29. Milovanović D.S., Radak B., Gaković B.M., Batani D., Momčilović M.D., Trtica M.S. Surface morphology modifications of titanium based implant induced by 40 picosecond laser pulses at 266nm. *Journal of Alloys and Compounds*, 2010, vol. 501 (1), pp. 89–92. DOI: 10.1016/j.jallcom.2010.04.047.
30. Owens D.K., Wendt R.C. Estimation of the surface free energy of polymers. *Journal of Applied Polymer Science*, 1969, vol. 13 (8), pp. 1741–1747. DOI: 10.1002/app.1969.070130815.
31. Razi S., Madanipour K., Mollabashi M. Laser surface texturing of 316L stainless steel in air and water: a method for increasing hydrophilicity via direct creation of microstructures. *Optics & Laser Technology*, 2016, vol. 80, pp. 237–246. DOI: 10.1016/j.optlastec.2015.12.022.
32. Kietzig A., Mirvakili M., Kamal S., Englezos P. Nanopatterned metallic surfaces: their wettability and impact on ice friction. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 2011, vol. 25, pp. 1293–1303.
33. Shulepov M.A., Erofeev M.V., Ripenko V.S., Tarasenko V.F. Dynamics of titanium surface characteristics after its treatment by runaway electron preionized diffuse discharge. *Journal of Physics: Conference Series*, 2017, vol. 830, p. 012090. DOI: 10.1088/1742-6596/830/1/012090.
34. Wang R.M., Chu C.L., Hu T., Dong Y.S., Guo C., Sheng X.B., Lin P.H., Chung C.Y., Chu P.K. Surface XPS characterization of NiTi shape memory alloy after advanced oxidation processes in UV/H₂O₂ photocatalytic system. *Applied Surface Science*, 2007, vol. 253 (20), pp. 8507–8512. DOI: 10.1016/j.apsusc.2007.04.018.
35. Hashimoto K., Irie H., Fujishima A. TiO₂ photocatalysis: a historical overview and future prospects. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2005, vol. 44 (12), pp. 8269–8285. DOI: 10.1143/JJAP.44.8269.
36. Miyauchi M., Nakajima A., Fujishima A., Hashimoto K., Watanabe T. Photoinduced surface reactions on TiO₂ and SrTiO₃ films: photocatalytic oxidation and photoinduced hydrophilicity. *Chemistry of Materials*, 2000, vol. 12, pp. 3–5. DOI: 10.1021/cm990556p.
37. Miyauchi M., Nakajima A., Watanabe T., Hashimoto K. Photocatalysis and photoinduced hydrophilicity of various metal oxide thin films. *Chemistry of Materials*, 2002, vol. 14, pp. 2812–2816. DOI: 10.1021/cm020076p.
38. Gentleman M.M., Ruud J.A. Role of hydroxyls in oxide wettability. *Langmuir*, 2010, vol. 26 (3), pp. 1408–1411. DOI: 10.1021/la903029c.
39. Rudakova A.V., Emelin A.V. Fotoindutsirovanoe izmenenie gidrofil'nosti poverkhnosti tonkikh plenok [Photoinduced change in surface hydrophilicity of thin films]. *Kolloidnyi zhurnal = Colloid Journal*, 2021, vol. 83 (1), pp. 3–34. DOI: 10.31857/S0023291221010109.

40. Cui C.Y., Cui X.G., Ren X.D., Qi M.J., Hu J.D., Wang Y.M. Surface oxidation phenomenon and mechanism of AISI 304 stainless steel induced by Nd:YAG pulsed laser. *Applied Surface Science*, 2014, vol. 305, pp. 817–824.
41. Gudimova E., Meisner L., Lotkov A., Matveeva V., Meisner S., Matveev A., Shabalina O. In vitro biocompatibility of the surface ion modified NiTi alloy. *AIP Conference Proceedings*, 2016, vol. 1783, p. 020071. DOI: 10.1063/1.4966364.
42. Poletika T.M., Girsova S.L., Meisner L.L., Schmidt E.Yu., Meisner S.N. The structure of the NiTi surface layers after the ion-plasma alloying of Ta. *AIP Conference Proceedings*, 2015, vol. 1683 (1), p. 020183. DOI: 10.1063/1.4932873.
43. Semin V.O., Gudimova E.Y., Timoshevskaya S.Y., Yakovlev E.V., Markov A.B., Mesner L.L. Structure and chemical state of oxide films formed on crystalline TiNi alloy and glassy Ti-Ni-Ta-Si surface alloy. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2023, vol. 32, pp. 8478–8492. DOI: 10.1007/s11665-022-07727-y.

Conflicts of Interest

The authors declare no conflict of interest.

© 2024 The Authors. Published by Novosibirsk State Technical University. This is an open access article under the CC BY license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0>).