

ОПТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ И ТЕХНОЛОГИИ OPTICAL ENGINEERING

doi: 10.17586/2226-1494-2025-25-2-179-189

УДК 535.211

Исследование фазовых превращений окалины углеродистой стали при лазерной очистке наносекундными импульсами в режиме испарения

Данила Владимирович Журба^{1✉}, Владимир Михайлович Журба²,
Вадим Павлович Вейко³, Дмитрий Васильевич Панькин⁴,
Михаил Валерьевич Жуков⁵, Александр Эдуардович Пуйша⁶

^{1,2,6} ООО «НПП ВОЛО», Санкт-Петербург, 199034, Российская Федерация

^{1,3} Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация

⁴ Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, 199034, Российская Федерация

⁵ Институт аналитического приборостроения РАН, Санкт-Петербург, 198095, Российская Федерация

¹ zhurba.danila306@ya.ru✉, <https://orcid.org/0009-0001-6814-1737>

² vlzhurba@yandex.ru, <https://orcid.org/0009-0006-9919-3106>

³ vadim.veiko@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-6071-3449>

⁴ dmitrii.pankin@spbu.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3114-3410>

⁵ cloudjyk@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3361-6947>

⁶ pujsha@mail.ru, <https://orcid.org/0009-0000-6589-6723>

Аннотация

Введение. Исследованы фазовые превращения, происходящие в окалине при воздействии на нее наносекундными лазерными импульсами. Определен исходный фазовый состав окалины и фазовый состав поверхностного слоя, подвергшегося лазерному воздействию. Обработка поверхности образцов осуществлялась в испарительном режиме лазерного воздействия и приводила к абляции окалины. **Метод.** Исследовались две группы образцов из листового горячекатаного проката углеродистой стали марки Ст3 (E235-C, Fe 360-C). Первая группа состояла из образцов с исходной поверхностью окалины и образцов с механически шлифованной поверхностью. Исследовались фазовый и элементный составы, а также морфологические параметры исходной окалины. Во вторую группу были включены образцы с поверхностью окалины, обработанной наносекундными лазерными импульсами наносекундного итербийевого волоконного лазера с максимальной средней мощностью 30 Вт. Для сканирования поверхности образцов пучком лазерного излучения применялась двухкоординатная сканирующая система на основе гальваносканеров. Фазовый состав окалины определялся методом спектроскопии комбинационного рассеяния света. Морфологические параметры поверхности и элементный состав образцов исследовались методами сканирующей электронной микроскопии, атомно-силовой микроскопии и энергодисперсионного анализа. **Основные результаты.** Исследования фазового состава исходной окалины показали, что она состоит в основном из магнетита, при этом вюстит в составе окалины обнаружен не был. Установлено, что при обработке окалины в испарительном режиме в зоне воздействия лазерного импульса формируется кратер, поверхность которого покрыта застывшим расплавом окалины. В расплаве происходит фазовое превращение с образованием вюстита. При застывании расплав растрескивается, что связано с произошедшим фазовым превращением. Показано, что в процессе лазерной очистки испарительному механизму удаления окалины сопутствует фазовое превращение смеси магнетита с металлическим железом в вюстит. **Обсуждение.** Полученные результаты могут быть положены в основу создания новой высокоэффективной технологии лазерной очистки поверхности стали от окалины.

Ключевые слова

лазерная очистка, фазовые превращения окалины, термомеханическое разрушение окалины, наносекундный волоконный лазер, структура прокатной окалины, рамановская спектроскопия окалины

Благодарности

Работа выполнена при научной и технической поддержке ООО «Научно-производственное предприятие Волоконно-Оптического и Лазерного Оборудования» (Российская Федерация).

Спектры комбинационного рассеяния света были получены в Ресурсном Центре «Оптические и лазерные методы исследования вещества» Научного парка ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет». Работа выполнена при поддержке СПбГУ, шифр проекта AAAA-A19-119082790069-6.

© Журба Д.В., Журба В.М., Вейко В.П., Панькин Д.В., Жуков М.В., Пуйша А.Э., 2025

Ссылка для цитирования: Журба Д.В., Журба В.М., Вейко В.П., Панькин Д.В., Жуков М.В., Пуйша А.Э. Исследование фазовых превращений окалины углеродистой стали при лазерной очистке наносекундными импульсами в режиме испарения // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. 2025. Т. 25, № 2. С. 179–189. doi: 10.17586/2226-1494-2025-25-2-179-189.

Investigation of phase transformations of carbon steel scale during laser purification by nanosecond pulses in the evaporation mode

Danila V. Zhurba^{1✉}, Vladimir M. Zhurba², Vadim P. Veiko³, Dmitrii V. Pankin⁴, Mikhail V. Zhukov⁵, Alexander E. Puisha⁶

^{1,2,6} NPP VOLO LLC, Saint Petersburg, 199034, Russian Federation

^{1,3} ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation

⁴ St. Petersburg State University (SPbSU), Saint Petersburg, 199034, Russian Federation

⁵ Institute for Analytical Instrumentation of the Russian Academy of Sciences (IAI RAS), Saint Petersburg, 198095, Russian Federation

¹ zhurba.danila306@ya.ru✉, <https://orcid.org/0009-0001-6814-1737>

² vlzhurba@yandex.ru, <https://orcid.org/0009-0006-9919-3106>

³ vadim.veiko@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-6071-3449>

⁴ dmitrii.pankin@spbu.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3114-3410>

⁵ cloudjyk@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3361-6947>

⁶ pujsha@mail.ru, <https://orcid.org/0009-0000-6589-6723>

Abstract

The phase transformations occurring in scale when exposed to nanosecond laser pulses are investigated. The initial phase composition of the scale and the phase composition of the surface layer exposed to the laser have been determined. The surface treatment of the samples was carried out in the evaporative mode of laser exposure and led to scale ablation. Two groups of samples from hot-rolled carbon steel sheets of the St3 grade (E235, Fe 360) were studied. The first group consisted of samples with an initial scale surface and samples with a mechanically ground surface. Based on these samples, the phase and elemental composition as well as the morphological parameters of the initial scale were studied. The second group includes samples with a scale surface treated with nanosecond laser pulses. A pulsed nanosecond ytterbium fiber laser with a maximum average power of 30 watts was used. A two-coordinate scanning system based on electroplating scanners was used to scan the surface of the samples with a laser beam. The phase composition of the scale was determined by RAMAN spectroscopy. The morphological parameters of the surface and the elemental composition of the samples were determined by scanning electron microscopy (SEM), atomic force microscopy (AFM), and energy dispersion analysis (EDX). Studies of the phase composition of the initial scale showed that it consists mainly of magnetite, while wustite was not detected in the scale. It has been established that during the processing of scale in the evaporation mode a crater is formed in the area affected by the laser pulse the surface of which is covered with a solidified melt of scale. A phase transformation occurs in the melt with the formation of wustite. Upon solidification, the melt cracks, which is associated with the phase transformation that has occurred. Thus, it is shown that in the process of laser purification, the evaporative mechanism of scale removal is accompanied by a phase transformation of a mixture of magnetite and metallic iron into wustite. The results obtained can be used as a basis for the creation of a new highly efficient technology for laser surface cleaning of steels from scale.

Keywords

laser purification, phase transformations of scale, thermomechanical destruction of scale, nanosecond fiber laser, structure of mill scale, Raman spectroscopy of scale

Acknowledgements

The work was carried out with the scientific and technical support of NPP VOLO LLC (Russian Federation).

The Raman spectra of light were obtained at the Resource Center “Optical and Laser Methods of Substance Research” of the Saint Petersburg State University Science Park. The work was carried out with the support of Saint Petersburg State University; the project code is AAAA-A19-119082790069-6.

For citation: Zhurba D.V., Zhurba V.M., Veiko V.P., Pankin D.V., Zhukov M.V., Puisha A.E. Investigation of phase transformations of carbon steel scale during laser purification by nanosecond pulses in the evaporation mode. *Scientific and Technical Journal of Information Technologies, Mechanics and Optics*, 2025, vol. 25, no. 2, pp. 179–189 (in Russian). doi: 10.17586/2226-1494-2025-25-2-179-189

Введение

Удаление оксидных слоев с поверхности горячекатаных углеродистых сталей (прокатной окалины) — актуальная задача для современного производства [1, 2]. Реализация технологий лазерной очистки поверхности металлопроката позволит решить множество проблем в данной сфере, связанных с использованием устаревающих механических и химических методов очистки.

По сравнению с традиционными методами лазерная очистка металлопроката обладает следующими преимуществами: отсутствием вредного воздействия на окружающую среду и здоровье людей, отсутствием расходных материалов и инструментов, низкими эксплуатационными затратами, отсутствием или минимальным повреждением очищаемой поверхности металла [3–9].

В настоящее время наиболее распространены два основных подхода к лазерной очистке, основанные на

применении либо импульсных иттербиевых волоконных лазеров (чаще всего с наносекундной длительностью импульса), либо непрерывных иттербиевых волоконных лазеров. При обоих подходах, как правило, удаление загрязнений осуществляют за счет испарения при нагреве выше температуры кипения [3–12]. Однако испарение оксидных слоев и особенно окалины — весьма энергоемкий процесс. Испарительная лазерная очистка прокатной окалины с поверхности горячекатаной стали характеризуется низкой производительностью [10, 11]. Нагрев поверхности стали при ее очистке излучением непрерывного лазера в испарительном режиме воздействия приводит к окислению, оплавлению, закалке или отпуску [13]. В случаях, когда такое термическое воздействие на поверхность стали недопустимо, очистка непрерывным лазерным излучением не может быть применена.

Известно, что лазерную очистку возможно осуществлять с помощью различных физических механизмов, связанных с интенсивным, локальным и неравномерным нагревом удаляемого загрязненного слоя, отдельных частиц в этом слое, а также основного материала. В результате такого нагрева в зоне лазерной обработки в основном возникают термомеханические напряжения, термохимические преобразования, газификация основного материала, термодесорбция адсорбированного покрытием газа, и другие. При очистке также возможны дополнительные механизмы, которые могут вносить значительный вклад в эффективность и производительность процесса. Например, при поверхностном испарении материала и достаточных для этого плотностях мощности лазерного излучения разрушение материала происходит также за счет действия ударной волны, выноса расплава под действием давления отдачи пара или его вскипания [14, 15].

В работах [16–18] рассмотрена возможность термомеханического разрушения прокатной окалины. Для разрушения окалины использовался непрерывный волоконный лазер. Нагрев поверхности окалины осуществлялся до температур, не прерывающих температуру ее кипения. Разрушение окалины происходило в результате действия совокупности механизмов: изменений в химическом составе окалины и возникновения растягивающих напряжений при ее охлаждении. По результатам [16–19] разработан способ лазерной очистки металлопроката от окалины.

Цель настоящей работы — исследование фазовых превращений в окалине, а также определение роли термомеханических напряжений в процессе испарительной лазерной очистки металлопроката от нее. Актуальность работы связана с возрастающим интересом современного производства к технологиям лазерной антикоррозионной обработки и лазерной очистки поверхности проката. Для высокопроизводительной лазерной очистки поверхности стали от окалины необходимо искать эффективные механизмы ее разрушения и удаления. В этом контексте представляет интерес исследование механизмов разрушения окалины за счет термических напряжений (которые могут возникать при циклическом нагреве и охлаждении) и за счет фазовых превращений в окалине при ее нагреве. Новизна

работы состоит в выявлении фазовых превращений в окалине во время лазерной очистки при испарении, и в обосновании и демонстрации возможности термомеханического разрушения прокатной окалины в режиме воздействия. Результаты работы могут быть положены в основу создания новой высокоэффективной технологии лазерной очистки поверхности сталей от окалины.

Образцы и методика эксперимента

Исследуемые образцы были вырезаны из листового горячекатаного проката стали марки Ст3¹ толщиной 5 мм. Ст3 — углеродистая сталь обыкновенного качества, аналогом по стандарту ИСО 630:1995² является сталь E235-C (Fe 360-C). Содержание углерода в стали 0,14–0,22 %. На поверхности стальных листов в процессе их производства был сформирован равномерный тонкий слой прокатной окалины темно-синего цвета.

Для обработки поверхности образцов металлопроката лазерным излучением использовалась установка лазерной гравировки с импульсным волоконным иттербиевым лазером RFL-P30Q (Raycus, Китай) максимальной средней мощности 30 Вт, с длиной волны 1060–1085 нм, диаметром выходного пучка 6–8 мм, параметром $M^2 < 1,6$. Сканирование поверхности образцов лазерным пучком осуществлялось с помощью двухкоординатной сканирующей головки производства Sinogalvo, с использованием F-theta объектива с фокусным расстоянием 300 мм. Для данного лазерного источника и объектива расчетный диаметр лазерного пучка в плоскости фокусировки составил около 100 мкм. Воздействие на поверхность окалины выполнено при частоте следования импульсов 60 кГц, энергии в импульсе 0,5 мДж (согласно характеристикам заявленным производителем лазерного источника). При данных значениях энергии в импульсе и частоты следования импульсов, длительность импульса, измеренная по полувысоте сигнала с помощью фотодиода ФД-256 (Россия), равен 190 ± 10 нс. При данных значениях энергии, длительности импульса и диаметре лазерного пятна средняя плотность мощности в пятне составляет примерно $3 \cdot 10^7$ Вт/см².

Образцы были разделены на две группы. Первая группа образцов не подвергалась лазерному воздействию. Образец 1.1 — исходное состояние поверхности окалины. Образец 1.2 — шлифовка окалины шлифовальной бумагой P2000 зернистостью 5–7 мкм в двух перпендикулярных направлениях. Шлифовка произведена вручную до удаления окалины в центре шлифуемого участка, что было определено по появлению светлой области, соответствующей поверхности стали. Во вторую группу вошли образцы с обработкой поверхности импульсным лазерным излучением. Под действием

¹ ГОСТ 380-2005. Сталь углеродистая обыкновенного качества. Введен 01.01.2008. М.: Стандартинформ, 2007. 16 с.

² ИСО 630:1995. Конструкционные стали. Прокат толстолистовой, широкополосный, сортовые и фасонные профили (ISO 630:1995 «Structural steels — Plates, wide flats, bars, sections and profiles», NEQ).

лазерных импульсов происходило удаление окалины, в зоне действия лазерного импульса формировались кратеры. Воздействие лазерного излучения с перечисленными характеристиками на сильно поглощающие материалы, например окалину или сталь, обеспечило нагрев выше порога кипения [8]. Удаление окалины выполнено за счет нагрева ее в течение длительности лазерного импульса выше температуры кипения. На образцах 2.1 и 2.2 были сформированы кратеры, расстояние между краями кратеров превышало их диаметр. Образец 2.1 — обработка одиночным лазерным импульсом (в каждую область воздействия приходится один импульс), образец 2.2 — обработка 10 импульсами (приходится 10 импульсов). Образцы 2.3 и 2.4 — обработка при перекрытии лазерных пятен в строке сканирования на 75 % от их диаметра и перекрытии строк сканирования на 75 % от диаметра лазерного пятна. Образец 2.3 обрабатывался за один проход. Образец 2.4 — за четыре прохода, так как при этом окалина полностью удалялась. На рис. 1 схематично показаны трамсы сканирования лазерным пучком.

Заметим, что образцы 2.1–2.4 выбраны из соответствующих подгрупп для демонстрации характерных результатов. Каждая подгруппа включала в себя не менее трех образцов, обработанных в одинаковых условиях. Каждый образец имел площадь поверхности, достаточную для проведения необходимого числа измерений и обеспечения статистической достоверности полученных результатов.

Внешний вид кратеров, полученных при воздействии лазерными импульсами, регистрировался с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) Inspect (FEI, США). Измерения латеральных размеров кратеров в СЭМ проводились в вакууме при давлении 10^{-3} – 10^{-4} Па и ускоряющем напряжении 20 кВ в режиме вторичных электронов, рабочее расстояние от колонны до образца — 7 мм, размер пятна пучка электронов составил — 3,5 усл. ед.

Профиль поверхности кратеров исследован с помощью сканирующего зондового микроскопа Ntagra Aura (NT-MDT, Россия). Топография поверхности кратеров изучена с помощью полуконтактного режима атомно-силовой микроскопии (АСМ) для уменьшения действия зонда на структуры поверхности кратера. Изучение образцов происходило в воздушной среде

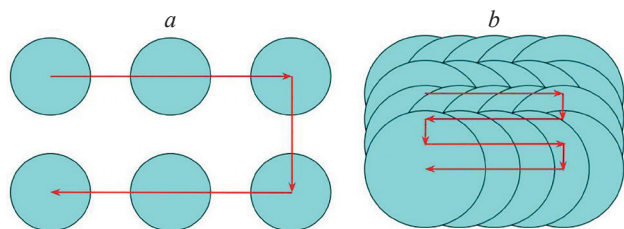


Рис. 1. Трамса сканирования лазерными импульсами поверхности для образцов: 2.1 и 2.2 (a); 2.3 и 2.4 (b)

Стрелками обозначено направление сканирования, кругами — лазерные пятна на обрабатываемой поверхности образцов

Fig. 1. Surface scanning path with laser pulses: for Samples 2.1 and 2.2 (a); for Samples 2.3 and 2.4 (b)

при средней температуре 21–23 °С и относительной влажности в пределах 40–45 %. При измерениях использовалась пассивная и активная виброзащиты. Для юстировки зонда и выбора области для АСМ измерений применена интегрированная оптическая система Optem (Qioptiq, США).

При исследовании исходного фазового состава (входящих в состав окалины оксидов железа) и преобразования фаз окалины под действием лазерного нагрева реализован метод спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС). Данный оптический метод успешно используется для исследования структуры, состава и пространственного распределения фаз, например оксидов и оксигидроксидов железа, образовавшихся как естественным образом [20–22], так и в результате направленного лазерного воздействия при различных температурных и влажностных режимах [23–25]. Сопряжение спектрометра КРС с оптическим микроскопом позволяет получать информацию о фазовом составе неметаллических (оксидных) образований (фазы вюстита, магнетита, гематита и другие) с пространственным разрешением в единицы микрометров [24].

Спектры были получены методом КРС в геометрии обратного рассеяния [26] на спектрометре LabRam HR800 с возбуждением при использовании встроенного He-Ne лазера (Horiba Jobin Yvon, Франция). Длина волны лазерного излучения составляла 632,8 нм. Его фокусировка осуществлялась с использованием 50× объектива с числовой апертурой 0,75. Средняя мощность лазерного излучения на фокусном расстоянии от объектива составляла 0,1 мВт (разрешение измерения — 0,01 мкВт) и измерена с использованием измерителя лазерной мощности марки LaserCheck¹ (Coherent, США). При съемке спектров применена дифракционная решетка 600 шт/мм. Диаметр ирисовой диафрагмы составлял $150 \pm 0,5$ мкм. Время накопления однократного спектра КРС в каждом случае подбиралось индивидуально и находилось в интервале 200–600 с. Выбор этого времени осуществлялся на основании совокупности следующих факторов: сечения рассеяния исследуемых веществ (оксидов и оксигидроксидов железа), их количества, чувствительности детектора, а также корректности работы алгоритма фильтрации спайков² [27]. В целом, подобранные времена накопления спектров КРС позволяли надежно регистрировать на спектрометре LabRam HR800 в интересующих областях (кратерах и возле них) даже слабые спектральные особенности, такие как, например, пик полосы поглощения магнетита расположенный около 310 см^{-1} , с соотношением сигнал/шум более 3/1. Число повторов однократных спектров КРС было выбрано в количестве двух, что связано с работой алгоритма Spike Filter по удалению спайков

¹ LCh. LaserCheck Power Meter [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://www.coherent.com/laser-power-energy-measurement/meters/lasercheck> (дата обращения: 25.11.2024).

² Labspec. LabSpec 6 Spectroscopy Suite Software Meter [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://www.horiba.com/int/scientific/products/detail/action/show/Product/labspec-6-spectroscopy-suite-software-1843/> (дата обращения: 25.11.2024).

(в англоязычных научных работах иногда вместо spike используется аналогичный по смыслу термин cosmic rays) [27].

Исследование фазовых превращений в окалине при лазерной очистке

Окалина на поверхности сталей — слой оксидов железа (черного, сизого или темно-красного цвета) — формируется в результате термической обработки сталей в окислительной атмосфере, например, при прокатке (прокатная окалина). Тонкая пленка прокатной окалины получается однородной по своим свойствам и более пластичной, чем классическая печная окалина. Такая окалина в основном состоит из первичного магнетита и продукта распада вюстита — смеси магнетита и металлического железа [28–33]. Она не имеет выраженной слоистости, обладает высокой адгезией к поверхности стали и хорошо сопротивляется механическому воздействию [34]. При температуре выше 570 °C в окалине формируется вюстит. При температурах более 1250 °C вюстит становится пластичным и сопротивление сдвигу в слое вюстита становится близким к нулю. В связи с этим при высокой температуре характерна уменьшенная величина адгезии окалины к поверхности металла [35]. Различия коэффициентов теплового расширения слоев окалины и металла, а также снижение адгезии при формировании вюстита являются предпосылками для разрушения окалины при лазерном нагреве и последующем быстром охлаждении за счет теплопроводности. Основным преимуществом использования лазерного излучения в качестве источника тепла для нагрева и реализации механизмов, приводящих к удалению окалины, является локальность и высокая скорость нагрева. В этом случае удаление материала (лазерную очистку) можно проводить с вкладом энергии меньшим, чем при других способах нагрева (в печах, открытым пламенем, токами высокой частоты и т. п.). Выделение тепла в окалине, как и в других сильно поглощающих материалах, происходит в тонком поверхностном слое, толщину которого можно определить по показателю поглощения материала для длины волны используемого излучения. Показатель поглощения окалины при длине волны 1,06 мкм составляет 43 675 обратных сантиметров¹, а глубина проникновения излучения — 230 нм. Вглубь тепло распространяется за счет теплопроводности, толщину прогретого слоя h можно оценить согласно выражению $h = \sqrt{\alpha t}$, где α — температуропроводность материала (для магнетита 10^{-6} м²/с [36]), t — длительность воздействия (например, длительность лазерного импульса) [8]. Управляя параметрами лазерного воздействия: длительностью импульса, размером пятна, энергией в импульсе, частотой следования импульсов, а также скоростью сканирования лазерным пучком поверхности, можно управлять толщиной и температурой прогретого слоя материала.

¹ Optical constants of Fe₃O₄ (Iron(II,III) oxide, Magnetite) Query 1985: n,k 0.21-55.6 μm [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://refractiveindex.info/?shelf=main&book=Fe3O4&page=Query> (дата обращения: 25.11.2024).

При воздействии одиночного лазерного импульса на окалину (магнетит) в приведенном режиме работы лазерной установки (раздел «Образцы и методика эксперимента») глубина прогретого слоя достигает 0,5 мкм, при этом поверхность нагревается существенно выше температуры кипения.

На рис. 2 представлен внешний вид отдельного абляционного кратера, образованного в результате воздействия одиночного лазерного импульса (образец 2.1). Удаление окалины происходит в основном за счет испарения. Расплав окалины остается в области лазерного воздействия. Давление пара приводит к прогибу ванны расплава и выдавливанию части расплава на периферию кратера, где формируется валик. После окончания лазерного импульса расплав на поверхности абляционного кратера застывает.

Микрорельеф и микропрофиль поверхности кратера, образованного одиночным лазерным импульсом представлен на рис. 3. Максимальная глубина кратера над уровнем исходной поверхности образца и высота валика расплава составляла примерно 1,5 мкм. Высота валика расплава также близка к 1,5 мкм.

Для удаления окалины в центре кратера до поверхности стали потребовалось 10 импульсов, приходящихся в одну и ту же область. На рис. 4 представлен абляционный кратер в образце 2.2, сформированный при воздействии 10 лазерных импульсов. Появление поверхности стали на дне кратера идентифицируется как по внешнему виду (изменяется топология расплава), так и по рентгеновскому спектру (снижается массовая доля кислорода). Поверхность расплава из пористой и трещиноватой, характерной для расплава окалины, в области кратера, где была достигнута поверхность стали, становится гладкой, без трещин и пор. Массовая доля кислорода в окалине на краю кратера составляет более 41 %, в центре кратера — 12 %.

Элементный анализ проводился методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX). Сбор данных EDX осуществляется в импульсной форме. Когда входящие импульсы напряжения или тока измеряются импульсным процессором в детекторе EDX, детектор фактически отключается на период времени, называемый мертвым временем. Другими словами,

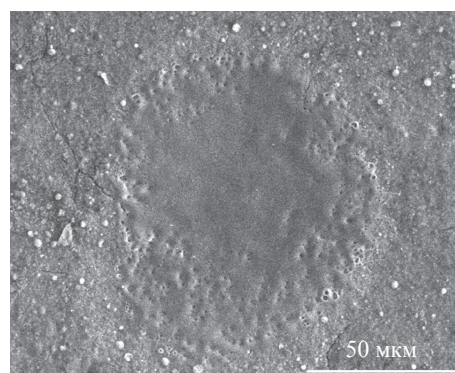


Рис. 2. СЭМ-изображение кратера в окалине, образованного одиночным лазерным импульсом (образец 2.1)

Fig. 2. SEM image of a crater in the scale formed by a single laser pulse (Sample 2.1)

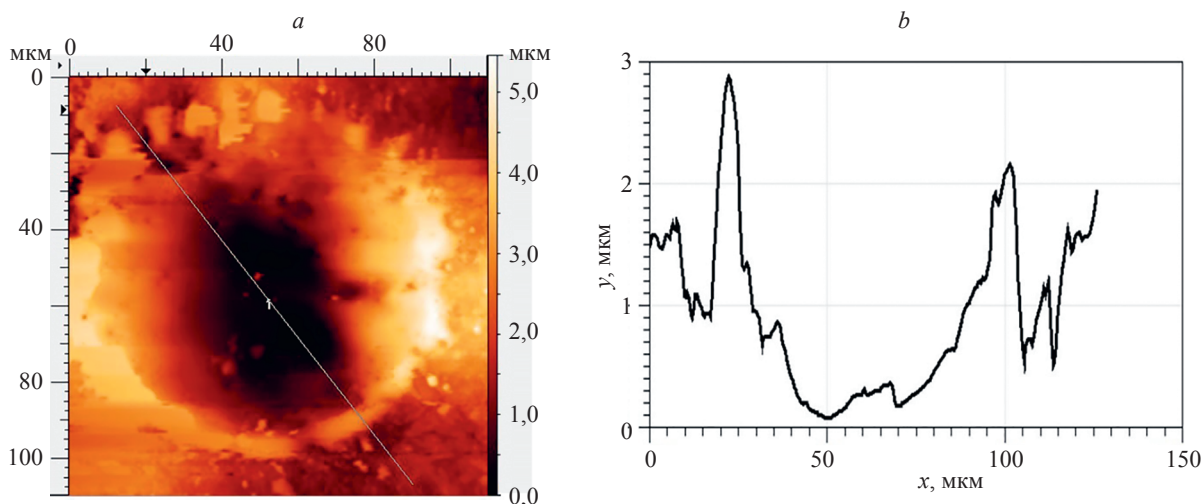


Рис. 3. Микрорельеф (a) и микропрофиль (b) поверхности кратера в окалине, образованного одиночным лазерным импульсом (образец 2.1), снятый вдоль отрезка на поверхности окалины, полученный с помощью атомно-силовой микроскопии

Fig. 3. Microrelief (a) and microprofile (b) of the crater surface in the scale formed by a single laser pulse (Sample 2.1) taken along a segment on the surface of the scale, obtained using atomic force microscopy

когда система EDX не подсчитывает входящие рентгеновские фотоны, а обрабатывает ранее собранный сигнал, она считается «мертвой». Мертвое время (Dead Time, DT) определяется как:

$$DT = (1 - Rout/Rin) \times 100 \%,$$

где R_{out} и R_{in} — скорости счета на выходе и входе.

Сигнал EDX регистрировался с помощью СЭМ Inspect (FEI, США) при ускоряющем напряжении около 20 кВ, DT составляло 30–40 %, диаметр пятна электронного пучка составил — 4,5 усл. ед. Оптимальными в большинстве случаев являются значения DT от 15 до 40 % (около 1500 и 5000 имп./с) [37].

В таблице приведены волновые числа фононов, определенные на основании полученных спектров КРС для идентифицированных путем сравнения с данными работы [21] оксидов железа (гематита, магнетита, вюстита).

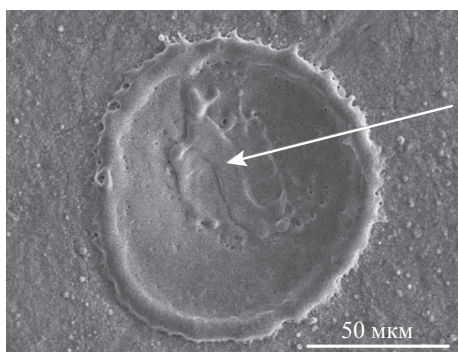


Рис. 4. СЭМ-изображение кратера в окалине, образованного 10 лазерными импульсами (образец 2.2).

В центре кратера видна оплавленная поверхность стали (указана стрелкой)

Fig. 4. SEM image of a crater in the scale formed by 10 laser pulses (Sample 2.2). A fused steel surface is visible in the center of the crater (indicated by an arrow)

Полученные спектры КРС образцов представлены на рис. 5. Гематит в образцах идентифицируется по характерным пикам полосы в спектре КРС примерно 220 см^{-1} и 290 см^{-1} , магнетит — по характерному пику 670 см^{-1} , вюстит — по пику 660 см^{-1} .

Характерные для исходной поверхности окалины (образец 1.1) КРС (рис. 5, a) содержат полосы, которые можно отнести к магнетиту и гематиту. На рис. 6 показана область образца 1.2 (после шлифовки), в которой снимались КРС. Видно, что окалина имеет пористую структуру. Спектры от плоской поверхности (рис. 5, b) соответствуют магнетиту, а от пор (рис. 5, c) — магнетиту и гематиту и повторяют спектры исходной поверхности окалины.

По всей глубине окалины во всех образцах в основном содержится магнетит. Гематит присутствует только в виде следов на поверхностях, контактировавших с воздухом до шлифовки. Вюстита в исходной окалине обнаружено не было. Полученные результаты подтверждаются исследованиями процесса формирования прокатной окалины. Прокатная окалина состоит в основном из магнетита и металлического железа. Механическая смесь магнетита и металлического железа образуется в результате реакции распада вюстита во время остывания проката при температуре ниже 570°C [28–35].

Особый интерес представляют химические преобразования в окалине, происходящие при лазерном нагреве. Полученные с поверхности кратеров спектры КРС показывают, что застывший расплав состоит из вюстита (рис. 5, d). Данный результат можно объяснить тем, что при нагреве окалины выше 570°C из механической смеси магнетита и металлического железа может образовываться вюстит. В ходе исследований было обнаружено, что на поверхности кратера в образце 2.1 застывший расплав растрескался на фрагменты с продольными размерами около 2–5 мкм (рис. 7).

На рис. 8 приведены изображения поверхностей образцов 2.3 и 2.4 при обработке за один (рис. 8, a) и за

Таблица. Волновые числа пиков в спектрах комбинационного рассеяния оксидов железа в составе исследованной окалины и приведенные в работе [21]

Table. The wave numbers of peaks in the Raman spectra of iron oxides in the composition of the studied scale and given in [21]

Соединение	Волновое число, см^{-1}	
	Результаты настоящей работы	Данные из работы [21]
Гематит	220, 290, 410, 500, 610	225, 293, 412, 498, 612
Магнетит	310, 540, 670	310, 540, 670
Вюстит	660	652

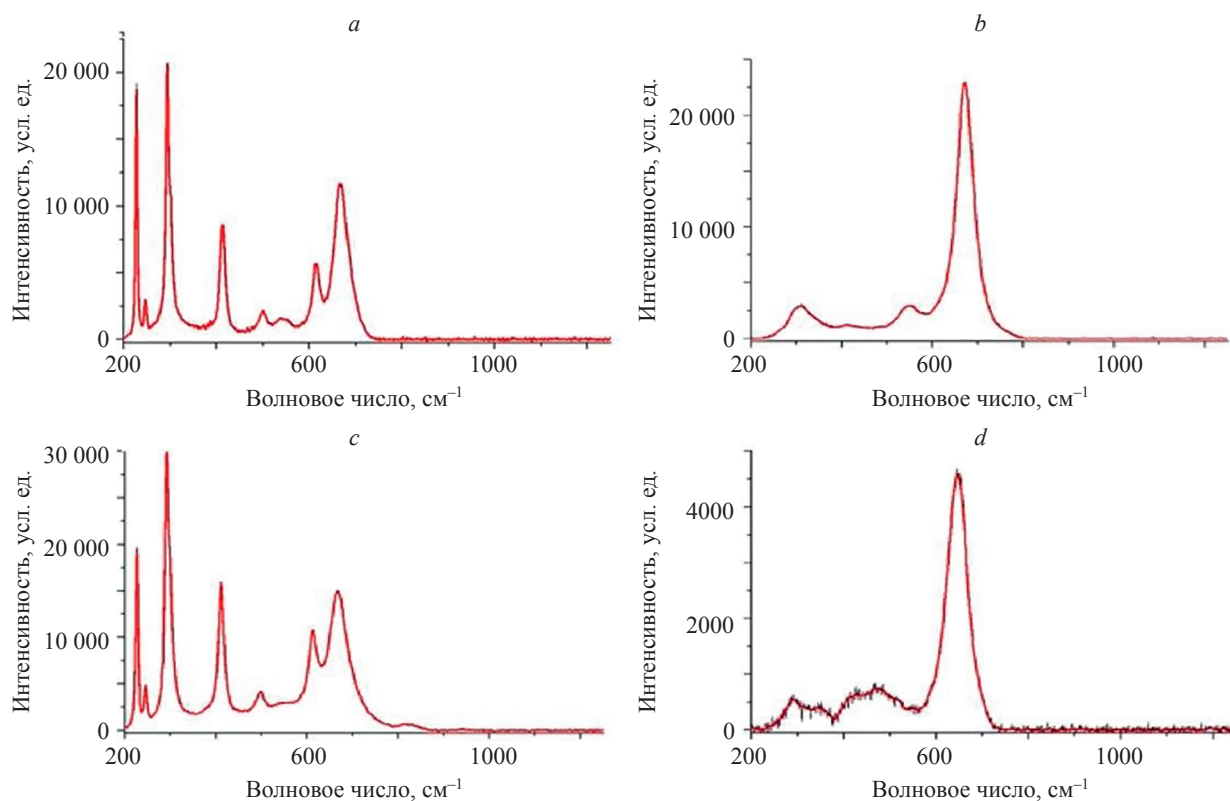


Рис. 5. Спектры комбинационного рассеяния: исходная поверхность окалины (образец 1.1) (a); шлифованная поверхность окалины, плоская область (образец 1.2) (b); пора на поверхности окалины (образец 1.2) (c); кратер от одиночного импульса (образец 2.1) (d)

Fig. 5. Raman spectra: the initial surface of the scale (Sample 1.1) (a); the polished surface of the scale, a flat area (Sample 1.2) (b); a pore on the surface of the scale (Sample 1.2) (c); a crater from a single pulse (Sample 2.1) (d)

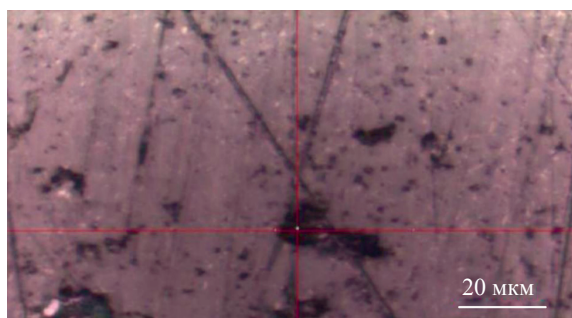


Рис. 6. Микрофотография шлифованной поверхности окалины (образец 1.2), в перекрестии находится открытая пора

Fig. 6. Micrograph of the polished surface of the scale (Sample 1.2), with an open pore in the crosshair

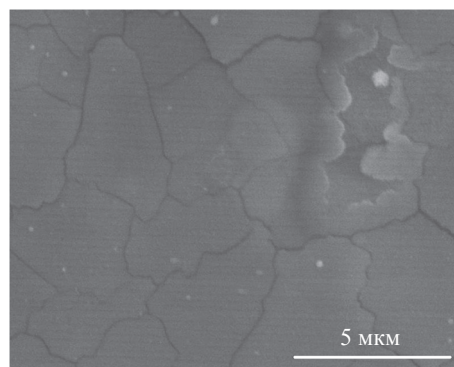


Рис. 7. СЭМ-изображение поверхности кратера в окалине, образованного одиночным лазерным импульсом (образец 2.1)

Fig. 7. SEM image of the crater surface in the scale formed by a single laser pulse (Sample 2.1)

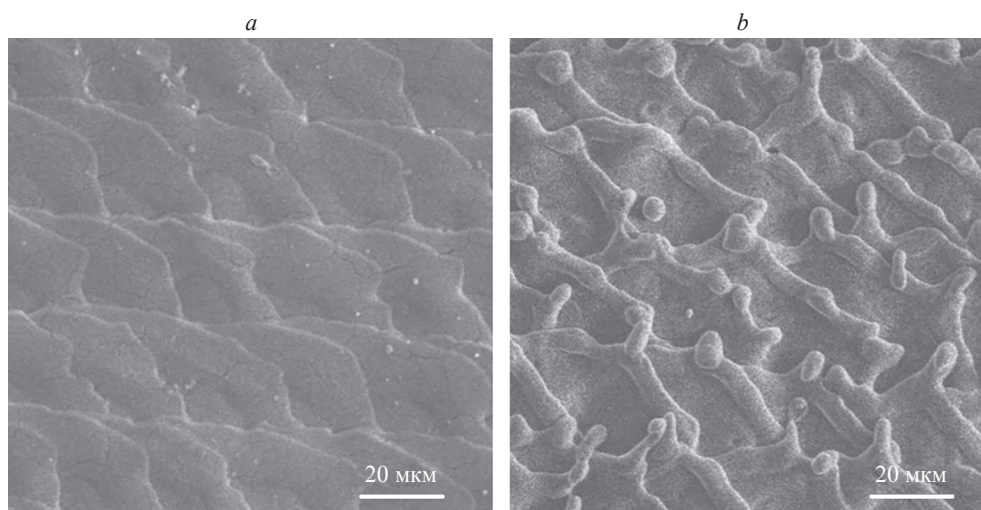


Рис. 8. СЭМ-изображения поверхностей образцов, полученных в результате сканирования с 75 % перекрытием лазерных импульсов: образец 2.3 (1 проход) (a); образец 2.4 (4 прохода) (b)

Fig. 8. SEM images of the sample surface formed as a result of scanning with 75 % overlap of laser pulses: Sample 2.3 (1 pass) (a); Sample 2.4 (4 passes) (b)

четыре (рис. 8, b) прохода. За один проход происходит удаление слоя окалины на глубину меньше толщины всей пленки окалины. Поверхность образца 2.3 остается покрытой оплавленным остаточным слоем окалины. После четырех проходов поверхность образца 2.4 полностью очистилась от окалины, степень очистки соответствует Sa3 по стандарту очистки металлической поверхности ISO 8501-1¹. В отличие от расплава стали трещиноватость расплава окалины при застывании носит ярко выраженный характер. К растрескиванию, вероятно, приводят различие теплофизических свойств нагретого верхнего и более холодного нижнего слоев окалины и фазовые превращения в ее структуре. Содержание вюстита в зоне лазерного воздействия регистрируется вплоть до полного удаления окалины. Спектры КРС слоя на поверхности как отдельного кратера, так и поверхности, образованной в результате сканирования с перекрытием лазерных импульсов, например образца 2.3, соответствуют спектру вюстита.

Плотность твердого вюстита больше, чем плотность твердого магнетита примерно на 15 % и более чем на 30 % больше, чем плотность расплава магнетита [36]. К растрескиванию застывшего расплава окалины, вероятно, приводят растягивающие напряжения, возни-

кающие из-за увеличения ее плотности при фазовом превращении магнетита во вюстит.

Из полученных результатов, видно, что совокупность термоиндуцированных фазовых превращений и термомеханических напряжений вносит вклад в процесс испарительной лазерной очистки. Возникающая при образовании плазмы ударная волна в окалине и давление отдачи паров [15] могут отрывать фрагменты растрескавшейся окалины.

Заключение

В работе проведены исследования фазовых превращений в структуре прокатной окалины углеродистой стали, происходящих в процессе лазерной очистки в режиме испарения под действием наносекундных импульсов волоконного иттербиевого лазера. Обнаружено, что существенный вклад в процесс очистки вносят термоиндуцированные фазовые превращения и термомеханические напряжения.

Методом спектроскопии комбинационного рассеяния света исследован фазовый состав исходной прокатной окалины горячекатаного проката стали марки Ст3, а также фазовый состав окалины после лазерного воздействия. В результате воздействия лазерного импульса происходит испарение окалины и образование ее расплава. Показано, что основной неметаллической составляющей исходной прокатной окалины является магнетит. В застывшем после лазерного воздействия расплаве окалины происходит превращение смеси магнетита и металлического железа во вюстит.

Вскрытые термомеханические явления и фазовые превращения, сопутствующие испарению прокатной окалины, нуждаются в дальнейших исследованиях для разработки новых методов лазерной очистки с повышенным качеством и производительностью.

¹ ИСО 8501-1:2007. Подготовка стальной поверхности перед нанесением лакокрасочных материалов и относящихся к ним продуктов. Визуальная оценка чистоты поверхности. Часть 1. Степень окисления и степени подготовки непокрытой стальной поверхности и стальной поверхности после полного удаления прежних покрытий (ISO 8501-1:2007 Preparation of steel substrates before application of paints and related products — Visual assessment of surface cleanliness — Part 1: Rust grades and preparation grades of uncoated steel substrates and of steel substrates after overall removal of previous coatings).

Литература

1. Wang X., Ai R., Yang Q., Wang S., Zhang Y., Meng Y., Ma X. Effect of oxide scale structure on shot-blasting of hot-rolled strip steel // *PeerJ Materials Science*. 2020. V. 2. P. e 9. <https://doi.org/10.7717/peerj-matsci.9>
2. Bin S., Cheng L., Du C.-Y., Zhang J.-K., He Y.-Q., Cao G.-M. Effect of oxide scale microstructure on atmospheric corrosion behavior of hot rolled steel strip // *Coatings*. 2021. V. 11. N 5. P. 517. <https://doi.org/10.3390/coatings11050517>
3. Li X., Huang T., Chong A.W., Zhou R., Choo Y.S., Hong M. Laser cleaning of steel structure surface for paint removal and repaint adhesion // *Guangdian Gongcheng/Opto-Electronic Engineering*. 2017. V. 44. N 3. P. 340–344.
4. Kayahan E., Candan L., Aras M., Gundogdu O. Surface cleaning of metals using low power fiber lasers // *Acta Physica Polonica A*. 2018. V. 134. N 1. P. 371–373. <https://doi.org/10.12693/aphyspol.134.371>
5. Lu Y., Yang L., Wang Y., Chen H., Guo B., Tian Z. Paint removal on the 5A06 Aluminum alloy using a continuous wave fiber laser // *Coatings*. 2019. V. 9. N 8. P. 488. <https://doi.org/10.3390/coatings9080488>
6. Kravchenko Y., Klimentov S., Derzhavin S., Mamonov D., Karpov N., Mayorov A. Optimization of laser cleaning conditions using multimode short-pulse radiation // *Optical and Quantum Electronics*. 2020. V. 52. N 6. P. 280. <https://doi.org/10.1007/s11082-020-02399-1>
7. Sun X., Yu Q., Bai X., Jin G., Cai J., Yuan B. Substrate cleaning threshold for various coated al alloys using a continuous-wave laser // *Photonics*. 2021. V. 8. N 9. P. 395. <https://doi.org/10.3390/photonics8090395>
8. Вейко В.П., Смирнов В.Н., Чирков А.М., Шахно Е.А. Лазерная очистка в машиностроении и приборостроении. СПб.: НИУ ИТМО, 2013. 103 с.
9. Veiko V., Samohvalov A., Ageev E. Laser cleaning of engraved rolls coupled with spectroscopic control // *Optics and Laser Technologies*. 2013. V. 54. P. 170–175. <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2013.05.015>
10. Chen G.X., Kwee T.J., Tan K.P., Choo Y.S., Hong M.H. High-power fibre laser cleaning for green shipbuilding // *Journal of Laser Micro/Nanoengineering*. 2012. V. 7. N 3. P. 249–253. <https://doi.org/10.2961/jlmn.2012.03.0003>
11. Deschênes J.M., Fraser A. Empirical study of laser cleaning of rust, paint, and mill scale from steel surface // *Minerals, Metals & Materials Series*. 2020. P. 189–201. https://doi.org/10.1007/978-3-030-36556-1_17
12. Вейко В.П., Шахно Е.А. Физические механизмы лазерной очистки поверхности // *Известия Российской академии наук. Серия физическая*. 2001. Т. 65. № 4. С. 584–587.
13. Zhuang S., Kainuma S., Yang M., Haraguchi M., Asano T. Characterizing corrosion properties of carbon steel affected by high-power laser cleaning // *Construction and Building Materials*. 2021. V. 274. P. 122085. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.122085>
14. Вейко В.П., Мутин Т.Ю., Смирнов В.Н., Шахно Е.А., Батище С.А. Лазерная очистка поверхностей металлов: физические процессы и применение // *Известия высших учебных заведений. Приборостроение*. 2008. Т. 51. № 4. С. 30–36.
15. Либенсон М.Н., Яковлев Е.Б., Шандыбина Г.Д. Взаимодействие лазерного излучения с веществом (силовая оптика). Часть 2. Лазерный нагрев и разрушение материалов. Учебное пособие. СПб.: НИУ ИТМО, 2014. 181 с.
16. Журба Д.В., Журба В.М., Вейко В.П., Пуйша А.Э. Исследование процесса лазерной очистки металлопроката от окалины // *Фотоника*. 2024. Т. 18. № 6. С. 436–449. <https://doi.org/10.22184/1993-7296.FRos.2024.18.6.436.449>
17. Журба Д.В. Исследование физических механизмов лазерной очистки поверхности горячекатаного металлопроката от окалины при воздействии непрерывного лазерного излучения с длиной волны 1,06 мкм // *XI Конгресс молодых учёных: Сборник научных трудов конгресса*. Т. 2. СПб.: НИУ ИТМО, 2022. С. 231–233.
18. Журба Д.В., Журба В.М., Пуйша А.Э. Лазерная очистка поверхностей конструкций трубопроводного транспорта углеводородов // *Бурение и нефть*. 2023. № S2. С. 61–67.
19. Журба В.М., Журба Д.В., Пуйша А.Э. Способ лазерной очистки металлических поверхностей от окалины. Патент RU2812150C1. Бюл. 2024. № 3.
20. Hanesch M. Raman spectroscopy of iron oxides and (oxy) hydroxides at low laser power and possible applications in environmental

References

1. Wang X., Ai R., Yang Q., Wang S., Zhang Y., Meng Y., Ma X. Effect of oxide scale structure on shot-blasting of hot-rolled strip steel. *PeerJ Materials Science*, 2020, vol. 2, pp. e 9. <https://doi.org/10.7717/peerj-matsci.9>
2. Bin S., Cheng L., Du C.-Y., Zhang J.-K., He Y.-Q., Cao G.-M. Effect of oxide scale microstructure on atmospheric corrosion behavior of hot rolled steel strip. *Coatings*, 2021, vol. 11, no. 5, pp. 517. <https://doi.org/10.3390/coatings11050517>
3. Li X., Huang T., Chong A.W., Zhou R., Choo Y.S., Hong M. Laser cleaning of steel structure surface for paint removal and repaint adhesion. *Guangdian Gongcheng/Opto-Electronic Engineering*, 2017, vol. 44, no. 3, pp. 340–344.
4. Kayahan E., Candan L., Aras M., Gundogdu O. Surface cleaning of metals using low power fiber lasers. *Acta Physica Polonica A*, 2018, vol. 134, no. 1, pp. 371–373. <https://doi.org/10.12693/aphyspol.134.371>
5. Lu Y., Yang L., Wang Y., Chen H., Guo B., Tian Z. Paint removal on the 5A06 Aluminum alloy using a continuous wave fiber laser. *Coatings*, 2019, vol. 9, no. 8, pp. 488. <https://doi.org/10.3390/coatings9080488>
6. Kravchenko Y., Klimentov S., Derzhavin S., Mamonov D., Karpov N., Mayorov A. Optimization of laser cleaning conditions using multimode short-pulse radiation. *Optical and Quantum Electronics*, 2020, vol. 52, no. 6, pp. 280. <https://doi.org/10.1007/s11082-020-02399-1>
7. Sun X., Yu Q., Bai X., Jin G., Cai J., Yuan B. Substrate cleaning threshold for various coated al alloys using a continuous-wave laser. *Photonics*, 2021, vol. 8, no. 9, pp. 395. <https://doi.org/10.3390/photonics8090395>
8. Veiko V.P., Smirnov V.N., Chirkov A.M., Shakhno E.A. *Laser cleaning in mechanical and instrument engineering*. St. Petersburg, NIU ITMO, 2013, 103 p. (in Russian)
9. Veiko V., Samohvalov A., Ageev E. Laser cleaning of engraved rolls coupled with spectroscopic control. *Optics and Laser Technologies*, 2013, vol. 54, pp. 170–175. <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2013.05.015>
10. Chen G.X., Kwee T.J., Tan K.P., Choo Y.S., Hong M.H. High-power fibre laser cleaning for green shipbuilding. *Journal of Laser Micro/Nanoengineering*, 2012, vol. 7, no. 3, pp. 249–253. <https://doi.org/10.2961/jlmn.2012.03.0003>
11. Deschênes J.M., Fraser A. Empirical study of laser cleaning of rust, paint, and mill scale from steel surface. *Minerals, Metals & Materials Series*, 2020, pp. 189–201. https://doi.org/10.1007/978-3-030-36556-1_17
12. Veiko V.P., Shakhno E.A. Шахно Е.А. Physical mechanisms of laser cleaning. *Izvestiya Rossiiskoi akademii nauk. Seriya fizicheskaya*, 2001, vol. 65, no. 4, pp. 584–587. (in Russian)
13. Zhuang S., Kainuma S., Yang M., Haraguchi M., Asano T. Characterizing corrosion properties of carbon steel affected by high-power laser cleaning. *Construction and Building Materials*, 2021, vol. 274, pp. 122085. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.122085>
14. Veiko V.P., Mutin T.Yu., Smirnov V.N., Shakhno E.A., Batishche S.A. Laser clearing of surfaces of metals: physical processes and application. *Journal of Instrument Engineering*, 2008, vol. 51, no. 4, pp. 30–36. (in Russian)
15. Libenson M.N., Iakovlev E.B., Shandybina G.D. *Interaction Between Laser Radiation and Matter (Power Optics). Part 2: Laser Heating and Destruction of Materials. Study guide*. St. Petersburg, NIU ITMO, 2014, 181 p. (in Russian)
16. Zhurba D.V., Zhurba V.M., Veiko V.P., Puisha A.E. Investigation of the process of laser descaling of mill metal. *Photonics Russia*, 2024, vol. 18, no. 6, pp. 436–449. (in Russian). <https://doi.org/10.22184/1993-7296.FRos.2024.18.6.436.449>
17. Zhurba D.V. Study of physical mechanisms of laser cleaning of hot-rolled metal surface from scale under the influence of continuous laser radiation with a wavelength of 1.06 μm. *11th Congress of Young Scientists: Collection of Scientific Papers*. Vol. 2. St. Petersburg, NIU ITMO, 2022, pp. 231–233. (in Russian)
18. Zhurba D.V., Zhurba V.M., Puisha A.E. Laser cleaning of surfaces of structures of pipeline transport of hydrocarbons. *Burenie i Neft'*, 2023, no. S2, pp. 61–67. (in Russian)
19. Zhurba D.V., Zhurba V.M., Puisha A.E. Method for laser cleaning of metal surfaces from scale. *Patent RU2812150C1*. 2024. (in Russian)
20. Hanesch M. Raman spectroscopy of iron oxides and (oxy) hydroxides at low laser power and possible applications in environmental

- magnetic studies // *Geophysical Journal International*, 2009, V. 177, N 3, P. 941–948. <https://doi.org/10.1111/j.1365-246x.2009.04122.x>
21. De Faria D.L.A., Venâncio Silva S., de Oliveira M.T. Raman microspectroscopy of some iron oxides and oxyhydroxides // *Journal of Raman Spectroscopy*, 1997, V. 28, N 11, P. 873–878. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4555\(199711\)28:11<873::AID-JRS177>3.0.CO;2-B](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4555(199711)28:11<873::AID-JRS177>3.0.CO;2-B)
 22. Prokuratov D.S., Davtian A.S., Vereshchagin O.S., Kurganov N.S., Samokhvalov A.A., Pankin D.V., Povolotckaia A.V., Shimko A.A., Mikhailova A.A., Somov P.A., Parfenov V.A. Laser cleaning of archaeologically corroded iron objects with inlays // *Optical and Quantum Electronics*, 2020, V. 52, N. 2, P. 113. <https://doi.org/10.1007/s11082-020-2231-z>
 23. Veiko V.P., Karlagina Y., Moskvina M., Mikhailovskii V., Odintsova G., Olshin P., Pankin D., Romanov V., Yatsuk R. Metal surface coloration by oxide periodic structures formed with nanosecond laser pulses // *Optics and Lasers in Engineering*, 2017, V. 96, P. 63–67. <https://doi.org/10.1016/j.optlaseng.2017.04.014>
 24. Sutton A.T., Kriewall C.S., Leu M.C., Newkirk J.W., Brown B. Characterization of laser spatter and condensate generated during the selective laser melting of 304L stainless steel powder // *Additive Manufacturing*, 2020, V. 31, P. 100904. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2019.100904>
 25. Sánchez-Tovar R., Leiva-García R., García-Antón J. Characterization of thermal oxide films formed on a duplex stainless steel by means of confocal-Raman microscopy and electrochemical techniques // *Thin Solid Films*, 2015, V. 576, P. 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2014.12.024>
 26. *Encyclopedia of spectroscopy and spectrometry* / ed. by Lindon J.C., Tranter G.E., Koppenaal D. Academic Press, 2016, 3584 p.
 27. Wiemann J., Fabbri M., Yang T.R., Stein K., Sander P.M., Norell M.A., Briggs D.E.G. Fossilization transforms vertebrate hard tissue proteins into N-heterocyclic polymers // *Nature Communications*, 2018, V. 9, P. 4741. <https://doi.org/10.1038/s41467-018-07013-3>
 28. Chen R., Yuen W. Oxidation of low-carbon, low-silicon mild steel at 450–900°C under conditions relevant to hot-strip processing // *Oxidation of Metals*, 2002, V. 57, N 1-2, P. 53–79. <https://doi.org/10.1023/A:1013390628475>
 29. Chen Rex, Yeun W.Y.D. Review of the High-Temperature Oxidation of Iron and Carbon Steels in Air or Oxygen // *Oxidation of Metals*, 2003, V. 59, N 5-6, P. 433–468. <https://doi.org/10.1023/A:1023685905159>
 30. Тепляков Ю.Н. Распад вюстита, входящего в состав окалина // *Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Химия*, 2009, № 23 (156), С. 36–42.
 31. Naipinij S., Sukieum S., Namprai R., Nilsonthi T. Formation of thermal oxide scale and its adhesion to hot-rolled low carbon steels with different final strip thicknesses // *E3S Web of Conferences*, 2022, V. 355, P. 02008. <https://doi.org/10.1051/e3sconf/202235502008>
 32. Cao G., Wu T., Xu R., Li, Z., Wang F., Liu Z. Effects of coiling temperature and cooling condition on transformation behavior of Tertiary oxide scale // *Journal of Iron and Steel Research International*, 2015, V. 22, N 10, P. 892–896. [https://doi.org/10.1016/S1006-706X\(15\)30086-8](https://doi.org/10.1016/S1006-706X(15)30086-8)
 33. Shizukawa Y., Hayashi S., Yoneda S., Kondo Y., Tanei H., Ukai S. Mechanism of magnetite seam formation and its role for FeO scale transformation // *Oxidation of Metals*, 2016, V. 86, N 3-4, P. 315–326. <https://doi.org/10.1007/s11085-016-9638-8>
 34. Choi J.W., Choi J.W. Convective heat transfer coefficient for high pressure water jet // *ISIJ International*, 2002, V. 42, N 3, P. 283–289. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.42.283>
 35. Грудев А.П., Зильберг Ю.В., Тилик В.Т. Трение и смазки при обработке металлов давлением: Справочник. М.: Металлургия, 1982. 310 с.
 36. Devoino O.G., Gorbunov A.V., Lapkovsky A.S., Lutsko N.I., Shpachkevich D.A., Gorbunova V.A., Koval V.A. Data sets formation on the physical properties of oxide scale components for theoretical assessment of efficiency parameters of laser cleaning of carbon steels and related processes // *Science & Technique*, 2024, V. 23, N 3, P. 192–203. <https://doi.org/10.21122/2227-1031-2024-23-3-192-203>
 37. Liao Y. *Practical Electron Microscopy and Database*, 2006. [Электронный ресурс]. URL: <https://globalsino.com/EM/page4639.html> (дата обращения: 02.12.2024).
 - magnetic studies. *Geophysical Journal International*, 2009, vol. 177, no. 3, pp. 941–948. <https://doi.org/10.1111/j.1365-246x.2009.04122.x>
 21. De Faria D.L.A., Venâncio Silva S., de Oliveira M.T. Raman microspectroscopy of some iron oxides and oxyhydroxides. *Journal of Raman Spectroscopy*, 1997, vol. 28, no. 11, pp. 873–878. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4555\(199711\)28:11<873::AID-JRS177>3.0.CO;2-B](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4555(199711)28:11<873::AID-JRS177>3.0.CO;2-B)
 22. Prokuratov D.S., Davtian A.S., Vereshchagin O.S., Kurganov N.S., Samokhvalov A.A., Pankin D.V., Povolotckaia A.V., Shimko A.A., Mikhailova A.A., Somov P.A., Parfenov V.A. Laser cleaning of archaeologically corroded iron objects with inlays. *Optical and Quantum Electronics*, 2020, vol. 52, no. 2, pp. 113. <https://doi.org/10.1007/s11082-020-2231-z>
 23. Veiko V.P., Karlagina Y., Moskvina M., Mikhailovskii V., Odintsova G., Olshin P., Pankin D., Romanov V., Yatsuk R. Metal surface coloration by oxide periodic structures formed with nanosecond laser pulses. *Optics and Lasers in Engineering*, 2017, vol. 96, pp. 63–67. <https://doi.org/10.1016/j.optlaseng.2017.04.014>
 24. Sutton A.T., Kriewall C.S., Leu M.C., Newkirk J.W., Brown B. Characterization of laser spatter and condensate generated during the selective laser melting of 304L stainless steel powder. *Additive Manufacturing*, 2020, vol. 31, pp. 100904. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2019.100904>
 25. Sánchez-Tovar R., Leiva-García R., García-Antón J. Characterization of thermal oxide films formed on a duplex stainless steel by means of confocal-Raman microscopy and electrochemical techniques. *Thin Solid Films*, 2015, vol. 576, pp. 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2014.12.024>
 26. *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry*. Ed. by Lindon J.C., Tranter G.E., Koppenaal D. Academic Press, 2016, 3584 p.
 27. Wiemann J., Fabbri M., Yang T.R., Stein K., Sander P.M., Norell M.A., Briggs D.E.G. Fossilization transforms vertebrate hard tissue proteins into N-heterocyclic polymers. *Nature Communications*, 2018, vol. 9, pp. 4741. <https://doi.org/10.1038/s41467-018-07013-3>
 28. Chen R., Yuen W. Oxidation of low-carbon, low-silicon mild steel at 450–900°C under conditions relevant to hot-strip processing. *Oxidation of Metals*, 2002, vol. 57, no. 1-2, pp. 53–79. <https://doi.org/10.1023/A:1013390628475>
 29. Chen Rex, Yeun W.Y.D. Review of the High-Temperature Oxidation of Iron and Carbon Steels in Air or Oxygen. *Oxidation of Metals*, 2003, vol. 59, no. 5-6, pp. 433–468. <https://doi.org/10.1023/A:1023685905159>
 30. Teplyakov Yu.N. Disintegration of the wustite, intrance in composition iron oxidation. *Bulletin of the South Ural State University. Series Chemistry*, 2009, no. 23 (156), pp. 36–42. (in Russian)
 31. Naipinij S., Sukieum S., Namprai R., Nilsonthi T. Formation of thermal oxide scale and its adhesion to hot-rolled low carbon steels with different final strip thicknesses. *E3S Web of Conferences*, 2022, vol. 355, pp. 02008. <https://doi.org/10.1051/e3sconf/202235502008>
 32. Cao G., Wu T., Xu R., Li, Z., Wang F., Liu Z. Effects of coiling temperature and cooling condition on transformation behavior of Tertiary oxide scale. *Journal of Iron and Steel Research International*, 2015, vol. 22, no. 10, pp. 892–896. [https://doi.org/10.1016/S1006-706X\(15\)30086-8](https://doi.org/10.1016/S1006-706X(15)30086-8)
 33. Shizukawa Y., Hayashi S., Yoneda S., Kondo Y., Tanei H., Ukai S. Mechanism of magnetite seam formation and its role for FeO scale transformation. *Oxidation of Metals*, 2016, vol. 86, no. 3-4, pp. 315–326. <https://doi.org/10.1007/s11085-016-9638-8>
 34. Choi J.W., Choi J.W. Convective heat transfer coefficient for high pressure water jet. *ISIJ International*, 2002, vol. 42, no. 3, pp. 283–289. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.42.283>
 35. Grudev A.P. *Friction and Lubrication in Metal Forming*. Handbook. Moscow, Metallurgija, 1982, 310 p. (in Russian)
 36. Devoino O.G., Gorbunov A.V., Lapkovsky A.S., Lutsko N.I., Shpachkevich D.A., Gorbunova V.A., Koval V.A. Data sets formation on the physical properties of oxide scale components for theoretical assessment of efficiency parameters of laser cleaning of carbon steels and related processes. *Science & Technique*, 2024, vol. 23, no. 3, pp. 192–203. <https://doi.org/10.21122/2227-1031-2024-23-3-192-203>
 37. Liao Y. *Practical Electron Microscopy and Database*, 2006. Available at: <https://globalsino.com/EM/page4639.html> (accessed: 02.12.2024).

Авторы

Журба Данила Владимирович — младший научный сотрудник, ООО «НПП ВОЛО», Санкт-Петербург, 199034, Российская Федерация; аспирант, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация, <https://orcid.org/0009-0001-6814-1737>, zhurba.danila306@ya.ru

Журба Владимир Михайлович — генеральный директор, ООО «НПП ВОЛО», Санкт-Петербург, 199034, Российская Федерация, [sc 57076349300, https://orcid.org/0009-0006-9919-3106](https://orcid.org/0009-0006-9919-3106), vlzhurba@yandex.ru

Вейко Вадим Павлович — доктор технических наук, профессор, главный научный сотрудник, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация, [sc 7005095644, https://orcid.org/0000-0001-6071-3449](https://orcid.org/0000-0001-6071-3449), vadim.veiko@mail.ru

Панькин Дмитрий Васильевич — кандидат физико-математических наук, специалист, Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, 199034, Российская Федерация, [sc 57190487236, https://orcid.org/0000-0003-3114-3410](https://orcid.org/0000-0003-3114-3410), dmitrii.pankin@spbu.ru

Жуков Михаил Валерьевич — кандидат технических наук, научный сотрудник, Институт аналитического приборостроения РАН, Санкт-Петербург, 198095, Российская Федерация, [sc 55800160700, https://orcid.org/0000-0003-3361-6947](https://orcid.org/0000-0003-3361-6947), cloudjyk@yandex.ru

Пуйша Александр Эдуардович — кандидат технических наук, начальник научно-технического отдела, ООО «НПП ВОЛО», Санкт-Петербург, 199034, Российская Федерация, <https://orcid.org/0009-0000-6589-6723>, pujsha@mail.ru

Authors

Danila V. Zhurba — Junior Researcher, NPP VOLO LLC, Saint Petersburg, 199034, Russian Federation; PhD Student, ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation, <https://orcid.org/0009-0001-6814-1737>, zhurba.danila306@ya.ru

Vladimir M. Zhurba — CEO, NPP VOLO LLC, Saint Petersburg, 199034, Russian Federation, [sc 57076349300, https://orcid.org/0009-0006-9919-3106](https://orcid.org/0009-0006-9919-3106), vlzhurba@yandex.ru

Vadim P. Veiko — D.Sc., Professor, Chief Researcher, ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation, [sc 7005095644, https://orcid.org/0000-0001-6071-3449](https://orcid.org/0000-0001-6071-3449), vadim.veiko@mail.ru

Dmitrii V. Pankin — PhD (Physics & Mathematics), Specialist, St. Petersburg State University (SPbSU), Saint Petersburg, 199034, Russian Federation, [sc 57190487236, https://orcid.org/0000-0003-3114-3410](https://orcid.org/0000-0003-3114-3410), dmitrii.pankin@spbu.ru

Mikhail V. Zhukov — PhD, Scientific Researcher, Institute for Analytical Instrumentation of the Russian Academy of Sciences (IAI RAS), Saint Petersburg, 198095, Russian Federation, [sc 55800160700, https://orcid.org/0000-0003-3361-6947](https://orcid.org/0000-0003-3361-6947), cloudjyk@yandex.ru

Alexander E. Puisha — PhD, Head of the Scientific and Technical Department, NPP VOLO LLC, Saint Petersburg, 199034, Russian Federation, <https://orcid.org/0009-0000-6589-6723>, pujsha@mail.ru

*Статья поступила в редакцию 05.07.2024
Одобрена после рецензирования 21.02.2025
Принята к печати 30.03.2025*

*Received 05.07.2024
Approved after reviewing 21.02.2025
Accepted 30.03.2025*



Работа доступна по лицензии
Creative Commons
«Attribution-NonCommercial»