

Министерство науки и высшего образования  
Российской Федерации  
Федеральное государственное  
бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования  
«Тверской государственный университет»

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ  
ИЗУЧЕНИЯ КЛАСТЕРОВ,  
НАНОСТРУКТУР  
И НАНОМАТЕРИАЛОВ**

**PHYSICAL AND CHEMICAL ASPECTS  
OF THE STUDY OF CLUSTERS,  
NANOSTRUCTURES AND  
NANOMATERIALS**

**FIZIKO-HIMIČESKIE ASPEKTY  
IZUČENIÂ KLASTEROV,  
NANOSTRUKTUR I NANOMATERIALOV**

*МЕЖВУЗОВСКИЙ СБОРНИК НАУЧНЫХ ТРУДОВ*

выпуск 11

ТВЕРЬ 2019

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

Ф50

Рецензирование статей осуществляется на основании Положения о рецензировании статей и материалов для опубликования в Межвузовском сборнике научных трудов «Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов».

**Официальный сайт издания в сети Интернет:**

**<https://www.physchemaspects.ru>**

**Ф50** Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов [Текст]. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2019. – Вып. 11. – 680 с.

Зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций, свидетельство о регистрации СМИ ПИ № ФС 7747789 от 13.12.2011.

Издание составлено из оригинальных статей, кратких сообщений и обзоров теоретического и экспериментального характера, отражающих результаты исследований в области изучения физико-химических процессов с участием кластеров, наноструктур и наноматериалов физики, включая межфазные явления и нанотермодинамику. Сборник предназначен для научных и инженерно-технических работников, преподавателей ВУЗов, студентов и аспирантов. Издание подготовлено на кафедре общей физики Тверского государственного университета.

*Переводное название: Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials*

*Транслитерация названия: Fiziko-himičeskie aspekty izučeniâ klasterov, nanostruktur i nanomaterialov*

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

Print ISSN 2226-4442

Online ISSN 2658-4360

© Коллектив авторов, 2019

© Тверской государственной  
университет, 2019

## АНАЛИЗ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР НА ПОВЕРХНОСТИ НЕРЖАВЕЮЩЕЙ СТАЛИ

А.А. Бурцев<sup>1,2</sup>, О.Я. Бутковский<sup>2</sup>

<sup>1</sup>ООО «Новые технологии лазерного термоупрочнения»

600910, Россия, Владимирская область, Радужный, квартал 13/13, соор. 6А СП-13

<sup>2</sup>ФГБОУ ВО «Владимирский государственный университет

имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых»

600000, Россия, Владимир, ул. Горького, 87

murrkiss2009@yandex.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2019.11.107

**Аннотация:** В работе представлены эксперименты по кристаллизации из расплава с анализом морфологии возникающих кристаллических структур, показаны примеры возникновения сложных дендритных образований. С помощью энергодисперсионного рентгеновского анализа установлен химический состав различных типов кристаллов. Проанализирована связь между особенностями формирования морфологии и химическим составом.

*Ключевые слова:* лазерный нагрев, модификация поверхности металлов, кристаллизация, фрактал, дендритные кристаллы, энергодисперсионный анализ.

### 1. Введение

Модификация поверхности с помощью воздействия лазерного излучения уже давно занимает важное место в науке и технологиях. Данный метод обладает высокой гибкостью, поскольку лазерным лучом можно управлять во времени и в пространстве, а также точно дозировать и регулировать энергию излучения. Использование лазеров с различной длиной волны определяет широкий круг исследуемых и модифицируемых материалов, как и различные методики для одного материала. С точки зрения технологического применения важной задачей является получение морфологии с заданными физическими и физико-химическими свойствами, тем самым обеспечивая требуемое качество лазерной обработки, например, при сварке и наплавке [1, 2].

С другой стороны, исследование морфологии с новыми свойствами открывает перспективы создания новых материалов. Лазерный нагрев может приводить к возникновению сильно неравновесных условий, при которых можно наблюдать новые формы кристаллизации веществ. В частности, при воздействии лазерного излучения могут возникать фрактальные типы кристаллических структур. Как показано в работах [3-6], фрактальная размерность может служить универсальной характеристикой морфологии и связана со свойствами, которые часто невозможно получить традиционными способами. Целью настоящей работы являлось экспериментальное изучение поверхностной морфологии металлов после воздействия импульсного лазерного излучения, анализ возникающих типов фрактальных кластеров и их химического состава.

## 2. Техника эксперимента

Эксперименты проводились на установке с импульсным Nd:YAG лазером CLV-50 ( $\lambda = 1,06$  мкм), предназначенным для точечной сварки различных металлов и сплавов толщиной до 2 мм в ручном и автоматическом режиме. Образцы нержавеющей стали (марки AISI 304 и AISI 201) толщиной 1 мм подвергались обработке одиночными лазерными импульсами с различными значениями энергии  $E$  и длительности импульсов  $\tau$ , но при одинаковой плотности мощности при диаметре пятна  $d = 1,6$  мм, которые затем исследовались с помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ) и энергодисперсионного анализа.

На полученных образцах наблюдается испарение поверхностного слоя материала в центре области воздействия, а в периферийной части наблюдается образование фрактальных кристаллов (дендритов и сферолитов) [7], это обусловлено пространственным распределением энергии лазерного импульса (форма Гаусса) и соответствующим распределением температуры. Анализ экспериментальных условий образования фрактальных кристаллов проведен в работе [8].

На рис. 1 приведен вид кристаллов, образовавшихся на поверхности в двух экспериментах: в первом случае параметры импульса энергия/длительность были равны 8 Дж/8 мс, во втором 16 Дж/16 мс.

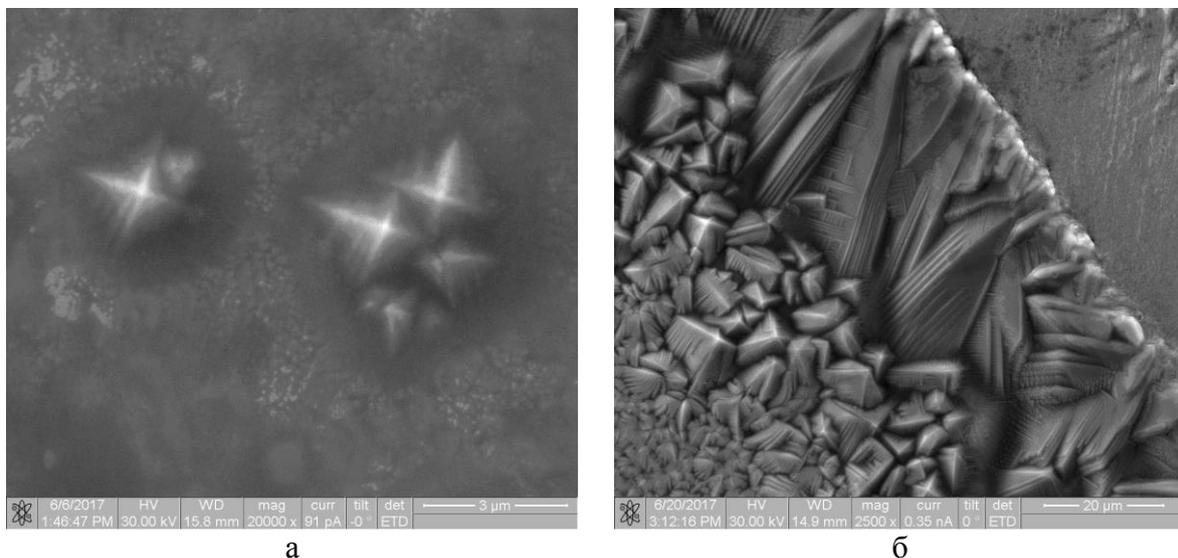


Рис. 1. Фрактальные кристаллы в периферии области воздействия при параметрах импульса 8 Дж/8 мс (а) и 16 Дж/16 мс (б). Масштаб приведенных РЭМ-изображений – 3 мкм и 20 мкм соответственно.

Экспериментальные результаты показывают, что при более длительном нагреве на периферийных областях возникает большее количество устойчивых центров кристаллизации: тем больше центров, чем

больше энергия и длительность импульса при неизменной плотности мощности. При этом фрактальная структура свидетельствует о неравномерном характере распределении температуры при фазовом переходе [9]. Образовавшиеся кристаллы отличаются по форме: на самом краю области воздействия заметны сферолиты («игольчатые» образования), ближе к центру кристаллы обретают форму, аналогичную классическому стохастическому фракталу (дендриты).

Размер образовавшихся дендритов колеблется в диапазоне от 0,07 до 3,0 мкм, со средним размером 1,19 мкм. В разных зонах области воздействия средний размер дендритов одинаковый. «Изолированные» дендриты достигали размеров до 3 мкм. При более длительном воздействии импульса помимо увеличения количества кристаллов увеличивался и их размер, достигающий 9 мкм. Сферолиты имели еще больший размер – до 19 мкм. Кристаллы образуются в поверхностном слое материала (высота в центре порядка 1 мкм, вдоль ветвей уменьшается). Можно сделать вывод, что вначале образуется устойчивый зародыш новой кристаллической фазы, а затем под действием термодиффузии «растут» его ветви [10].

### **3. Анализ химического состава морфологии**

По результатам исследования методом энергодисперсионного рентгеновского анализа выбранных образцов из стали была составлена таблица содержания химических элементов в составе пленки. На рис. 2 указаны области образца, в которых проводился рентгеновский анализ.

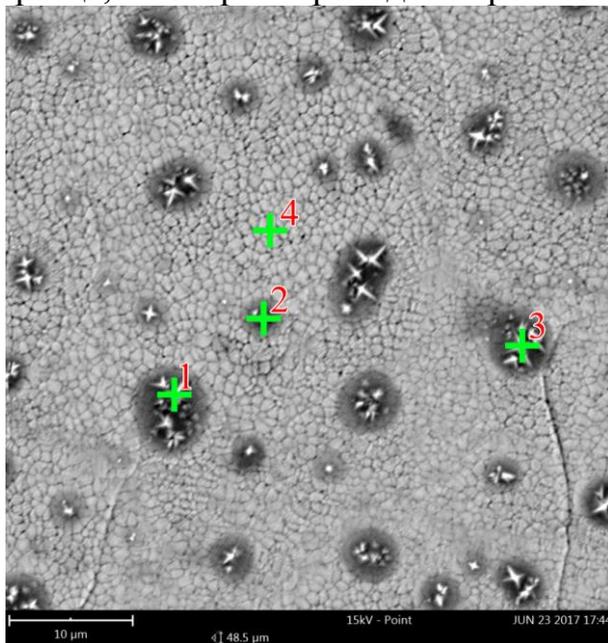


Рис. 2. РЭМ-изображение поверхности образца. Масштаб изображения – 10 мкм. Крестами помечены области, в которых проводился энергодисперсионный анализ.

По данным Таблицы 1, можно судить о том, что в состав входят только ряд определенных элементов, а именно: *Fe, Cr, O, Ni, Mn, C, Si* (сталь марки AISI 304). Аналогично был проведен исследовательский анализ образца с образованием сферолитов. По данным Таблицы 2 можно заметить отсутствие в составе никеля (сталь марки AISI 201).

Таблица 1. Результаты энергодисперсионного анализа образца стали марки AISI 304

№ точки	Химический элемент, %							Σ
	<i>Fe</i>	<i>Cr</i>	<i>O</i>	<i>Ni</i>	<i>Mn</i>	<i>C</i>	<i>Si</i>	
1	46,2	17,1	22,8	5,5	4,4	0,5	3,5	100
2	45,4	16,5	24,6	6,2	3,7	0,6	3,0	100
3	44,3	18,3	22,8	4,0	5,5	1,4	3,7	100
4	64,8	15,9	9,7	7,3	1,0	0,5	0,8	100

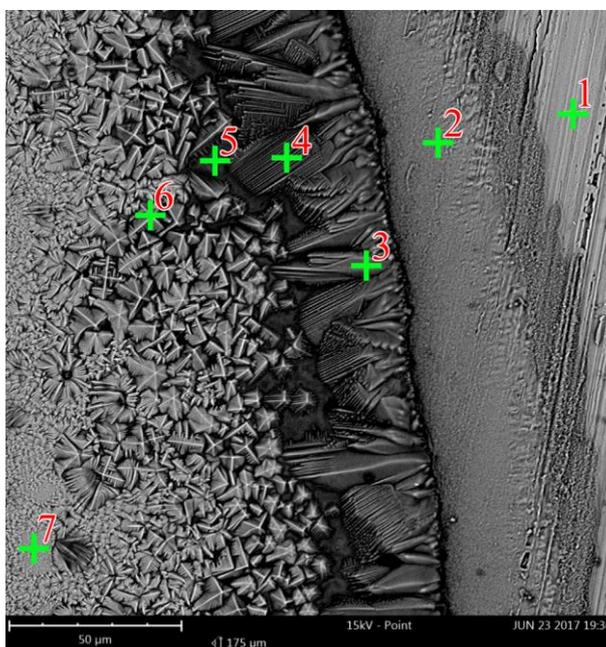


Рис. 3. РЭМ-изображение поверхности образца. Масштаб изображения – 50 мкм. Крестами помечены области, в которых проводился энергодисперсионный анализ.

Таблица 2. Результаты энергодисперсионного анализа образца стали марки AISI 201.

№ точки	Химический элемент, %							Σ
	<i>Fe</i>	<i>Cr</i>	<i>O</i>	<i>Ni</i>	<i>Mn</i>	<i>C</i>	<i>Si</i>	
1	71,5	11,8	14,5	0,0	0,0	2,2	0,0	100
2	51,1	20,6	27,6	0,0	0,0	0,7	0,0	100
3	25,4	35,0	31,8	0,0	5,3	0,8	0,0	100
4	24,4	33,3	31,0	0,0	4,1	1,5	5,7	100
5	9,0	37,4	37,2	0,0	3,5	2,6	10,3	100
6	46,6	18,9	31,5	0,0	3,0	0,0	0,0	100
7	66,0	13,6	17,2	0,0	0,0	3,2	0,0	100

В области формирования дендритных кристаллов образца стали AISI 304 заметно более высокое преобладание хрома и кислорода и

уменьшение доли железа (сравнение областей 1,2,3 с областью 4). Точки 3,4 и 5 образца стали AISI 201 соответствуют областям образования сферолитов («игольчатых» кристаллов). В области 6 кристаллы внешне аналогичны дендритам (классический стохастический фрактал).

Результаты энергодисперсионного анализа показывают, что область, соответствующая образованию кристаллов классической формы, по соотношению основных элементов совпадает для разных сталей (более высокое преобладание хрома и кислорода при уменьшении доли железа). В то время как в области игольчатых кристаллов доли хрома и кислорода даже выше, чем доля железа. Можно сделать вывод, что разные виды кристаллов различаются по химическому составу.

Для обеих разновидностей кристаллов вполне вероятным является формирование фрактальных структур из оксидной пленки, поверхностное образование которой предшествовало плавлению и расплескиванию расплава [11]. Сравнение результатов работы с исследованиями оксидных пленок, возникающими при лазерной маркировке, позволяет выдвинуть предположение, что разным типам кристаллов соответствуют различные оксидные пленки [12-15]. В то время как дендритам соответствует оксид железа  $Fe_2O_3$ , сферолиты по своему химическому составу приближаются к хромшпинели  $FeCr_2O_4$ .

#### **4. Заключение**

В работе были рассмотрены эксперименты по получению сложных кристаллических структур из расплава стали под действием лазерного излучения. Указано, что при различных условиях (время нагрева) возникает различная морфология (разные типы кристаллов – от стохастических дендритов до сферолитов) При анализе результатов энергодисперсионного рентгеновского анализа обнаружено, что различные типы кристаллов отличаются по химическому составу. Результаты исследовательской работы позволяют предположить, что образование кристаллов происходит в процессе термоокислительной абляции и формированию кристаллических структур из различных оксидных пленок. Анализ условий возникновения и свойств кристаллических кластеров позволит, с одной стороны, избежать дефектов при лазерной обработке, с другой, исследовать процессы фазовых переходов в неравновесных системах, что позволит предсказывать и получать структуры с новыми физико-химическими свойствами [16, 17], включая фрактальные свойства поверхности [18].

*Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ (проект №18-07-00943-а).*

### Библиографический список

1. **Katayama, S.** Handbook of laser welding technologies / S. Katayama. // Woodhead Publishing Series in Electronic and Optical Materials. – Woodhead Publishing Limited, 2013. – 654 p.
2. **Toyserkani, E.** Laser cladding / E. Toyserkani, A. Khajepour, S. Corbin. – Boca Raton, London, New York, Washington: CRC Press, 2005. – 263 p.
3. **Брылкин, Ю.В.** Соотношение фрактальной размерности и различной шероховатости для образцов меди / Ю.В. Брылкин, А.Л. Кусов // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2013. – Вып. 5. – С. 33-38.
4. **Брылкин, Ю.В.** Исследование зависимости физических свойств поверхности от фрактальной размерности / Ю.В. Брылкин, А.Л. Кусов // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2015. – Вып. 7. – С. 142-149.
5. **Бавыкин, О.Б.** Взаимосвязь свойств поверхности и ее фрактальной размерности / О.Б. Бавыкин, О.Ф. Вячеславова // Известия Московского государственного технического университета МАМИ. – 2013. – Т. 2. – Вып.1 (15). – С. 14-18.
6. **Андреева, Л.В.** Закономерности кристаллизации растворенных веществ из микрокапли / Л.В. Андреева, А.С. Новоселова, П.В. Лебедев-Степанов и др. // Журнал технической физики. – 2007. – Т. 77. – № 2. – С. 22-30.
7. **Антонов, Д.Н.** Распределение дендритов, получаемых на поверхности стали в результате воздействия лазерного излучения / Д.Н. Антонов, А.А. Бурцев, О.Я. Бутковский // Журнал технической физики. – 2016. – Т. 86. – Вып. 1. – С. 110-115.
8. **Бурцев, А.А.** Экспериментальные исследования условий формирования дендритных кристаллов на поверхности металлов лазерным излучением / А.А. Бурцев, Е.М. Притоцкий, А.П. Притоцкая и др. // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. – 2019. – Т. 19. – Вып. 1. – С. 33-38.
9. **Харанжевский, Е.В.** Физика лазеров, лазерные технологии и методы математического моделирования лазерного воздействия на вещество / Е.В. Харанжевский, М.Д. Кривилёв, П.К. Галенко. – Ижевск: Изд-во «Удмуртский университет», 2011. – 187 с.
10. **Бурцев, А.А.** Исследование процесса образования фрактального кристалла / А.А. Бурцев, О.Я. Бутковский, А.В. Сагитова и др. // XII Всероссийская конференция молодых ученых «Нанoeлектроника, нанофотоника и нелинейная физика», Саратов, 5-7 сентября 2017: тезисы докладов. – Саратов: Изд-во «Техно-Декор», 2017. – С. 22-24.
11. **Волков, А.В.** Термоокислительная деструкция пленок молибдена при лазерной абляции / А.В. Волков, Н.Л. Казанский, О.Ю. Моисеев, С.Д. Полетаев // Журнал технической физики. – 2015. – Т. 84. – Вып. 2. – С. 107-111.
12. **Lu, Y.** Nanosecond laser coloration on stainless steel surface / Y. Lu, X. Shi, Zh. Huang, et al. // Nature Scientific Reports. – 2017. – V. 7. – Article № 7092. – 8 p.
13. **Li, Z.L.** Analysis of oxide formation induced by UV laser coloration of stainless steel / Z.L. Li, H.Y. Zheng, K.M. Teh, et al. // Applied Surface Science. – 2009. – V. 256. – I. 5. – P. 1582–1588.
14. **Антонов, Д.Н.** Окрашивание поверхности металлов под действием импульсного лазерного излучения / Д.Н. Антонов, А.А. Бурцев, О.Я. Бутковский // Журнал технической физики. – 2014. – Т. 84. – Вып. 10. – С. 83-86.
15. **Łęcka, K.M.** Effects of laser-induced oxidation on the corrosion resistance of AISI 304 stainless steel / K.M. Łęcka, A.J. Antończak, B. Szubzda etc. // Journal of Laser Applications. – 2016. – V.28. – № 3. – P. 032009-1-032009-9.

16. **Galenko, P.K.** Local nonequilibrium effect on undercooling in rapid solidification of alloys / P. Galenko, S. Sobolev // *Physical Review E*. – 1997. – V. 55. – № 1. – P. 343-352.
17. **Haque, N.** Rapid solidification morphologies in  $Ni_3Ge$ : Spherulites, dendrites and dense-branched fractal structures / N. Haque, R. Cochrane, A. Mullis // *Intermetallics*. – 2016. – V. 76. – P. 70-77.
18. **Сдобняков, Н.Ю.** Морфологические характеристики и фрактальный анализ металлических пленок на диэлектрических поверхностях: монография / Н.Ю. Сдобняков, А.С. Антонов, Д.В. Иванов. – Тверь: Тверской государственный университет, 2019. – 168 с.

### References

1. **Katayama, S.** Handbook of laser welding technologies / S. Katayama. // Woodhead Publishing Series in Electronic and Optical Materials. – Woodhead Publishing Limited, 2013. – 654 p.
2. **Toyserkani, E.** Laser cladding / E. Toyserkani, A. Khajepour, S. Corbin. – Boca Raton, London, New York, Washington: CRC Press, 2005. – 263 p.
3. **Brylkin, Yu.V.** Relation between fractal dimension and surface roughness for the copper samples / Yu.V. Brylkin, A.L. Kusov // *Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials*. – 2013. – I. 5. – P. 33-38. (In Russian).
4. **Brylkin, Yu.V.** Research of the dependence of surface physical properties from the fractal dimension / Yu.V. Brylkin, A.L. Kusov // *Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials*. – 2015. – I. 7. – P. 142-149. (In Russian).
5. **Bavykin, O.B.** The relationship of surface properties and its fractal dimension / O.B. Bavykin, O.F. Vyacheslavova // *Izvestiya Moskovskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta MAMI*. – 2013. – V. 2. – I.1 (15). – P. 14-18. (In Russian).
6. **Andreeva, L.V.** Crystallization of solutes from droplets // L.V. Andreeva, A.S. Novoselova, P.V. Lebedev-Stepanov, et al. // *Technical Physics*. 2007. – V. 52. – I. 2. – P. 164-172.
7. **Antonov, D.N.** Distribution of laser-induced dendrites on a steel surface / D.N. Antonov, A.A. Burtsev, O.Ya. Butkovskii // *Technical Physics*. – 2016. – V. 61. – I. 1. – P. 108-113.
8. **Burtsev, A.A.** Experimental research of dendritic crystals formation on metal surface by laser radiation / A.A. Burtsev, E.M. Pritotsky, A.P. Pritotskaya, et al. // *Scientific and Technical Journal of Information Technologies, Mechanics and Optics*. – 2019. – V. 19. – № 1. – P. 33-38.
9. **Kharanzhevskij, E.V.** Laser physics, laser technologies and methods for mathematical modeling of laser exposure to matter / E.V. Kharanzhevskij, M.D. Krivilyov, P.K. Galenko. – Izhevsk: Izd-vo «Udmurtskij universitet», 2011. – 187 p. (In Russian).
10. **Burtsev, A.A.** Investigation of the process of fractal crystal formation / A.A. Burtsev, O.Ya. Butkovskii, A.V. Sagitova et al. // XII Vserossiyskaya konferentsiya molodykh uchenykh «Nanoelektronika, nanofotonika i nelinejnaya fizika», Saratov, 5-7 sentyabrya 2017: tezisy dokladov. – Saratov: Izd-vo «Tekhno-Dekor», 2017. – P. 22-24. (In Russian).
11. **Volkov, A.V.** Thermal oxidative degradation of molybdenum films under laser ablation / A.V. Volkov, N.L. Kazanskiy, O.Y. Moiseev, S.D. Poletayev // *Technical Physics*. – 2015. – V. 60. – I. 2. – P. 265-269.
12. **Lu, Y.** Nanosecond laser coloration on stainless steel surface / Y. Lu, X. Shi, Zh. Huang, et al. // *Nature Scientific Reports*. – 2017. – V. 7. – Article № 7092. – 8 p.
13. **Li, Z.L.** Analysis of oxide formation induced by UV laser coloration of stainless steel /

- Z.L. Li, H.Y. Zheng, K.M. Teh, et al. // Applied Surface Science. – 2009. – V. 256. – I. 5. – P. 1582–1588.
14. **Antonov, D.N.** Coloration of a metal surface under pulsed laser irradiation / D.N. Antonov, A.A. Burtsev, O.Ya. Butkovskii // Technical Physics. – 2014. – V. 59. – I. 10. – P. 1503-1505.
15. **Łęcka, K.M.** Effects of laser-induced oxidation on the corrosion resistance of AISI 304 stainless steel / K.M. Łęcka, A.J. Antończak, B. Szubzda etc. // Journal of Laser Applications. – 2016. – V.28. – № 3. – P. 032009-1-032009-9.
16. **Galenko, P.K.** Local nonequilibrium effect on undercooling in rapid solidification of alloys / P. Galenko, S. Sobolev // Physical Review E. – 1997. – V. 55. – № 1.– P. 343-352.
17. **Haque, N.** Rapid solidification morphologies in  $Ni_3Ge$ : Spherulites, dendrites and dense-branched fractal structures / N. Haque, R. Cochrane, A. Mullis // Intermetallics. – 2016. – V. 76. – P. 70-77.
18. **Sdobnyakov, N.Yu.** Morphological characteristics and fractal analysis of metal films on dielectric surfaces: monograph / N.Yu. Sdobnyakov, A.S. Antonov, D.V. Ivanov. – Tver: Tverskoj gosudarstvennyj universitet, 2019. – 168 p. (In Russian)

*Original paper*

#### ANALYSIS OF CRYSTAL STRUCTURES ON STAINLESS STEEL SURFACE

A.A. Burtsev<sup>1,2</sup>, O.Ya. Butkovskii<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*LLC Laser Hardening Innovative Technologies, Raduzhnyy, Russia*

<sup>2</sup>*Vladimir State University named after Alexander and Nikolay Stoletovs, Vladimir, Russia*

DOI: 10.26456/pcascnn/2019.11.107

**Abstract:** In this paper experiments of crystallization from melt with an analysis of the morphology of formed crystal structures are presented, examples of the forming of complex dendritic formations are shown. The chemical composition of various types of crystals was established by energy dispersive X-ray spectroscopy. The relationships between the features of the forming morphology and its composition are analyzed.

*Keywords:* laser heating, metal surface modification, crystallization, fractal, dendritic crystals, energy dispersive spectroscopy.

*Бурцев Антон Андреевич – инженер-оптик компании «Новые технологии лазерного термоупрочнения», аспирант кафедры физики и прикладной математики Института прикладной математики, физики и информатики ФГБОУ ВО «Владимирский государственный университет имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых»*

*Бутковский Олег Ярославович – д.ф.-м.н., профессор кафедры физики и прикладной математики Института прикладной математики, физики и информатики ФГБОУ ВО «Владимирский государственный университет имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых»*

*Anton A. Burtsev – optics engineer, LLC Laser Hardening Innovative Technologies, postgraduate student, Department of Physics and Applied Mathematics. Institute of Applied Mathematics, Computer Science, Biotechnology and Nanotechnology, Vladimir State University named after Alexander and Nikolay Stoletovs*

*Oleg Ya. Butkovskii – D. Sc., Full Professor, Department of Physics and Applied Mathematics. Institute of Applied Mathematics, Computer Science, Biotechnology and Nanotechnology, Vladimir State University named after Alexander and Nikolay Stoletovs*

Поступила в редакцию/received: 02.09.2019; после рецензирования/revised: 17.10.2019; принята/accepted 09.11.2019.