

ПОВЕРХНОСТНАЯ ТОПОЛОГИЯ ЭНТРОПИИ СМЕШЕНИЯ В РЕЗУЛЬТАТЕ ДВУХИМПУЛЬСНОЙ ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИИ НЕРЖАВЕЮЩЕЙ СТАЛИ

Д.Д. Тумаркина¹, О.Я. Бутковский¹, А.В. Болачков¹, А.А. Бурцев²

¹ФГБОУ ВО «Владимирский государственный университет
имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых»
600000, Россия, Владимир, ул. Горького, 87

²Институт проблем лазерных и информационных технологий РАН – филиал
ФГУ «ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН»
140700, Россия, Московская обл., Шатура, ул. Святоозерская, 1
murrkiss2009@yandex.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.869

Аннотация: В работе представлены эксперименты по кристаллизации из расплава с анализом морфологии возникающих кристаллических структур, показаны примеры возникновения сложных дендритных кристаллов. С помощью энергодисперсионного рентгеновского анализа проведены исследования микроэлементного анализа областей воздействия двух импульсного лазерного излучения на поверхности нержавеющей стали для параметров облучения, соответствующих появлению в области воздействия дендритных структур. Показано, что именно в областях дендритов происходит выравнивание концентраций всех компонентов нержавеющей стали марки AISI 304. Оценки энтропии смешения по экспериментальным данным показали, что в области поверхностных дендритов или их скоплений поверхностная энтропия смешения соответствует по своему значению высокоэнтропийному сплаву. Исходя из принципа максимального производства энтропии проведен расчет температуры фазового перехода. Несмотря на то, что дендритная кристаллизация должна снижать энтропию системы, эксперименты демонстрируют, что энтропия сплава возрастает. Предварительно можно сделать заключение, что этот процесс связан с высоким содержанием кислорода в области формирования дендритных кристаллов после лазерного воздействия. Приведенные в работе результаты позволяют сделать вывод, что формирование структур со сложной морфологией происходит после термоокислительной абляции.

Ключевые слова: двухимпульсная лазерная абляция, дендритные кристаллы, высокоэнтропийные сплавы, энтропия смешения, энтропийная проводимость.

1. Введение

Лазерная обработка металлов уже несколько десятилетий используется для резки, сварки, отверстий, гравировки и других операций с металлическими изделиями [1, 2]. Данный вид обработки металлов обладает рядом преимуществ перед другими методами, таких как высокая точность, скорость и возможность обработки сложных форм и различных материалов, включая стали, алюминий, медь, латунь и титан.

При лазерной обработке поверхности металлов и сплавов (лазерной абляции) луч используется для быстрой и точной кристаллизации металлических покрытий на поверхности материала. Этот процесс может быть использован для создания тонких пленок, улучшения свойств

поверхности и увеличения износостойкости материала. Лазерная кристаллизация металлов также может быть использована для создания сложных структур и управления микроструктурой материала, что позволяет получить материалы с уникальными свойствами, которые могут управляться шириной импульса по отношению к характерным временам процессов [3]. Она находит применение в различных отраслях, таких как электроника, медицина, авиация и промышленность. Большой интерес в области микро- и нанотехнологий привлекает дендритная кристаллизация. При дендритной кристаллизации формируются структуры сложной фрактальной формы [4].

Дендриты образуются из-за различной скорости затвердевания металла в разных частях затвердевающей массы [5]. В результате дендритной кристаллизации могут образовываться нежелательные дефекты в структуре металла, такие как поры, трещины и другие неоднородности. Эти дефекты могут привести к снижению прочности и другим неблагоприятным свойствам материала. Однако, в некоторых случаях дендритная кристаллизация может быть полезной. Например, для создания особых свойств материала, таких как высокая прочность или способность к самовосстановлению. Для управления дендритной кристаллизацией металлов и сплавов используются различные методы, такие как изменение состава сплава, температуры затвердевания и скорости охлаждения. Также существуют специальные добавки, которые могут помочь контролировать процесс кристаллизации. В целом, дендритная кристаллизация является важным аспектом материаловедения, и ее изучение помогает улучшить свойства металлов и сплавов [6]. Как показано в работах [7-12], фрактальная размерность может служить универсальной характеристикой морфологии и связана со свойствами, которые часто невозможно получить традиционными способами. Полезные сведения к идее разработки на основе дендритов фрактальных нано антенн содержатся в работах [13-15].

Кристаллизация сплавов в интервале температур приводит к эффекту ликвации (неоднородности химического состава в различных областях) [16]. Дендритные структуры на поверхности легированной стали, полученные авторами в широком интервале температур охлаждения, казалось бы, являются примером структур с неоднородным химическим составом [17, 18], в то же время, согласно работе [19], являясь образованиями с высокой степенью идентичности геометрических параметров вдоль всей поверхности сплава.

Однако, во-первых, температура конца кристаллизации не была достигнута, поскольку размер дендритов в среднем составляет 2,4 мкм [20], тогда как среднестатистический размер дендритов на поверхности

достигает нескольких миллиметров. Таким образом, переохлаждение дендритов, приводящее к тому, что из твёрдой фазы выделяется вторая твёрдая фаза, не было произведено; также не было достигнуто точки температуры образования эвтектики из жидкой фазы, температуры которых ниже температуры конца кристаллизации.

Казалось бы, что по составу должны отличаться оси первого и второго порядка фракталов. Поскольку при ускоренном охлаждении выдержка во времени на каждом этапе переохлаждения оказывается недостаточной для того, чтобы сплав принял равновесное состояние, свойственное ему при данной температуре; новая порция раствора нового состава при второй части М-образного импульса будет наслаиваться на ранее возникшие оси дендрита прежнего состава [21]. Однако, фазовое превращение носит без диффузионный (сдвиговый характер): превращение аустенита в мартенсит [22]. Поэтому с ускоренным перепадом температур (охлаждением) ликвация будет снижаться. Неоднородность энтропии смешения вдоль поверхности будет следствием неоднородности аустенитных решёток по структуре (различному расположению атомов разных сортов в ячейке, вызванное дефектами структуры), поскольку движение атомов при мартенситном превращении является кооперативным, то есть атомы при фазовом переходе не смещаются на расстояния, большие межатомных. Поэтому в дальнейшем будет предложен алгоритм, позволяющий из аустенитных гранцентрированных ячеек получать мартенситные гексагональные плотноупакованные с заполненными тетраэдрическими пустотами. Заполнение ячейки атомами на расстояния, не превышающие межатомные (движение атомов), будет осуществляться таким образом, что поверхностная энтропия смешения будет максимальной, что приводит к большому числу разных типов структур дендритных кристаллов [23].

2. Техника эксперимента

Для проверки этого факта были изучены более 30 образцов нержавеющей стали марки AISI 304 толщиной 1 мм, которые подвергались воздействию импульсного лазерного излучения при разных параметрах: $E = 8-12$ Дж; время импульса $\tau = 6-12$ мс; диаметром пучка $D = 0,4-2$ мм [18]. 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 режимах. При этом образование дендритов наблюдалось лишь в случае использования лазерных импульсов М-образной формы [17, 18].

Результат воздействия изучался с помощью растровой электронной

микроскопа Quanta 200 3D, а с помощью электронного микроскопа PHENOM proX с интегрированной системой энергодисперсионного анализа (ЭДС) исследован фазовый состав в различных точках области пятна и получена информация о процентном содержании химических элементов в различных точках поверхности. отдельные результаты представлены на рис. 1.

3. Результаты и обсуждение

Исследование фазового состава показали значительное изменение фазового состава. ЭДС анализ показал: в необработанных областях преобладает железо, как и в точках между дендритами. В областях одиночных дендритов или их скоплений процентное содержание компонентов для данной марки стали почти выравнивались (см. Таблицу 1).

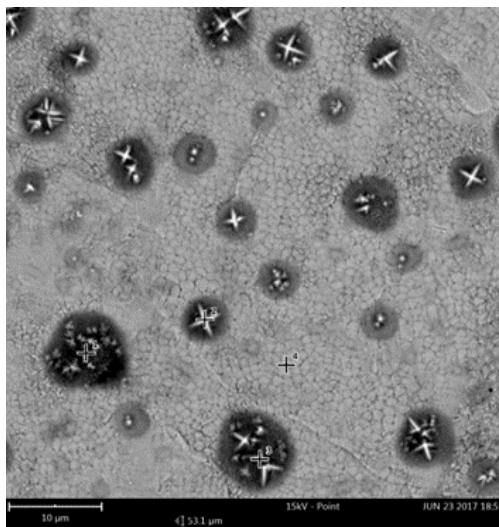


Рис. 1. Характерные результаты фазового анализа с помощью растровой электронной микроскопии. Слева рентгеновский снимок, а справа характерные спектры: верху спектры области без дендритов и необработанной поверхности (спектры одинаковы) от; внизу спектр в области одиночных дендритов и их скоплений. Масштаб изображения – 10 мкм.

По данным Таблицы 1 можно судить о том, что в состав входят только ряд определенных элементов, а именно: Fe , Cr , O , Ni , Mn , C (сталь марки AISI 304). Оказалось, что локальная поверхностная энтропия смешения, увеличивается в среднем от 7 до 13 Дж/(моль·К), то есть появляются достаточно большие градиенты энтропии смешения на поверхности, что представлено на рис. 3 (изменение энтропии вдоль поверхности).

На рис. 3 представлен фрагмент поверхности, который построен с помощью разбиения поверхности снимка РЭМ на рис. 2 а, а с помощью АСМ на рис. 2 б на квадратные области $0,5 \times 0,5$ мкм. На основе разбиения составлена матрица энтропии смешения на основе данных Таблицы 1.

Затем проводилось двумерное сглаживание с помощью сплайнов 3-го порядка. В результате получен график топологии энтропии смешения (см. рис. 3).

Таблица 1. Средние значения концентраций элементов усреднённое по 20 различным областям и образцам стали AISI 304.

№ точки	Химический элемент, %						
	<i>Fe</i>	<i>Cr</i>	<i>O</i>	<i>Ni</i>	<i>Mn</i>	<i>C</i>	Σ
1	63,2	16,7	8,6	7,8	2,2	1,5	63,2
2	19,0	24,8	32,6	1,3	20,6	1,7	19,0
3	41,1	18,1	26,2	4,7	8,8	1,1	41,1
4	69,4	18,0	0	9,7	1,7	1,2	69,4

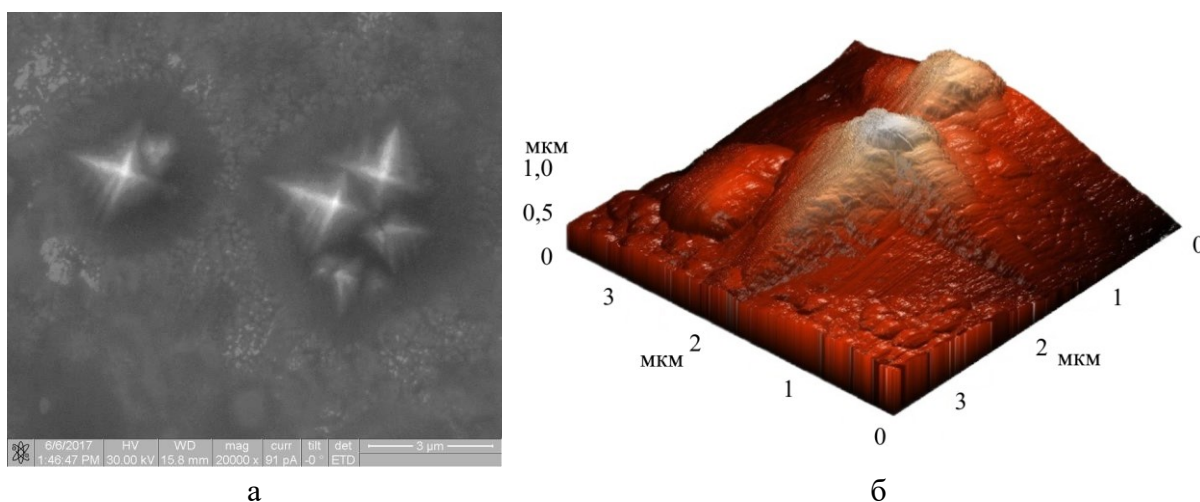


Рис. 2. Снимки фрагмента поверхности: а – РЭМ; б – АСМ.

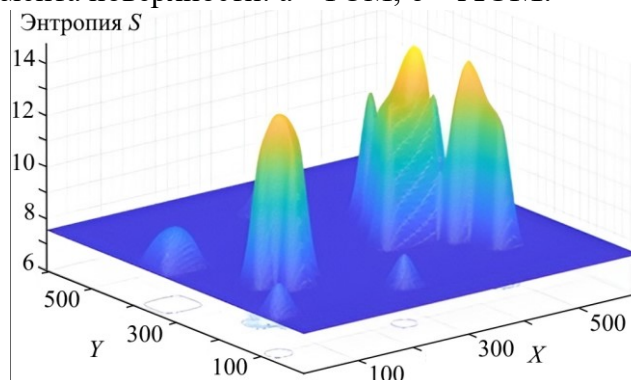


Рис. 3. Распределение энтропии смешения S_{diff} по поверхности образца.

С одной стороны, процесс формирования дендритных кристаллов должен уменьшать энтропию, приводя к структурам с неоднородным распределением химических компонентов и низкой энтропией. Однако при анализе химического состава различных структур можно сделать вывод, что в нержавеющей стали дендриты образуются из металлического расплава, который содержит железо и другие металлы, а также кислород. В процессе кристаллизации, когда расплав охлаждается и затвердевает, кристаллы начинают расти из центра, образуя дендриты. При этом в

процессе роста кристаллов железа и кислород могут концентрироваться в определенных участках дендрита, что приводит к их преобладанию в его химическом составе [24]. В некоторых работах рассматривают влияние процесса абляции на дендритную кристаллизацию [25].

Кроме того, была рассчитана температура начала фазового перехода, соответствующая температуре выравнивания концентраций элементов в растущем кристалле, при помощи принципа максимального производства энтропии [26, 27]. Поскольку рассматривается приближённо адиабатический процесс (количество теплоты, которое подвели к системе за счёт нагрева поверхности лазерными импульсами растратилось на работу (химическое превращение)):

$$S_{start} \cdot T_{start} = S_{max} \cdot T_{finish}, \quad (1)$$

где S_{start} – начальная энтропия (нагрева), $T_{start} = 1360$ К – начальная температура (температура нагрева); $S_{max} \sim 12,26$ Дж/моль·К – энтропия в конце химического превращения, соответствующая максимальному значению на рис. 3; $T_{finish} = 293,15$ К – комнатная температура. Из соотношения (1) следует, что величина $S_{start} = 2,64$ Дж/моль·К. Тогда

$$S_{max} = S_{start} + S_{ph}, \quad (2)$$

где S_{ph} – энтропия фазового перехода. Из соотношения (2) имеем $S_{ph} = 9,62$ Дж/моль·К.

Тогда температура фазового перехода T_{ph} равна:

$$T_{ph} = T_{start} - T_{finish} = 1067 \text{ К}. \quad (3)$$

Таким образом, температура начала фазового перехода составила 1067 К, что совпадает по оценкам с температурой начала трансформации аустенита в мартенсит при быстром охлаждении (~1000 К) [28].

4. Заключение

Таким образом, было получено графическое распределение энтропии смещения от координат поверхности, в результате чего была выявлена сильная неоднородность её распределения. Дендриты, полученные под действием лазерного излучения, образуются в узком интервале потока энергии. Показано, что дендритная кристаллизация под действием импульсного лазерного излучения может эффективно применяться как способ получения структур из высокоэнтропийных сплавов. Рассчитанная температура начала фазового перехода по оценкам совпала с температурой мартенситного превращения. Поверхностные явления характеризуют систему, состоящую из нескольких конфигураций, как например было выявлено в работе [29], где были определены поверхностные натяжения кристаллов и твёрдых растворов.

Очень интересный, на наш взгляд, результат, который требует отдельного изучения, состоит в том, что высоко организованные структуры (фрактальные кристаллы) образуются за счет увеличения поверхностной энтропии, т.е. увеличения беспорядка в поверхностной структуре нержавеющей стали.

Библиографический список:

1. Handbook of laser welding technologies / ed. S. Katayama // Woodhead Publishing Series in Electronic and Optical Materials. – Oxford, Cambridge, Philadelphia, New Delhi: 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. DOI: 10.1201/9781420039177.
3. **Завестовская, И.Н.** Лазерное наноструктурирование поверхности материалов / И.Н. Завестовская // Квантовая электроника. – 2010. – Т. 40. – Вып. 11. – С. 942-954.
4. **Марукович, Е.Н.** Наноструктурная кристаллизация металлов / Е.Н. Марукович, В.Ю. Стеценко, А.В. Стеценко // Литьё и металлургия. – 2021. – Вып. 2. – С. 23-26. DOI: 10.21122/1683-6065-2021-2-23-26.
5. **Kirkpatrick, R.J.** Crystal growth from the melt: a review / R.J. Kirkpatrick // American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials. – 1975. – V. 60. – № 9-10. – P. 798-814.
6. **Вайнгард, У.** Введение в физику кристаллизации металлов / У. Вайнгард; пер. с англ. О.В. Абрамова, под ред. Я.С. Уманского. – М.: Мир, 1967. – 170 с.
7. **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.
8. **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.
9. **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. – № 1(15). – С. 14-18.
10. **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.
11. **Сдобняков, Н.Ю.** Морфологические характеристики и фрактальный анализ металлических пленок на диэлектрических поверхностях: монография / Н.Ю. Сдобняков, А.С. Антонов, Д.В. Иванов. – Тверь: ТвГУ, 2019. – 168 с.
12. **Антонов, А.С.** Исследование фрактальных свойств наноразмерных пленок золота, серебра и меди: атомно-силовая и туннельная микроскопия / А.С. Антонов, Н.Ю. Сдобняков, Д.В. Иванов и др. // Химическая физика и мезоскопия. – 2017. – Т. 19. – № 3. – С. 473-486.
13. **Novotny, L.** Principles of nano-optics / L. Novotny, B. Hecht; 2nd ed. – Cambridge: Cambridge University Press, 2006. – 539 p.
14. **Климов, В.В.** Наноплазмоника / В.В. Климов. – М: Физмалит, 2010. – 480 с.
15. **Краснок, А.Е.** Оптические наноантенны / А.Е. Краснок, И.С. Максимов, А.И. Денисюк и др. // Успехи физических наук. – 2013. – V. 183. – Вып. 6. – С. 561-589. DOI: 10.3367/UFN.0183.201306a.0561.
16. **Каблов, Е.Н.** Развитие процесса направленной кристаллизации лопаток ГТД из жаропрочных и интерметаллидных сплавов с монокристаллической структурой / Е.Н. Каблов, Ю.А. Бондаренко, А.Б. Ечин и др. // Вестник Московского государственного технического университета им. НЭ Баумана. Серия «Машиностроение». – 2011. – № S2. – С. 20-25.
17. **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.
18. **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. DOI: 10.17586/2226-1494-2019-19-1-33-38.

19. **Панченкова, Ю.А.** Исследование факторов, определяющих дисперсность дендритных структур сталей / Ю.А. Панченкова // Актуальные проблемы авиации и космонавтики. – 2012. – Т. 1. – Вып. 8. – С. 126-127.
20. **Бурцев, А.А.** Исследование процесса образования фрактального кристалла / А.А. Бурцев, О.Я. Бутковский, А.В. Сагитова и др. // XII Всероссийская конференция молодых ученых «Наноэлектроника, нанопотоника и нелинейная физика», Саратов, 5-7 сентября 2017: тезисы докладов. – Саратов: Изд-во «Техно-Декор», 2017. – С. 22-24.
21. **Ишина, Е.А.** Неравновесная кристаллизация. Кинетика кристаллизации сплавов / Е.А. Ишина, Н.Н. Кудряшова, О.В. Маслова. – Екатеринбург: Изд-во Уральского университета, 2021. – 96 с.
22. **Спивак, Л.В.** Особенности полиморфных превращений в железе и цирконии / Л.В. Спивак, Н.Е. Щепина // Журнал технической физики. – 2020. – Т. 90. – Вып. 7. – С. 1145-1150. DOI: 10.21883/JTF.2020.07.49449.381-19.
23. **Wang, S.** Atomic structure modeling of multi-principal-element alloys by the principle of maximum entropy / S. Wang // Entropy. – 2013. – V. 15. – I. 12. – P. 5536-5548. DOI: 10.3390/e15125536.
24. **Бурцев, А.А.** Анализ кристаллических структур на поверхности нержавеющей стали / А.А. Бурцев, О.Я. Бутковский // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2019. – Вып. 11. – С. 107-114. DOI: 10.26456/pcascnn/2019.11.107
25. **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.
26. **Николис, Г.** Познание сложного: Введение / Г. Николис, И.Р. Пригожин. – М.: Ленанд, 2014. – 355 с.
27. **Мартюшев, Л.М.** Принцип максимальности производства энтропии в физике и смежных областях / Л.М. Мартюшев, В.Д. Селезнёв. – Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ-УПИ, 2006. – 83 с.
28. **Майсурадзе, М.В.** Структурообразование при непрерывном охлаждении экспериментальных машиностроительных сталей / М.В. Майсурадзе, М.А. Рыжков, А.А. Куклина, О.А. Сурнаева // XVII международная научно-техническая Уральская школа-семинар металлургов-молодых ученых. Ч. 1. – Екатеринбург: Изд-во Уральского университета, 2016. – 2016. – Т. 1. – №. 17. – С. 131-135.
29. **Халенов, О.С.** Термодинамические аспекты электрической проводимости кристаллов и твердых растворов / О.С. Халенов, В.М. Юров, М.В. Коровкин // Фундаментальные исследования. – 2014. – №. 6-7. – С. 1384-1388.

References:

1. *Handbook of laser welding*, ed. by S. Katayama, Oxford, Cambridge, Philadelphia, New Delhi, Woodhead Publishing Limited, 2013, 654 p.
2. Toyserkani E., Khajepour A., Corbin S. *Laser cladding*, Boca Raton, London, New York, Washington: CRC Press, 2005, 263 p. DOI: 10.1201/9781420039177.
3. Zavestovskaya I.N. Laser nanostructuring of materials surfaces, *Quantum Electronics*, 2010, vol. 40, issue 11, pp. 942-954. DOI: 10.1070/QE2010v040n11ABEH014447.
4. Marukovich E.I., Stetsenko V.Yu., Stetsenko A.V. Nanostrukturnaya kristallizatsiya metallov [Nanostructural crystallization of metals], *Lit'yo i metallurgiya [Foundry production and metallurgy]*, 2021, issue 2, pp. 23-26. DOI: 10.21122/1683-6065-2021-2-23-26. (In Russian).
5. Kirkpatrick R.J. Crystal growth from the melt: a review, *American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials*, 1975, vol. 60, №. 9-10, pp. 798-814.
6. Winegard W.C. Introduction to the solidification of metals, London, Institute of Metals, 1964, 98 p.
7. Brylkin Yu.V., Kusov A.L. Sootnoshenie fraktal'noj razmernosti i razlichnoj sherokhovatosti dlya obratstov medi [Relation between fractal dimension and surface roughness for the copper samples], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2013, issue 5, pp. 33-38. (In Russian).
8. Brylkin Yu.V., Kusov A.L. Issledovanie zavisimosti fizicheskikh svoystv poverkhnosti ot fraktal'noj razmernosti [Research of the dependence of surface physical properties from the fractal dimension], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2015, issue 7, pp. 142-149. (In Russian).
9. Bavykin O.B., Vyacheslavova O.F. Vzaimosvyaz' svoystv poverkhnosti i ee fraktal'noj razmernosti [Relationship of surface properties and its fractal dimensions], *Izvestiya Moskovskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta MAMI [Bulletin of Moscow State Technical University]*, 2013, vol. 2, no. 1 (15), pp. 14-18. (In Russian).
10. Andreeva L.V., Novoselova A.S., Lebedev-Stepanov P.V. et al. Crystallization of solutes from droplets,

- Technical Physics*, 2007, vol. 52, issue 2, pp. 164-172. DOI: 10.1134/S1063784207020041.
11. Antonov A.S., Sdobnyakov N.Yu., Ivanov D.V. et al. Issledovanie fraktal'nykh svoystv nanorazmernykh plenok zolota, serebra i medi: atomno-silovaya i tunnel'naya mikroskopiya [Investigation of fractal properties of nanosized gold, silver and copper films: atomic force and tunnelling microscopy], *Khimicheskaya fizika i mezoskopiya [Chemical Physics and Mesoscopy]*, 2017, vol. 19, no. 3, pp. 473-486. (In Russian).
12. Sdobnyakov N.Yu., Antonov A.S., Ivanov D.V. *Morfologicheskie kharakteristiki i fraktal'nyj analiz metallicheskih plenok na dielektricheskikh poverkhnostyakh: monografiya* [Morphological characteristics and fractal analysis of metal films on dielectric substrates: monography], Tver, Tver State University Publ., 2019, 168 p. (In Russian).
13. Novontny L., Hecht B. *Principles of nano-optics*, 2nd ed. Cambridge, Cambridge University Press, 2006, 539 p.
14. Klimov V.V. *Nanoplasmonics*, New York, Jenny Stanford Publishing, 2013, 598 p. DOI: 10.1201/b15442.
15. Krasnok A.E., Maksymov I.S., Denisyuk A.I. et al. Optical nanoantennas, *Physics-Uspekhi*, 2013, vol. 56, issue 6, pp. 539-564. DOI: 10.3367/UFNe.0183.201306a.0561.
16. Kablov E.N., Bondarenko YU.A., Echin A.B. et al. Razvitie protsessa napravlennoy kristallizatsii lopatok GTD iz zharoprochnykh i intermetallidnykh splavov s monokristallicheskoj strukturoj [Development of directional crystallization of gas-turbine engine blades made of heatproof and intermetallic alloys with single-crystal structure], *Vestnik Moskovskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta im. NE Baumana. Seriya «Mashinostroenie» [Bulletin of Bauman Moscow State Technical University. Series: Engineering Sciences]*, 2011, no. S2, pp. 20-25. (In Russian).
17. Antonov D.N., Burtsev A.A., Butkovskii O.Ya. Distribution of laser-induced dendrites on a steel surface, *Technical Physics*, 2016, vol. 61, issue 1, pp. 108-113. DOI: 10.1134/S1063784216010059
18. Burtsev A.A., Pritotsky E.M., Pritotskaya A.P. et al. Eksperimental'nye issledovaniya uslovij formirovaniya dendritnykh kristallov na poverkhnosti metallov lazernym izlucheniem [Experimental research of dendritic crystals formation on metal surface by laser radiation], *Nauchno-tekhnicheskij vestnik informacionnykh tekhnologij, mekhaniki i optiki [Scientific and Technical Journal of Information Technologies, Mechanics and Optics]*, 2019, vol. 19, no. 1, pp. 33-38. DOI: 10.17586/2226-1494-2019-19-1-33-38. (In Russian).
19. Panchenkova YU.A. Issledovanie faktorov, opredelyayushchikh dispersnost' dendritnykh struktur [Investigation of the factors determining the dispersity of dendritic structures in steels], *Aktual'nye problemy aviatsii i kosmonavтики [Actual problems of aviation and astronautics]*, 2012, vol. 1, no. 8, pp. 126-127. (In Russian).
20. Burtsev A.A., Butkovskii O.Ya., Sagitova A.V. et al. Issledovanie protsessa obrazovaniya fraktal'nogo kristalla [Investigation of the process of fractal crystal formation], *XII Vserossiyskaya konferentsiya molodykh uchenykh «Nanoelektronika, nanofotonika i nelinejnaya fizika», Saratov, 5-7 sentyabrya 2017: tezisy dokladov [Book of Abstracts of XII Conference «Nanoelectronics, nanophotonics and nonlinear physics»]*, Saratov, «Tekhno-Dekor» Publ., 2017, pp. 22-24. (In Russian).
21. Ishina E.A., Kudryashova N.N., Maslova O.V. *Neravnovesnaya kristallizatsiya. Kinetika kristallizatsii splavov* [Non-equilibrium Crystallization. Alloy crystallization kinetics], Ekaterinburg: Ural Federal University Publ., 2021, 96 p. (In Russian).
22. Spivak L.V., Shchepina N.E. Polymorphic transformations in iron and zirconium, *Technical Physics*, 2020, vol. 65, issue 7, pp. 1100-1105. DOI: 10.1134/S1063784220070221.
23. Wang S. Atomic structure modeling of multi-principal-element alloys by the principle of maximum entropy. *Entropy*, 2013, vol. 15, issue 12, pp. 5536-5548. DOI: 10.3390/e15125536.
24. Burtsev A.A., Butkovskii O.Ya. Analiz kristallicheskih struktur na poverkhnosti nerzhavayushchej stali [Analysis of crystal structures on stainless steel surface], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2019, issue 11, pp. 107-114. DOI: 10.26456/pcascnn/2019.11.107. (In Russian).
25. Volkov A.V., Kazanskiy N.L., Moiseev O.Y., Poletayev S.D. Thermal oxidative degradation of molybdenum films under laser ablation, *Technical Physics*, 2015, vol. 60, issue 2, pp. 265-269. DOI: 10.1134/S1063784215020255.
26. Nicolis G., Prigogine I. *Exploring complexity: an introduction*, New York, St. Martin's Press, 1989, 328 p.
27. Martyushev L.M., Seleznyov V.D. *Printsip maksimal'nosti proizvodstva entropii v fizike i smezhnykh oblastiakh* [The principle of maximum entropy production in physics and related fields], Ekaterinburg, Ural State Technical University Publ., 2006, 83 p. (In Russian).
28. Maysuradze M.V., Ryzhkov M.A., Kuklina A.A., Surnaeva O.A. Strukturnoobrazovanie pri nepreryvnom okhlazhdenii eksperimental'nykh mashinostroitel'nykh staley [Continuous cooling transformations of austenite in experimental engineering steels], *XVII mezhdunarodnaya nauchno-tekhnicheskaya Ural'skaya shkola-seminar metallovedov-molodykh uchenykh. Part 1, [Book of Abstracts of XVII Ural School for Young Metal Scientists,*

vol. 1], Ekaterinburg, Ural University Publ., 2016. 2016, vol. 1, no. 17, pp. 131-135. (In Russian).

29. Khalenov O.S., Yurov V.M., Korovkin M.V. Termodinamicheskie aspekty elektricheskoy provodimosti kristallov i tverdykh rastvorov [Thermodynamic aspects of the electrical conductivity of the crystal and solid solutions], *Fundamental'nye issledovaniya [Fundamental Research]*, 2014, issue 6-7, pp. 1384-1388. (In Russian).

Original paper

**SURFACE TOPOLOGY OF MIXING ENTROPY AFTER TWO-PULSE LASER ABLATION
OF STAINLESS STEEL**

D.D. Tumarkina¹, O.Ya. Butkovskii¹, A.V. Bolachkov¹, A.A. Burtsev²

¹*Stoletov Vladimir State University, Vladimir, Russia*

²*ILIT RAS — Branch of FSRC «Crystallography and Photonics» RAS, Shatura, Russia*

DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.869

Abstract: The paper presents experiments on crystallization from a melt with an analysis of the morphology of the emerging crystal structures, showing examples of the formation of dendritic crystals. Using energy dispersive X-ray analysis, studies of the microelement analysis of the areas of effect of two pulsed laser beams on the surface of stainless steel have been carried out for irradiation parameters corresponding to the appearance of dendritic structures in the area of effect. It is shown that in the dendritic regions concentrations of all the components of AISI 304 stainless steel are equalized. Estimation of the entropy of mixing from experimental data showed that in the area of surface dendrites or their accumulations, the surface entropy of mixing corresponded to its value for a high-entropy alloy. Based on the maximum entropy production principle, the phase transition temperature was calculated. Although dendritic crystallization should reduce the entropy of the system, experiments show that the entropy of the alloy increases. Preliminarily it can be concluded that this process is associated with a high oxygen content in the region of dendritic crystal formation after laser irradiation. The results presented in this work allow us to conclude that the formation of structures with complex morphology occurs after thermal oxidative ablation.

Keywords: *two-pulse laser ablation, dendritic crystals, high-entropy alloys, entropy of mixing, entropy conductivity.*

*Тумаркина Дарья Денисовна – аспирант 4 года обучения 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»
Болачков Аркадий Валерьевич – аспирант 3 года обучения кафедры физики и прикладной математики Института прикладной математики, физики и информатики ФГБОУ ВО «Владимирский государственный университет имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых»
Бурцев Антон Андреевич – научный сотрудник лаборатории Нанопотоники и наноплазмоники Института проблем лазерных и информационных технологий РАН – филиал ФГУ «ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН»*

Daria D. Tumarkina – 4th year 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 – Dr. 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

Arkady V. Bolachkov – 3rd year 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

Anton A. Burtsev – Researcher, Laboratory of Nanophotonics and Nanoplasmonics of Institute on Laser and Information Technologies of Russian Academy of Sciences – Branch of Federal Scientific Research Center «Crystallography and Photonics» of Russian Academy of Sciences

Поступила в редакцию/received: 01.08.2023; после рецензирования/revised: 07.09.2023; принята/accepted: 10.09.2023.