

PHYSICS OF STRENGTH AND PLASTICITY

PACS numbers: 61.72.-y, 62.20.M-, 68.35.bd, 68.35.Dv, 71.20.Be, 81.20.Hy, 81.40.Np

Роль активних хімічних елементів мастильно-охолоджуючих рідин при деформації заліза прокаткою

В. В. Тихонович

*Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України,
бульв. Академіка Вернадського, 36,
03142 Київ, Україна*

Показано, що використання при прокатці заліза замість води водних емульсій МОР (мастильно-охолоджуючих рідин) з антизносами та протизадирними органічними присадками, які містять в молекулі активні атоми Фосфору, Сульфуру і Хлору, не тільки знижує зусилля прокатування, але також може істотно впливати на фізико-механічні властивості готової продукції. В певних випадках МОР можуть робити приповерхневі шари прокатоного металу більш крихкими, в інших — призводити до підвищення їх пластичності. Встановлено, що важливим фактором впливу вибору технологічного середовища на характеристики руйнування, міцності та пластичності заліза після прокатки є суттєва зміна в ході інтенсивної пластичної деформації хімічного складу границь зерен і їх фрагментів. Досліджено еволюцію хімічного складу приграничних областей границь зерен і їх фрагментів під час прокатки за рахунок насичення поверхневих шарів смуг заліза активними хімічними елементами МОР і перерозподілу домішкових атомів вихідного металу. Визначено індивідуальне найближче атомне оточення домішкових атомів приграничних областей зерен і їх фрагментів, яке формується внаслідок внутрішньої адсорбції в умовах розвиненої пластичної деформації при прокатці. Вивчено вплив активних хімічних елементів робочого середовища і домішкових атомів вихідних металів на електронну структуру і характер міжатомних

Corresponding author: Viktor Vadymovych Tykhonovych
E-mail: tvv@imp.kiev.ua

*G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S. of Ukraine,
36 Academician Vernadsky Blvd., UA-03142 Kyiv, Ukraine*

Citation: V. V. Tykhonovych, The Role of Active Chemical Elements of Cutting Fluids at the Deformation of Iron by Rolling, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **43**, No. 1: 59–105 (2021) (in Ukrainian), DOI: [10.15407/mfint.43.01.0059](https://doi.org/10.15407/mfint.43.01.0059).

зв'язків в приграничних областях зерен і їх фрагментів. Досліджено механізм їх впливу на фізико-механічні властивості матеріалу після прокатки в МОР з активними хімічними елементами.

Ключові слова: пластична деформація, мастильно-охолоджуючі рідини, домішкові атоми, сегрегація, атомні кластери, індивідуальне атомне оточення, просторовий розподіл електронної густини, міжатомні зв'язки.

As shown, the use of aqueous emulsions of cutting fluids with antiwear and anti-seize organic additives, which contain active phosphorus, sulphur and chlorine atoms in the molecule, significantly effects on the physical and mechanical properties of the finished product. In certain cases, the cutting fluids can make the near-surface layers of the rolled metal more brittle, in others—lead to an increase in their ductility. As established, an important factor in the influence of the technological environment on the fracture, strength and plasticity characteristics of iron after rolling is a significant change in the chemical composition of grain boundaries and their fragments during severe plastic deformation. An evolution of the chemical composition of the boundary regions of grain boundaries and their fragments during rolling, caused by the saturation of the surface layers of iron with active chemical elements of the cutting fluids and the redistribution of impurity atoms of the initial metal, is investigated. The individual nearest atomic environment of impurity atoms in the boundary regions of grains and their fragments is determined. The effect of active chemical elements of cutting fluids and impurity atoms of starting metals on the electronic structure and the nature of interatomic bonds in the boundary regions of grains and their fragments is studied. The mechanism of their influence on the physical and mechanical properties of the material after rolling in cutting fluids with active chemical elements is investigated.

Key words: plastic deformation, cutting fluids, impurity atoms, segregation, atomic clusters, individual atomic environment, spatial distribution of electron density, interatomic bonds.

(Отримано 2 жовтня 2020 р.)

1. ВСТУП

У розвинених країнах машинобудування і металургія є основою розвитку народного господарства. Тому науковим розробкам в галузі створення і експлуатації металообробного обладнання приділяється першорядне значення. При цьому, головна роль відводиться розширенню асортименту виробництва і отриманню сучасних видів металопродукції із заданими фізико-механічними і експлуатаційними характеристиками.

Зростання потужності сучасних металообробних і машинобудівних агрегатів, інтенсифікація виробничих процесів і підвищення вимог до якості готової продукції призводять до необхідності відве-

дення великої кількості тепла із зони обробки металу тиском і забезпечення мінімальних втрат на тертя. Процеси тертя визначають силові умови технології обробки металів, формування фізико-механічних властивостей і мікрогеометрії поверхні, знос і охолодження устаткування. Всі ці завдання вирішуються завдяки застосуванню різних мастил і охолоджуючих засобів або рідин, які поєднують обидві ці функції. Останнім часом особливо велика увага при розробці технологій обробки металів тиском приділяється саме мастильно-охолоджуючим рідинам (МОР).

Встановлено [1–5], що використання наукових розробок по підборі технологічних мастил і забезпеченню необхідного охолодження спричиняє істотний вплив на якість продукції і техніко-економічні показники виробництва. Максимально можливе обтиснення і мінімально можлива товщина холоднокатаного листа, обробка його поверхні і різнотовщинність визначаються для кожного стану застосуванням тієї чи іншої мастильної рідини. Тому багатоклітинні сучасні стани холодної прокатки, які переважно мають діаметр робочих валків близько 500 мм, в залежності від виду продукції (лист, бляха, високоміцні сталі) використовують різні види мастильно-охолоджуючих рідин. Фізико-механічні властивості і геометрія поверхні прокату формуються спільним впливом на смугу металу інструменту і мастила. Значною мірою мастило визначає ті зміни, які відбуваються на поверхні металу в процесі його відпалювання. Утворення багатьох дефектів поверхні пов'язано із застосуванням мастил, які можуть як запобігати, так і сприяти їхній появі.

Вимоги до технологічних мастильно-охолоджуючих рідин в кожному конкретному випадку формуються, виходячи з умов всієї технології прокатного виробництва і необхідної якості готової продукції, а не тільки умов власне прокатки на стані. Тому при розробці нових МОР вченими враховується цілий комплекс вимог, які вказані нижче:

- зменшення сил зовнішнього тертя (коефіцієнта тертя);
- зменшення зносу і запобігання налипанню металу на валки;
- забезпечення чистоти і оптимальної шорсткості поверхні прокату;
- висока теплоємність (для мастильно-охолоджуючих рідин);
- стабільність складу і властивостей;
- зручність подачі на валки і метал;
- відсутність шкідливого впливу на метал і обладнання (корозія та інше);
- нетоксичність, відсутність неприємного запаху;
- мінімальне забруднення і простота очищення стічних вод;
- дешевизна і не дефіцитність (для мастильних матеріалів широкого застосування).

Останнім часом широке застосування в усіх процесах обробки

металів тиском знайшли водні емульсії концентратів МОР. Вони вигідно відрізняються від мастил високою охолоджуючою здатністю, можливістю тривалого використання в циркуляційних системах, порівняно низькими витратами мастила, а іноді і кращими протизадирними і антифрикційними властивостями.

Виробництво ряду видів продукції, таких як деякі види плакованої сталі, корозійностійкої і спеціальної вуглецевої сталі, на багатовалкових станах абсолютно неможливо без застосування спеціальних МОР. У цих випадках водні емульсії концентратів МОР застосовуються з різними антизносними, протизадирними, антикорозійними, миючими, бактерицидними та іншими присадками.

Останнім часом широке застосування в управлінні фізико-хімічними процесами, що відбуваються в зоні контактної взаємодії тіл при прокатці, знаходить введення в мастильно-охолоджуючі рідини (МОР) хімічно активних по відношенню до металу елементів у вигляді протизадирних і антизносних органічних присадок, що містять в молекулі активні атоми Фосфору, Сульфору і Хлору. Більшість робіт [6–9] обмежує механізм їх дії до наступного: адсорбції присадок на робочих поверхнях, хімічного перетворення (як правило, розкладання) присадок при підвищених температурах в місцях фактичного контакту взаємодіючих поверхонь і хімічної взаємодії найбільш активних продуктів розкладання присадок з робочими поверхнями. При цьому не враховується можливість впливу присадок і продуктів їх розкладу на фізичні процеси, що відбуваються в об'ємі самого металу. Мікроструктура, хімічний і фазовий склад, напружений стан і кількість структурних дефектів поверхневих шарів металу, що деформуються при прокатці, можуть істотно залежати від вибору МОР і складу їх присадок. А вони багато в чому визначають шорсткість і дефектність структури поверхонь прокату, фізико-механічні та експлуатаційні властивості виробів.

В роботі [10] було показано, що інтенсивна пластична деформація поверхневих шарів сталей при терті у водних розчинах концентратів МОР з антизносними і протизадирними органічними присадками, що містять активні атоми Фосфору, Сульфору і Хлору, викликає насичення ультрадисперсних систем поверхневих шарів тертя атомами Оксигену, Карбону, Фосфору, Сульфору і Хлору. Ці хімічні елементи проникають в об'єм металу внаслідок термомеханічної деструкції молекул робочого середовища в місцях взаємодії мікровиступів і сприяють формуванню на робочих поверхнях самоорганізованих зносостійких покриттів з якісно нового наддрібнозернистого матеріалу. В той же час, використання МОР з присадками на основі Фосфору і Сульфору знижує стійкість поверхневих шарів тертя до руйнування в умовах багаторазово повторюваних термомеханічних ударних навантажень. Використання МОР з ак-

тивною хлорвміщуючою присадкою не знижує тріщиностійкість цих шарів.

Сказане дозволяє припустити, що використання при прокатці водних емульсій концентратів МОР з антизносними і протизадирними органічними присадками може спричинити не тільки хімічне модифікування поверхонь прокатки, але і насичення поверхневих шарів металу активними хімічними елементами мастильно-охолоджуючого середовища, як і у випадку тертя. Це може суттєво вплинути на механізм самоорганізації їх структури при пластичній деформації прокаткою і, як наслідок, змінити фізико-механічні властивості поверхневих шарів прокатки і матеріалу в цілому.

Мабуть для більш глибокого розуміння фізичного механізму впливу протизадирних і антизносних органічних присадок МОР на процеси пластичної деформації і руйнування металів при їх обробці під тиском, необхідно провести комплексне дослідження яке полягає в 1) вивченні еволюції хімічного складу приграничних областей зерен і їх фрагментів в процесі розвиненої пластичної деформації металу в наслідок насичення його поверхневих шарів активними хімічними елементами МОР і перерозподілу домішкових атомів вихідного металу; 2) визначенні індивідуального найближчого атомного оточення домішкових атомів в приграничних областях зерен і їх фрагментів, що дозволить зрозуміти фізичний механізм багатокомпонентної внутрішньої адсорбції, яка розвивається в приграничних областях структурних фрагментів в умовах розвиненої пластичної деформації; 3) аналізі впливу активних хімічних елементів робочого середовища і домішкових атомів вихідних металів на електронну структуру і характер міжатомних зв'язків в приграничних областях зерен і їх фрагментів, що дозволить зрозуміти їх роль у формуванні фізико-механічних властивостей матеріалу при механічній обробці в МОР з активними хімічними елементами. Вивчення цих питань присвячена дана робота.

Припускається, що експериментальні і теоретичні дослідження в цій галузі дадуть можливість глибше зрозуміти механізм впливу активних хімічних елементів робочого середовища і домішкових атомів вихідних металів на процес пластичної деформації і фізико-механічні властивості матеріалів при механічній обробці в МОР з активними протизадирними і антизносними органічними присадками, що має велике значення як для розвитку наших знань у галузі фундаментальної та прикладної фізики, так і для науково-обґрунтованого вибору хімічних складових мастильно-охолоджуючих рідин при заданих умовах експлуатації.

2. ОБ'ЄКТИ І МЕТОДИКИ ДОСЛІДЖЕНЬ

Об'єктом для досліджень було вибрано залізо, що містить в якості

домішок 0,120% мас. Карбону, 0,022% мас. Мангану, 0,027% мас. Силіцію, 0,005% мас. Нітрогену, 0,008% мас. Фосфору і 0,009% мас. Сульфуру. Кількість Карбону в залізі аналізувалася методом спалювання в потоці кисню, кількість інших домішок — на рентгєнівському флуоресцентному квантометрі.

Пластична деформація проводилася на лабораторному прокатному стані DUO-160/200 ('FREEMING'), при ступінчастому зменшенні зазору між валками. Сумарне відносне обтискання зразків дорівнювало 75%. Швидкість прокатки — 0,25 м/с. Шорсткість валків $R_a = 0,72$ мкм.

Прокатка проводилася у воді і водних розчинах концентратів МОР «Аквол-15П», «Сінтал-2» і модельного концентрату МОР з фосфоровмісною активної присадкою.

У концентраті МОР «Аквол-15П» в якості протизадирної та протизношувальної присадки використовується дітіо-біс-н-бутилксантогенат по ТУ 38101815-80 з вмістом Сульфуру 40%. Кількість присадки в концентраті — 10%. Роль емульгаторів виконують солі карбонових кислот і алкілсульфоокислот, а також нейногенні поверхнево-активні речовини (ПАР) — оксиетильовані жирні спирти.

У концентраті МОР «Сінтал-2» в якості протизадирної та протизношувальної присадки використовується хлорпарафін ХП-470 по ТУ 601568-76 з вмістом Хлору 50%. Кількість присадки в концентраті — 25%. В якості емульгаторів використовуються солі і ефіри карбонових кислот.

У концентраті модельної МОР в якості протизадирної та протизношувальної присадки використовується триетаноламінова сіль фосфорної кислоти. Кількість присадки в концентраті — 10%. Роль емульгаторів виконують солі і ефіри карбонових кислот.

Механічні випробування прокатаного заліза на розтягнення проводилися на розривній машині з механічним приводом типу УММ-5. Машина була обладнана спеціальною приставкою, що дозволяє здійснювати дослідження в інтервалі температур від -196°C до $+20^{\circ}\text{C}$. Для випробувань вирізалися паралельно напрямку прокатки стандартні пропорційні зразки прямокутного перетину з робочою довжиною 30 мм, шириною — 5 мм і товщиною — 1,5 мм (Держстандарт 1497-73).

Морфологія поверхонь руйнування зразків після випробування на розривній машині досліджувалася на скануючому електронному мікроскопі JSM-6490LV компанії JEOL Ltd. Аналіз проводився за прискорюючої напруги 20 кВ і струмі пучка 7 нА. Для дослідження структури поверхонь руйнування реєструвалися зображення в режимі вторинних електронів.

Параметри шорсткості поверхні прокатки R_a (середнє арифметичне відхилення профілю) і R_z (висота нерівностей профілю по 10 то-

чкам) вимірювалися на профілометрі Surftest SJ-30 ('Mitutoyo Corp.').

Рентгенографічні дослідження фазового складу, макро- і мікро-напруг прокатоного в різних середовищах заліза були проведені на рентгенівському приладі ДРОН-3 в CrK_{α_1} -, FeK_{α_1} - та CoK_{α_1} -випромінюваннях (глибина проникнення рентгенівських променів до 8, 12 і 20 мкм відповідно). Методика вимірювань описана в роботах [11, 12].

Металографічні дослідження торцевих шліфів прокатоного заліза проводилися на оптичному мікроскопі Neophot-30 (Carl Zeiss) і скануючому електронному мікроскопі JSM-6490LV компанії JEOL Ltd. Для захисту поверхневих шарів від можливих ушкоджень при приготуванні торцевих шліфів на поверхні прокатки попередньо електролітично осаджувався шар ніклю товщиною близько 300 мкм.

Твердість прокатоного заліза вимірювалася на торцевих шліфах на мікротвердомірі ПМТ-3 відповідно до Держстандарту 2999-75. Використовувався алмазний наконечник Віккерса. Навантаження на індентор дорівнювало 0,5 Н.

Наявність в залізі домішкових елементів аналізувалася за допомогою оже-електронної спектроскопії. Дослідження проводилися на приладі LAS-2000 ('RIBER'). Для визначення вмісту хімічних елементів на границях зерен і їх фрагментів безпосередньо в приладі здійснювалося крихке руйнування зразків при температурі -196°C і вакуумі $1,3 \cdot 10^{-8}$ Па. Поверхні руйнування були розташовані перпендикулярно поверхням прокатки. Велика в'язкість заліза не дозволяла досягти чисто інтеркристалітного руйнування матеріалу, тому при оже-аналізі поверхонь зламу спеціально вибиралися ділянки, що відповідають границям зерен і їх фрагментів. Час реєстрації спектрів оже-електронів був вибраний таким чином, щоб виключити можливість впливу на них адсорбції домішок із залишкових газів на поверхню, що аналізується, або їх дифузії з об'єму тіла.

Дослідження мікроструктури і фазового складу прокатоного заліза методом трансмісійної електронної мікроскопії проводилось на електронному мікроскопі JEM-200CX (JEOL Ltd.) за прискорювальної напруги у 200 кВ. Тонкі фольги готувалися таким чином, щоб прозора для електронного пучка зона була розташована на різній глибині від поверхні прокатки.

Для розуміння фізичного механізму багатокомпонентної внутрішньої адсорбції, яка розвивається в умовах прокатки при насиченні поверхневих шарів активними хімічними елементами робочого середовища, досліджувалося індивідуальне найближче атомне оточення атомів домішок на границях зерен і їх фрагментів. Із цією метою проводився аналіз протяжної тонкої структури спектрів

втрати енергії розсіяних електронів [13, 14]. Протяжну тонку структуру спектрів втрати енергії електронів від сегрегацій на границях структурних фрагментів реєстрували на приладі ESCALAB-MK-II, фірми VG. Досліджувалися ділянки границь зерен і їх фрагментів на зразках, що були крихко зруйновані в камері приладу при температурі -196°C і вакуумі 10^{-9} Па. Гармонічний аналіз амплітудних модуляцій в електронних спектрах дозволив ідентифікувати найближче оточення атомів в сегрегації і отримати інформацію про міжатомні відстані з точністю до $0,2 \text{ \AA}$.

Для аналізу впливу домішкових елементів на електронну структуру і характер міжатомних зв'язків в приграничних областях зерен і їх фрагментів за допомогою програмного комплексу «WIEN2k» були проведені зонні розрахунки в LAPW-наближенні [15] з використанням повного потенціалу і градієнтної апроксимації електронної густини (GGA—generalized gradient approximation) в формі [16]. Для розрахунку повної і парціальних густин електронних станів використовувався спин-поляризований варіант LAPW-методу [17]. В якості необхідних для розрахунків вихідних структурних параметрів були використані дані просвічувальної електронної мікроскопії про фазовий склад металів і спектроскопії високої роздільної здатності енергетичних втрат розсіяних електронів про найближче оточення атомів в сегрегації.

Радіуси MT (muffin-tin)-сфер вибиралися з міркування мінімізації розмірів міжсферної області. При розрахунках густини станів використовувалося 100 точок в незвідній частині першої зони Бріллюена. Добуток радіусу MT-сфери мінімального об'єму (R_{mt}) і максимального значення хвильового вектору плоских хвиль (K_{max}) було обрано рівним семи. Максимальне значення квантового числа $l = 10$, для парціальних хвиль всередині сфер, і $l = 4$, в обчисленнях non-muffin-tin матричних елементів.

3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ РЕЗУЛЬТАТИ І ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

3.1. Вплив МОР з антизносними і протизадирними органічними присадками, що містять активні атоми Фосфору, Сульфуру і Хлору, на механічні властивості заліза після прокатки

Прокатані метали і стопи, що використовуються в якості конструкційних матеріалів, повинні володіти певними механічними властивостями — міцністю, пружністю, пластичністю, твердістю. Раніше зазначалося, що прокатка на багатовалкових станах більшості сталей (наприклад, плаковані сталі, корозійностійкі і спеціальні вуглецеві сталі) неможлива без використання водних емульсій концентратів МОР зі спеціальними присадками. Тому дослідження впли-

ву протизадирних і антизносних органічних присадок, що містять в молекулі активні атоми Фосфору, Сульфору і Хлору, на механічні властивості смуг прокатаного заліза має як науковий, так і практичний інтерес. Дослідженню даної задачі була присвячена робота [18], де було показано, що механічні властивості заліза після прокатки істотно залежать від вибору МОР і їх присадок.

Про залежність деформації заліза при прокатці від вибору використаних в роботі технологічних середовищ свідчать дані табл. 1. Видно, що введення в воду концентратів МОР по різному знижує зусилля прокатки смуг заліза.

Результати механічних випробувань на розтягнення [18] смуг заліза, що були прокатані в різних середовищах, представлені на рис. 1. Для експериментального визначення рівня крихкої міцності проводили випробування зразків на розтягнення при змінній температурі, яка поступово знижувалась в інтервалі від $+20^{\circ}\text{C}$ до -196°C . При цьому визначали мінімальну напругу крихкого руйнування (напругу мікросколу R_{MC}), яка в температурній області в'язко-крихкого переходу приблизно дорівнює границі текучості ($\sigma_{0,2}$) і часовому опору руйнуванню (границі міцності σ_b) (прямий спосіб) (рис. 1) [19]. У тих випадках, коли не вдавалося досягти температури в'язко-крихкого руйнування, рівень крихкої міцності визначали екстраполяційним методом [19].

Результати механічних випробувань заліза після прокатки (рис. 1) свідчать про те, що для всіх технологічних середовищ, за

ТАБЛИЦЯ 1. Зусилля прокатки смуг заліза при першому проході з обтисненням 17% і рівень крихкої міцності (напруга мікросколу R_{MC}) прокатаного заліза для різних технологічних середовищ.

TABLE 1. The rolling force of iron strips in the first pass with a compression of 17% and the level of brittle strength (micro-cleavage tension R_{MC}) of rolled iron for different technological environments.

Технологічне середовище	Зусилля прокатки, кН	Напруга мікросколу R_{MC} , МПа
Вода	130,1	1235
Водний розчин модельного концентрату МОР з присадкою, що містить Фосфор	102,5	1000
Водний розчин концентрату МОР «Аквол-15П» з присадкою, що містить Сульфур	82,5	990
Водний розчин концентрату МОР «Сінтал-2» з присадкою, що містить Хлор	95,0	1200

винятком водного розчину концентрату МОР «Сінтал-2» з хлоровмісною присадкою, при послідовному зниженні температури випробування вдалося зафіксувати температуру в'язко-крихкого переходу і, відповідно, прямим способом визначити опір крихкому руйнуванню металу. Так, опір мікросколу R_{MC} заліза, прокатаного у воді, становить 1235 МПа.

Для заліза, прокатаного у водних розчинах концентрату МОР «Аквол-15П» з сірковмісною присадкою і концентрату модельної МОР з фосфоровмісною присадкою, рівень крихкої міцності зниз-

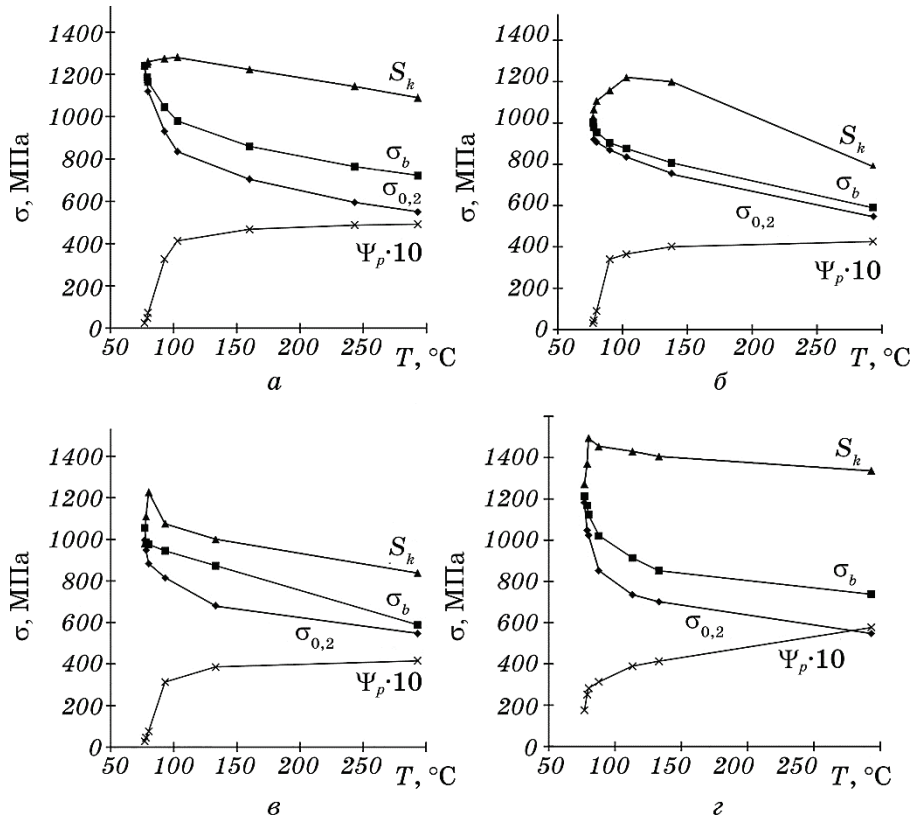


Рис. 1. Температурні залежності опору руйнуванню (S_k), границі міцності (σ_b), границі текучості ($\sigma_{0,2}$) і відносного залишкового звуження (Ψ_p , %) площі поперечного перерізу залізного зразка після прокатки у воді (а) і водних розчинах концентратів МОР з антизносами і протизадирними присадками, що містять активні атоми Фосфору (б), Сульфуру (в) і Хлору (г).

Fig. 1. Temperature dependences of fracture resistance (S_k), tensile strength (σ_b), yield point ($\sigma_{0,2}$) and relative residual narrowing (Ψ_p , %) of transverse section area of iron samples after rolling in water (a) and aqueous solutions of concentrates of cutting lubricants with antiwear and anti-scuffing additives containing active atoms of phosphorus (б), sulphur (в) and chlorine (г).

вся до 990 і 1000 МПа відповідно. Температура в'язко-крихкого переходу ($T_{\text{в-к}}$) заліза, прокатаного у водному розчині концентрату МОР «Сінтал-2», знаходиться нижче температури рідкого азоту (-196°C). Розраховане екстраполяційним методом значення R_{MC} для даного випадку становить 1200 МПа.

В роботі [20] показано, що зерногранична сегрегація атомів Фосфору, Сульфуру і Хлору знижує поверхневу енергію границь зерен, причому цей ефект максимальний для Хлору. Відомо [19], що рівень крихкої міцності матеріалу, відповідний опору мікросколу R_{MC} , прогнозується для заліза на основі енергетичного критерію Гріффітса $\sigma_{\text{Гр}} \approx R_{\text{MC}} \approx \sqrt{4\gamma E / \pi c}$, де γ — питома поверхнева енергія кристалу, E — модуль Юнга, c — розмір субмікротріщини біля границі. Можна припустити, що розвинена пластична деформація прокатаного в МОР заліза призводить, так само як і у випадку тертя ковзання сталей [10], до насичення границь зерен, розташованих недалеко від поверхні прокатки, активними хімічними елементами робочого середовища. В цьому випадку слід очікувати зниження рівня крихкої міцності виробів, прокатаних в МОР з органічними присадками, що містять в молекулі активні атоми Фосфору, Сульфуру і Хлору. Причому максимальне зниження R_{MC} має спостерігатися при використанні МОР з хлоровмісними активними присадками. Дійсно, як випливає з експерименту, це має місце при використанні в якості технологічного середовища водних розчинів концентрату МОР «Аквол-15П» з сірковмісною присадкою і концентрату модельної МОР з фосфоровмісною присадкою. Однак, під час прокатки заліза в хлоровмісний МОР «Сінтал-2» рівень крихкої міцності R_{MC} знизився незначно.

Не менш цікавим є вплив вибору технологічного середовища на характеристики руйнування, міцності і пластичності заліза після прокатки. З рисунку 1 видно, що використання при прокатці замість води водних розчинів концентрату МОР «Аквол-15П» з сірковмісною присадкою і концентрату модельної МОР з фосфоровмісною присадкою знижує при $+20^{\circ}\text{C}$ опір руйнуванню (S_k), границю міцності (σ_b) і відносне залишкове звуження (ψ_p , %) площі поперечного перерізу залізного зразка після прокатки.

У той же час, використання замість води водного розчину концентрату МОР «Сінтал-2» з хлоровмісною присадкою призводить до збільшення опору руйнуванню (S_k) і відносного залишкового звуження (ψ_p , %) площі поперечного перерізу зразка прокатаного заліза. При цьому температура в'язко-крихкого переходу зміщується в область більш низьких значень. Відносне залишкове звуження площі поперечного перерізу (ψ_p , %) залізного зразка становить при -196°C 17%. Границя міцності (σ_b) прокатаного заліза в цьому випадку змінюється незначно.

Введення в воду концентратів МОР слабо впливає на границю те-

кучості ($\sigma_{0,2}$) прокатаного заліза.

Описані вище результати механічних випробувань підтверджують мікрофрактограми поверхонь руйнування смуг заліза, що були прокатані в різних середовищах.

З рисунку 2 видно, що характер руйнування зразків заліза, прокатаних у воді, при -196°C — крихкий, а при $+20^{\circ}\text{C}$ — в'язкий. При введенні в воду концентратів МОР характер руйнування матеріалу в об'ємі зразків залишається таким же. Однак на глибині до 80 мкм від поверхні прокатки характер руйнування матеріалу змінюється. Введення в воду концентратів МОР з фосфоро- і сірковмісними («Аквол-15П») присадками призводить до появи при $+20^{\circ}\text{C}$ ділянок з крихким характером руйнування. Застосування водного розчину концентрату МОР «Сінтал-2» з хлоровмісною присадкою викликає появу зон в'язкого (ямкового) руйнування навіть при -196°C .

Таким чином, з наведених результатів видно, що використання при прокатці замість води водних емульсій МОР з активними протизадирними і антизносними органічними присадками не тільки знижує зусилля прокатки, але так само може істотно впливати на фізико-механічні властивості готової продукції. Причому в одних випадках МОР можуть окрихчувати приповерхневі шари прокатаного металу, а в інших — призводити до підвищення їх пластичності.

Результати механічних випробувань заліза після прокатки можуть залежати від багатьох факторів. У роботах [21–23] було показано, що стан і склад приповерхневого шару відіграють принципово важливу роль в процесі розвитку пластичної деформації металів і визначають їх механічні властивості. Оцінці впливу мікрорельєфу поверхонь деталей, а також прокатаного і штампованого листа, на механічні та експлуатаційні властивості виробів присвячені роботи [24, 25]. На результати механічних випробувань смуг заліза на розтягнення можуть впливати напружений стан [26–28], фазовий склад і структура металу [26–29], розмір зерен і їх фрагментів [30], що сформувалися в об'ємі металу під час прокатки.

Мабуть для розуміння механізму різного впливу технологічних середовищ на фізико-механічні властивості прокатаного металу необхідно урахувати всі перераховані вище фактори.

3.2. Вплив МОР з органічними антизносними і протизадирними присадками, що містять активні атоми Фосфору, Сульфуру і Хлору, на мікрорельєф поверхні, напружений стан, фазовий склад і мікроструктуру заліза після прокатки

Відомо [1–5, 24, 25], що МОР істотно впливають на чистоту і шорсткість поверхні прокату, що може відбитися на фізико-механічних властивостях виробів.

Мікронерівності поверхні прокатки можуть ставати концентраторами напруги і впливати на процес зародження і втрати стійкості зародкових тріщин. Тому в роботі для різних технологічних середовищ за допомогою профілометра аналізувалися величини середньо-

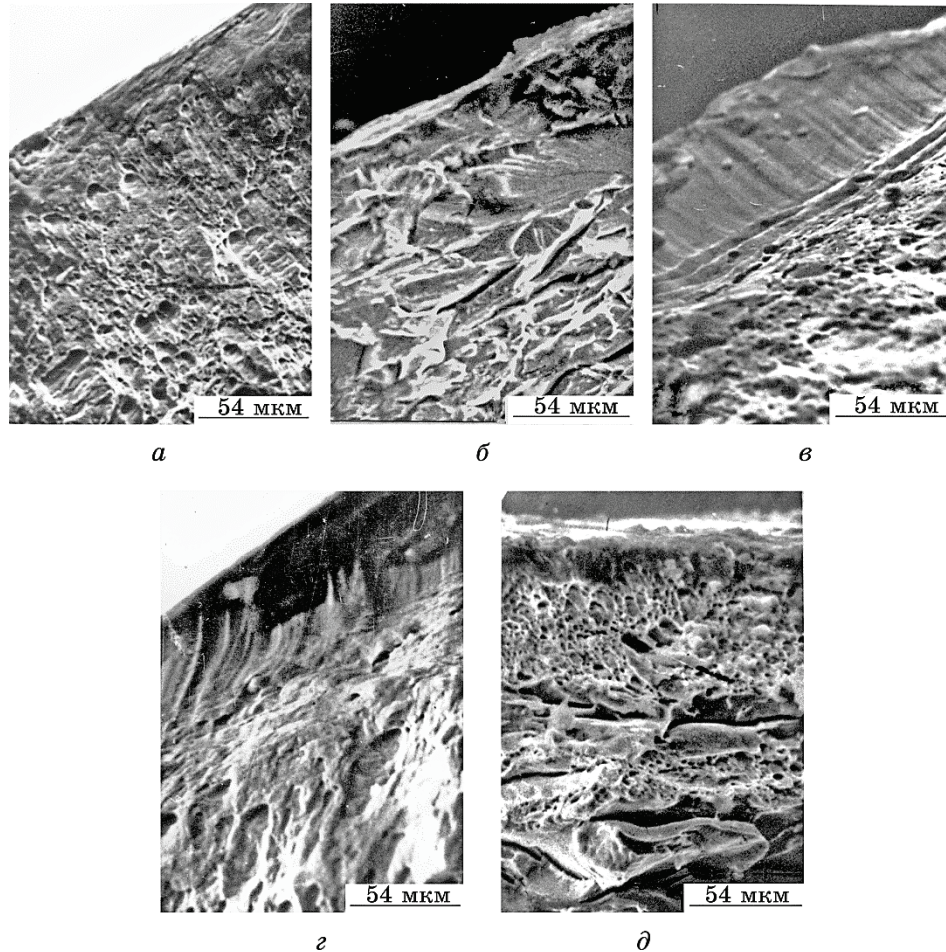


Рис. 2. Мікрофрактограми поверхонь руйнування заліза, прокатаного у воді (*а, б*) і водних розчинах концентратів МОР з протизадирними і антизносними органічними присадками, що містять в молекулі активні атоми Фосфору (*в*), Сульфору (*г*) і Хлору (*д*). Механічні випробування смуг заліза на розтягнення проходили при $+20^{\circ}\text{C}$ (*а, в, г*) та -196°C (*б, д*).

Fig. 2. Microfractograms of fracture surfaces of iron rolled in water (*a, б*) and aqueous solutions of concentrates of cutting lubricants with antiwear and anti-scuffing additives containing active atoms of phosphorus (*в*), sulphur (*г*) and chlorine (*д*). Mechanical tensile tests of iron strips were carried out at $+20^{\circ}\text{C}$ (*a, в, г*) and -196°C (*б, д*).

го арифметичного відхилення (R_a) і висоти нерівностей профілю по 10 точкам (R_z). Довжина базової лінії l , що використовувалася для виділення нерівностей, дорівнювала 2,5 мм. Результати вимірювань представлені в табл. 2.

З наведених на рисунку 1 та в таблицях 1 і 2 даних видно, що відсутня кореляція між впливом технологічного середовища на мікрорельєф поверхонь прокатки і характеристиками руйнування, міцності і пластичності прокатаного в різних середовищах заліза. З даних табл. 2 слідує, що максимальний опір зразків руйнуванню буде спостерігатися після прокатки заліза у водному розчині модельного концентрату МОР з фосфоровмісною присадкою, а мінімальний - після прокатки у чистій воді. Однак, це суперечить результатам механічних випробувань.

На процес зародження і втрати стійкості зародкових тріщин в вершині концентратора можуть впливати поля напружень, що залишилися в зразку після прокатки. А це вплине на рівень зовнішніх напруг, необхідний для втрати рівноваги і переходу в катастрофічне поширення субмікротріщини. Тому в роботі досліджувалися макронапруження (I роду) в об'ємі смуг заліза після прокатки. Значення цих величин для різних технологічних середовищ наведені в табл. 2. Стискаючі макронапруження сприяють підвищенню опору матеріалу руйнуванню. В такому випадку можна очікувати більшого опору руйнуванню у залізі після прокатки у водних розчинах

ТАБЛИЦЯ 2. Середнє арифметичне відхилення профілю (R_a), висота нерівностей профілю по 10 точкам (R_z) робочої поверхні і напруги першого роду (σ) в об'ємі смуг заліза після прокатки в різних технологічних середовищах.

TABLE 2. Arithmetic mean deviation of the profile (R_a), the height of the profile irregularities at 10 points (R_z) of the working surface and tensions of the first kind (σ) in the volume of iron strips after rolling in different technological environments.

Технологічне середовище	R_a , мкм	R_z , мкм	σ , МПа
Вода	0,86	4,6	-3,45
Водний розчин модельного концентрату МОР з присадкою, що містить Фосфор	0,77	3,9	-18,60
Водний розчин концентрату МОР «Аквол-15П» з присадкою, що містить Сульфур	0,82	4,3	-8,55
Водний розчин концентрату МОР «Сінтал-2» з присадкою, що містить Хлор	0,81	4,2	-6,69

МОР з присадками, що містять активні Фосфор і Сульфур, в порівнянні з залізом, що було прокатане у воді і водному розчині MOR з хлоровмісною присадкою. Однак, це суперечить результатам механічних випробувань (рис. 1 і табл. 1), наведеним вище. Тому різний вплив технологічних середовищ на напружений стан металу після прокатки в умовах даної роботи не може зумовити тенденцію їх впливу на характеристики руйнування, міцності і пластичності.

Результати механічних випробувань можуть істотно залежати від фазового складу зразків. Тому після прокатки заліза в різних середовищах проводився рентгеноструктурний фазовий аналіз зразків. У всіх випадках на рентгенограмах від поверхні прокатки, отриманих в CrK_{α_1} (глибина проникнення рентгенівських променів до 8 мкм) і FeK_{α_1} (глибина проникнення рентгенівських променів до 12 мкм) випромінюваннях, присутні тільки дифракційні лінії $\alpha\text{-Fe}$. На рентгенограмах, отриманих в CoK_{α_1} -випромінюванні (глибина проникнення рентгенівських променів до 20 мкм), крім дифракційних ліній $\alpha\text{-Fe}$, з'являються також лінії, що відповідають карбиду типу Fe_3C (рис. 3). Це свідчить про те, що інтенсивна пластична деформація металу при прокатці призводить до розчинення дрібнодисперсної фази карбиду в приповерхневому шарі глибиною до 12 мкм. Разом з тим, так як в умовах даної роботи фазовий склад зразків у всіх випадках був однаковим, він не може служити причиною різного впливу технологічних середовищ на характеристики руйнування, міцності і пластичності заліза після прокатки.

Одним з факторів, які здатні вплинути на характеристики руй-

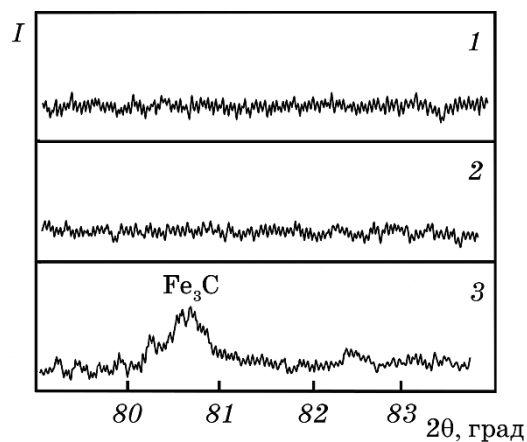


Рис. 3. Рентгенограми від поверхні прокатки армко-заліза, відзняті в CrK_{α_1} - (1), FeK_{α_1} - (2) і CoK_{α_1} -випромінюваннях (3).

Fig. 3. X-ray diffraction patterns from the rolling surface of Armco iron, taken in CrK_{α_1} - (1), FeK_{α_1} - (2), and CoK_{α_1} -radiation (3).

нування, міцності і пластичності металу, є його структура, і зокрема, розмір зерен і їх фрагментів [26–30]. Тому після прокатки заліза в різних технологічних середовищах проводився металографічний аналіз його торцевих шліфів на оптичному мікроскопі. В усіх випадках після деформації металу його зерна набувають витягнутої в напрямку прокатки форми. Подрібнення вихідних зерен відбувається переважно в областях, прилеглих до їх границь. Цей ефект посилюється при переході від центру зразків до поверхонь прокатки. В умовах даної роботи вибір технологічного середовища практично не впливав на розмір і форму зерен після прокатки. Тому з метою економії обсягу статті на рис. 4 наведена тільки фотографія структури заліза після прокатки у воді.

Більш детально мікроструктура і фазовий склад прокатоного в різних середовищах заліза досліджувалися методом трансмісійної електронної мікроскопії. Незалежно від вибору технологічного середовища зразки після прокатки мають фрагментовану структуру з ґратницею ОЦК-заліза і ультрадисперсними виділеннями карбідів типу Fe_3C (рис. 5). Границі зерен мають досить досконалу будову незалежно від відстані до поверхні. На відміну від них, границі фрагментів утворені просторово протяжними розгалуженими дислокаційними ансамблями. Дислокаційні ансамблі, як правило, зароджуються на границях зерен і в місцях скупчення дрібнодисперсної фази карбиду. В ході пластичної деформації вони поширюються в об'ємі зерен, утворюючи просторово разорієнтовані фрагменти. Під час переходу від центральної частини зразків до поверхонь прокатки спостерігається зростання ступеня фрагментації структури зі збільшенням ширини границь і ступеня просторової разорієнтації фрагментів. Особливо сильно це спостерігається в областях, прилеглих до границь зерен. Об'ємна частка структурно дезорганізованих приграничних об-

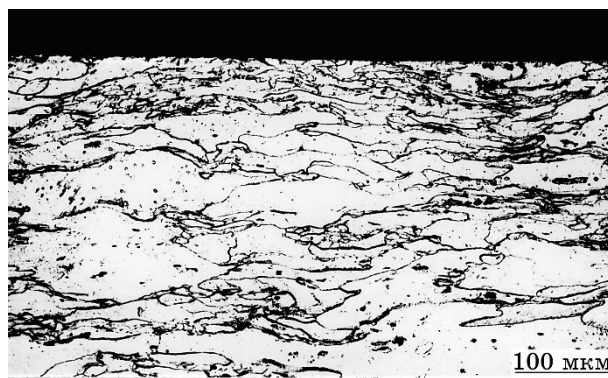


Рис. 4. Структура заліза після прокатки у воді. Торцевий шліф.

Fig. 4. Iron structure after rolling in water. Cross section.

ластей фрагментів в цих місцях може досягати 60%. Зі збільшенням ступеня фрагментації структури на електронограмах зникають рефлексів відповідні дрібнодисперсній карбідній фазі, що свідчить про її розчинення в ході розвиненої пластичної деформації. Цей результат підтверджує наведені вище дані рентгеноструктурного фазового аналізу про повне розчинення дрібнодисперсної фази карбиду в об'ємі деформованого металу на глибині до 12 мкм від поверхні прокатки.

Порівняльний аналіз мікроструктури зразків, прокатаних у воді і водних розчинах концентратів МОР, свідчить про незначне збіль-

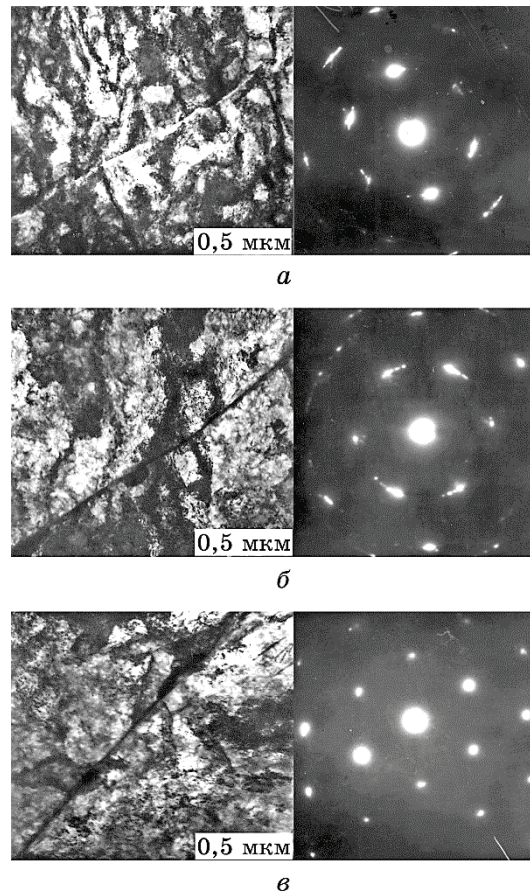


Рис. 5. Мікроструктура і мікродифрактограми прокатаного у воді заліза на ділянках, розташованих на глибині 10 мкм (а), 150 мкм (б) і 400 мкм (в) від поверхні прокатки.

Fig. 5. The microstructure and microdiffraction patterns of rolled iron in water. Sites are located at a depth of 10 microns (a), 150 microns (б) and 400 microns (в) by the rolling surface.

шення ступеня фрагментації поверхневих шарів металу при використанні водного розчину концентрату МОР «Сінтал-2» з хлоровмісною присадкою. Однак, така незначна відмінність мікроструктури поверхневих шарів металу тільки для однієї з МОР не може стати причиною описаної вище тенденції різного впливу технологічних середовищ на характеристики руйнування, міцності і пластичності металу після прокатки. На ділянках глибиною до 150 мкм від поверхні прокатки на електронограмах з'являються рефлекси відповідні оксидній фазі Fe_2O_3 . Кількість дрібнодисперсних оксидів мала і не залежить від вибору робочого середовища.

Таким чином, з наведених даних випливає, що різний вплив технологічних середовищ на характеристики руйнування, міцності і пластичності заліза після прокатки в умовах даної роботи не може бути обумовлений залежністю мікрорельєфу поверхонь, напруженого стану, фазового складу і структури металу від вибору МОР. Мабуть існує хоча б ще один інший фактор впливу технологічного середовища на фізико-механічні властивості заліза після прокатки.

У роботах [10, 31, 32] показано, що при терті і фрикційному зміцненні сталей відбувається насичення поверхневих шарів металу активними хімічними елементами робочого середовища. Ці елементи знаходяться переважно в просторово протяжних структурно дезорганізованих приграничних областях зерен, не утворюють будь-яких хімічних сполук з атомами вихідних металів і можуть служити причиною різного впливу МОР на фізико-механічні властивості деформованого при терті металу. Тому, для повного розуміння механізму впливу технологічних середовищ на фізико-механічні властивості прокатаного металу необхідно також детально вивчити еволюцію хімічного складу границь зерен і їх фрагментів в процесі розвиненої пластичної деформації за рахунок насичення його поверхневих шарів активними хімічними елементами МОР і перерозподілу домішкових атомів вихідного металу.

3.3. Вплив МОР з органічними антизносними і протизадирними присадками, що містять активні атоми Фосфору, Сульфуру і Хлору, на локальний розподіл домішкових атомів після прокатки і їх індивідуальне найближче атомне оточення

Аналіз локального розподілу в залізі домішкових елементів проводився методом оже-електронної спектроскопії, оскільки за його допомогою можна визначити вміст хімічних елементів в поверхнево-му шарі товщиною 1–3 атомних шарів [33].

Для визначення кількості хімічних елементів на границях зерен і їх фрагментів безпосередньо в камері приладу у вакуумі $1,3 \cdot 10^{-8}$ Па здійснювалося крихке руйнування зразків при температурі -196°C . Спеціально вибиралися фасетки крихкого відколу, що від-

повідують границям зерен і їх фрагментів. Дослідження розподілу домішкових атомів при переході від границь структурних елементів до їх об'єму здійснювалося шляхом поетапного травлення аналізованої поверхні йонним пучком з подальшою реєстрацією спектрів оже-електронів.

Порівнюючи глибину приграничної області, збагаченої домішковими елементами, з мікроструктурою прокатоного заліза можна було визначити приналежність границі до зерна або його фрагментів.

Для всіх зразків хімічний склад границь зерен і їх фрагментів був однаковим і відрізнявся тільки глибиною збагачення границь домішковими атомами. Тому, з метою економії обсягу статті і більшої наочності обмежимося докладним описом складу границь фрагментів.

На рисунку 6 наведені спектри оже-електронів, зняті від границь фрагментів, розташованих на різній глибині від поверхні смуг заліза, після прокатки у воді і водних розчинах концентратів МОР. З рисунка видно, що при переході від центральної частини зразків до поверхонь прокатки на границях фрагментів збільшується кількість атомів Карбону і Оксигену. Вони проникають в метал з робочого середовища внаслідок термомеханічної деструкції молекул води і хімічних складових МОР на ділянках контакту взаємодіючих поверхонь.

Кількість атомів Оксигену на границях фрагментів практично не залежить від вибору робочого середовища. У той же час, введення в воду концентратів МОР призводить до істотного насичення границь атомами Карбону. Це пов'язано з тим, що при використанні чистої води границі фрагментів збагачуються атомами вуглецю тільки за рахунок розчинення під час пластичної деформації дрібнодисперсної фази карбідів. Атоми Карбону розчинених карбідів виносяться на границі дислокаційними скупченнями (дисклінаціями), що рухаються уздовж зерна. Підтвердженням цьому є зміна в спектрах (рис. 6) форми піку оже-електронів Карбону. Видно, що атоми Карбону на границях фрагментів, розташованих далеко від поверхні, знаходяться переважно в карбідній фазі, а на глибині до 250 мкм від поверхні прокатки переходять в твердий розчин. У разі введення в воду концентратів МОР границі фрагментів збагачуються Карбоном не тільки за рахунок розчинення карбідів, але також головним чином за рахунок проникнення атомів Карбону з робочого середовища.

З рисунку 6 також видно, що введення в воду концентратів МОР з органічними присадками, що містять в молекулі активні Фосфор, Сульфур і Хлор, призводить до насичення границь фрагментів цими атомами. Глибина їх проникнення в об'єм металу змінюється уздовж поверхні прокатки від 160 до 300 мкм.

Аналіз просторового розподілу домішкових атомів в об'ємі зерен і їх фрагментів проводився шляхом пошарового стравлювання їх

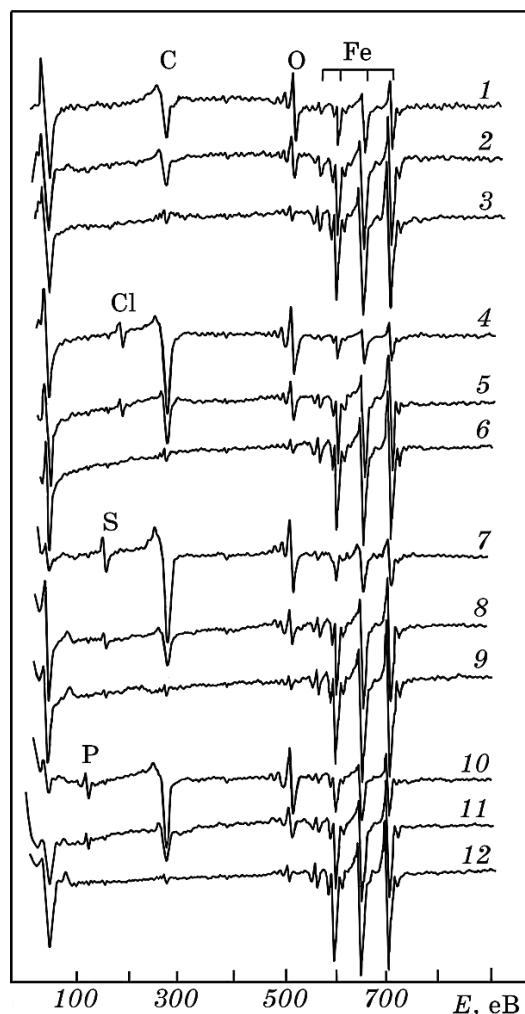


Рис. 6. Спектри оже-електронів від границь фрагментів зерен заліза, прокатаного у воді (1–3) і водних розчинах концентратів МОР «Сінтал-2» (4–6), «Аквол-15П» (7–9) і модельного концентрату МОР з фосфоровмісною активною присадкою (10–12). Аналізовані ділянки знаходилися на відстані 20 (1, 4, 7, 10), 100 (2, 5, 8, 11) и 300 (3, 6, 9, 12) мкм від поверхні прокатки.

Fig. 6. The spectra of Auger electrons from the boundaries of the fragments of the iron grains. Iron was rolled into water (1–3), lubricating fluid 'Sintal-2' (4–6), lubricating fluid 'Akvol-15P' (7–9), model lubricating fluid with active additive containing phosphorus (10–12). Analyses sites were at a distance of 20 (1, 4, 7, 10), 100 (2, 5, 8, 11) and 300 (3, 6, 9, 12) microns by the rolling surface.

границь йонним пучком з подальшим записом спектрів оже-електронів. Це робилося доти поки аналізована поверхня не заглиблювалася в об'єм зерна або фрагмента на стільки, що концентрація домішкових елементів переставала змінюватися при черговому пошаровому травленні. Границі зерен і їх фрагментів відрізнялися глибиною приграничної зони, збагаченої домішковими атомами. На границях зерен атоми домішок знаходилися на глибині декількох атомних шарів. У фрагментів пригранична зона, збагачена домішковими елементами, мала просторово протяжний характер. Характер просторового розподілу домішкових атомів в об'ємі зерен і їх фрагментів для всіх робочих середовищ був однаковим. Тому з метою економії обсягу статті і більшої наочності на рис. 7 наведені тільки спектри оже-електронів, зняті при пошаровому аналізі фрагментів заліза, прокатаного у водному розчині концентрату МОР «Сінтал-2» з хлоровмісною активною присадкою.

У структурних фрагментів, розташованих поблизу від поверхні прокатки, кількість атомів Карбону, Оксигену, Фосфору, Сульфуру і Хлору істотно зменшується при переході від їх границь до об'єму. Ширина приграничної зони, збагаченої цими елементами, порівняна з шириною дислокаційних скупчень, що утворюють границі фрагментів, які можна спостерігати за допомогою трансмісійної електронної мікроскопії (рис. 5). Тому можна зробити висновок про те, що домішкові атоми переважно знаходяться в утворених скупченнях дислокацій приграничних областях зерен і їх фрагментів. Аналіз форми піку оже-електронів Карбону свідчить про те, що в приграничних областях фрагментів атоми Карбону знаходяться переважно в твердому розчині, в той час як в їх об'ємі Карбон знаходиться в карбідній фазі.

У структурних фрагментів, що знаходяться далеко від поверхні прокатки, атоми Оксигену, Фосфору, Сульфуру і Хлору відсутні, а кількість атомів Карбону на границях і в об'ємі відрізняється не так істотно. Карбон на границях фрагментів і в їх об'ємі знаходиться переважно в карбідній фазі. Час реєстрації спектрів оже-електронів був вибраний так, щоб мінімізувати можливість впливу на них адсорбції домішок із залишкових газів на аналізовану поверхню або їх дифузії з об'єму тіла. Проте невелика кількість атомів кисню все ж була адсорбована на аналізованих поверхнях в наслідок чого на спектрах оже-електронів від структурних фрагментів, розташованих на глибині від поверхні прокатки, спостерігалися невеликі піки оже-електронів Оксигену.

Раніше зазначалося, що при прокатці заліза ступінь фрагментації його структури збільшується при переході від центру зразків до робочих поверхонь (рис. 5), тому на підставі наведених вище експериментальних даних можна зробити висновок про те, що зі збільшенням ступеня фрагментації структури змінюється також склад

границь зерен і їх фрагментів.

Утворені скупченнями дислокацій приграничні області фрагментів насичуються активними хімічними елементами робочого середовища — Карбоном, Оксигеном, Фосфором, Сульфуром і Хлором, а також атомами Карбону з розчиненої в ході пластичної деформації дрібнодисперсної фази карбіду. Атоми Карбону, Фосфору, Сульфору і Хлору в умовах даної роботи не утворюють в приграничних областях зерен і їх фрагментів будь-яких хімічних сполук з

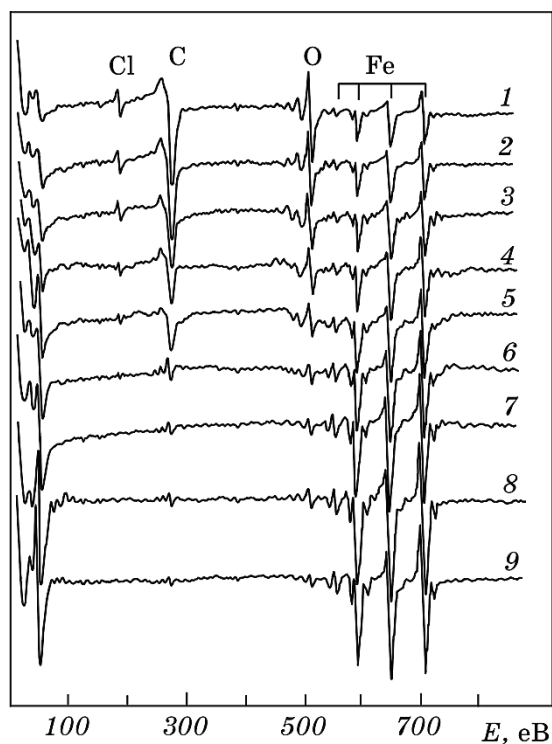


Рис. 7. Спектри оже-електронів від границь фрагментів зерен заліза, прокатаного у водному розчині концентрату МОР «Сінтал-2». Аналізовані ділянки знаходилися на відстані 20 (1–7) і 300 (8, 9) мкм від поверхні прокатки. Запис спектрів проводився без травлення границь фрагментів йонним пучком (1, 8) і з їх пошаровим травленням протягом 2 (2), 5 (3), 10 (4), 15 (5), 20 (6, 9) и 35 (7) хвилин.

Fig. 7. The spectra of Auger electrons from the boundaries of the fragments of the iron grains. Iron was rolled into lubricating fluid 'Sintal-2'. Analyses sites were at a distance of 20 (1–7) and 300 (8, 9) microns by the rolling surface. Recording of the spectra was carried out without ion beam etching of fragments borders (1, 8) and their layer wise etching during 2 (2), 5 (3), 10 (4), 15 (5), 20 (6, 9) and 35 (7) minutes.

атомами вихідного металу.

Для розуміння фізичного механізму багатокомпонентної внутрішньої адсорбції, яка розвивається при поверхневому легуванні в умовах прокатки, досліджувалося індивідуальне найближче атомне оточення атомів домішок. З цією метою в роботі використовувався аналіз протяжної тонкої структури спектрів втрати енергії розсіяних електронів. Цей метод, докладно викладений в роботах [13, 14], дозволяє з високою точністю уявити геометрію ближнього порядку, а в граничному випадку отримати парціальні радіальні функції і визначити міжатомні відстані.

Сpektри знімалися від границь зерен і їх фрагментів, які перебувають на глибині до 70 мкм від поверхні прокатки. Протяжна тонка структура спектрів втрати енергії електронів від сегрегацій на границях фіксувалася в області низьких енергій в діапазоні до 200 eV від лінії пружно розсіяних електронів або поблизу характеристичних оже-ліній. Гармонічний аналіз амплітудних модуляцій, присутніх в електронних спектрах, дозволив ідентифікувати найближче оточення в сегрегаціях і отримати інформацію про міжатомні відстані. В таблиці 3 наведені різні пари атомів, що зустрічаються на границях зерен і їх фрагментів, і відстані між ними. Видно, що в сегрегаціях атоми Фосфору, Сульфору і Хлору заміщують атоми Феруму. Атоми Оксигену утворюють з атомами Феруму дрібнодисперсні оксиди $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. В роботі [34] було показано, що для стандарту $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в першій координаційній сфері атомів Феруму, що складається з атомів Оксигену, реалізуються два набори міжатомних відстаней $R = 1,94 \text{ \AA}$ (3 атоми) і $R = 2,12 \text{ \AA}$ (3 атоми). Тому наведені в таблиці пари атомів Fe–O з відстанями 1,91 Å і 2,14 Å мабуть відповідають оксидній фазі. У випадках прокатки заліза у воді і водних розчинах концентратів МОР з фосфор- і сірковмісними активними присадками атоми Карбону знаходяться в октапорах ОЦК-заліза, яким відповідає відстань між атомами Карбону і Феруму, що дорівнює 1,42 Å. При прокатці заліза у водному розчині концентрату МОР з присадкою, що містить активні атоми Хлору, на глибині до 70 мкм від поверхні прокатки виникають ділянки де в приграничних областях структурних фрагментів атоми Карбону можуть перебувати в двох різних позиціях. Одна з них з відстанню C–Fe, що дорівнює 1,42 Å, відповідає октапорі ОЦК-заліза.

Аналіз наведених у таблиці даних дозволяє припустити, що друга позиція Карбону з відстанню C–Fe, що дорівнює 2,52 Å, відповідає кластеру, який представляє собою октапору, в центрі якої знаходиться Оксиген, а два атома Феруму на вершинах заміщені атомами Карбону (рис. 8).

Для перевірки цього припущення досліджували зразки відпалювали в робочій камері спектрометра при 200°C протягом 1 години у вакуумі $1,3 \cdot 10^{-8}$ Па. Після чого від границь структурних фрагмен-

тів повторно реєстрували спектри оже-електронів. Отримані дані свідчать про те, що при відпалі поверхня границь структурних фрагментів збіднювалась киснем, при цьому зникало оточення атомів Карбону атомами Феруму з відстанню $2,52 \text{ \AA}$.

На рисунку 9 представлені результати реконструкції найближчого атомного оточення, яка була проведена за допомогою Фур'є-перетворення протяжної тонкої структури спектрів втрати енергії електронів для випадків сегрегації на границях структурних фрагментів до і після відпалу зразків. Отримані Фур'є-трансформанти $F(R)$ характеризують найближче оточення атомів Карбону в сегрегації. Для невідпаленого зразка (рис. 9, а) перший максимум на функції $F(R)$ відповідає оточенню Карбону з відстанню до найближчих сусідів близько $1,42 \text{ \AA}$, другий — Карбону з відстанню до найближчого атомного оточення $2,52 \text{ \AA}$.

З рисунку 9, б видно, що відпал зразка призводить до зникнення другого піку, в той час як перший залишається. Мабуть, це пов'язано з тим, що кластери Fe–O–C, які формуються на границях фрагментів при прокатці заліза у водному розчині концентрату

ТАБЛИЦЯ 3. Пари атомів, що зустрічаються на границях зерен і їх фрагментів, і відстані між ними.

TABLE 3. The pairs of atoms encountered on the grain and their fragments boundaries and the distance between them.

№ п/п	Кристалоструктурна позиція атомів домішок	Прокатка у воді і водних розчинах концентратів МОР «Аквол-15П» і модельного концентрату МОР з фосфоровмісною активною присадкою		Прокатка у водному розчині концентрату МОР «Сінтал-2»	
		Пари атомів	Відстань, \AA	Пари атомів	Відстань, \AA
1		Fe–Fe	2,45	Fe–Fe	2,45
2	Атоми С в октапорах ОЦК-заліза	Fe–C	1,42	Fe–C	1,42
3	Атоми домішок в позиції заміщення атомів Fe	Fe–S	2,68	Fe–Cl	2,73
4		Fe–P	2,64		
5	Оксиди $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Fe–O	1,91	Fe–O	1,91
6		Fe–O	2,14	Fe–O	2,14
7	Метастабільні кластери Fe–O–C			Fe–C	2,52
8				Fe–O	2,00
9				C–O	1,45

МОР «Сінтал-2», є метастабільними. При відпалі вони розпадаються, в результаті чого Оксиген йде в атмосферу, а атоми Карбону переходять в октапори.

Таким чином, з наведених даних видно, що інтенсивна пластична деформація заліза в активних середовищах призводить до істотної зміни хімічного складу границь зерен і їх фрагментів. Було встановлено, що прокатка заліза у воді і водних розчинах концентратів МОР призводить до насичення поверхневих шарів металу глибиною до 300 мкм активними хімічними елементами робочого середовища. Атоми С, О, Р, S і Cl, які дифундують в об'єм металу з робочого середовища, переважно знаходяться в просторово-

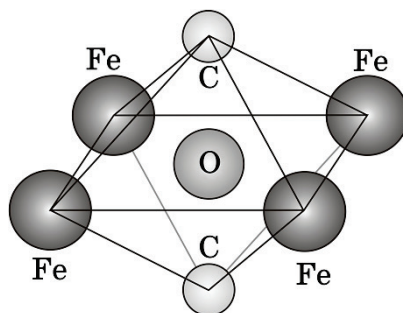


Рис. 8. Метастабільний кластер Fe–O–C.

Fig. 8. The metastable Fe–O–C cluster.

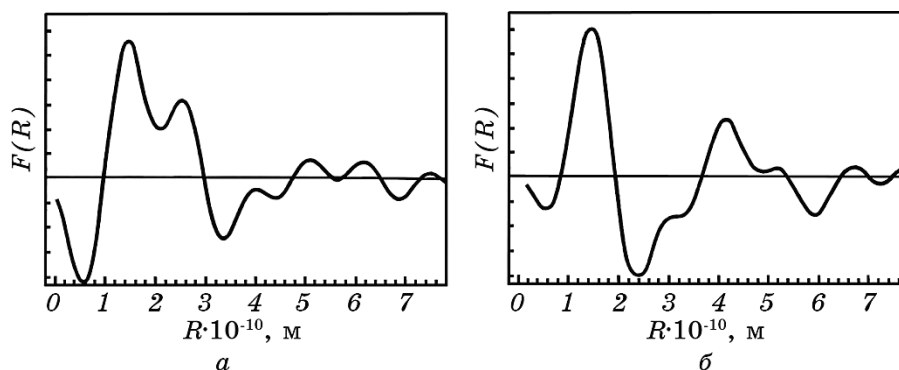


Рис. 9. Фур'є-трансформанти спектрів втрати енергії розсіяних електронів поблизу краю поглинання Карбону, зняті від границь фрагментів зерен заліза до (а) і після (б) відпалу.

Fig. 9. The Fourier transforms of the spectra of the scattered electron energy loss near the absorption edge of carbon. Spectra were recorded from the boundaries of structural fragments the iron grains before (a) and after (b) annealing.

протяжних структурно дезорганізованих приграничних областях фрагментів і на поверхні границь зерен. На границі зерен і фрагментів також виносяться потоком дислокаційних скупчень атоми Карбону розчинених в ході пластичної деформації дрібнодисперсних карбідів. Тип, кількість та індивідуальне атомне оточення атомів домішок на границях суттєво впливають на їх електронну структуру і характер міжатомних зв'язків. Наслідком цього може стати зміна рухливості атомів, дислокацій і їх скупчень в приграничних областях зерен і їх фрагментів, що позначиться на здатності матеріалу структурно пристосовуватися до зовнішніх механічних впливів і вплине на фізико-механічні властивості металу.

При прокатці заліза у водному розчині концентрату МОР з присадкою, що містить активний хлор, на глибині до 70 мкм від поверхні прокатки атоми Карбону в сегрегації можуть перебувати в двох різних позиціях. Індивідуальне атомне оточення домішкових атомів багато в чому визначає характер електронної структури і міжатомних взаємодій. Можна припустити, що атоми Карбону, які знаходяться в двох різних кристалоструктурних позиціях, можуть по-різному впливати на фізико-механічні властивості металу.

Дослідженню цих завдань присвячено наступний розділ роботи. Їх розв'язання дозволить краще зрозуміти механізм впливу активних хімічних елементів робочого середовища на пластичну деформацію та фізико-механічні властивості матеріалу при механічній обробці в МОР з активними хімічними елементами.

4. ТЕОРЕТИЧНИЙ АНАЛІЗ ВПЛИВУ АКТИВНИХ ХІМІЧНИХ ЕЛЕМЕНТІВ МОР І ДОМІШКОВИХ АТОМІВ ВИХІДНИХ МЕТАЛІВ НА ЕЛЕКТРОННУ СТРУКТУРУ І ХАРАКТЕР МІЖАТОМНИХ ЗВ'ЯЗКІВ В ПРИГРАНИЧНИХ ОБЛАСТЯХ ЗЕРЕН І ЇХ ФРАГМЕНТІВ

Атоми Оксигену на границях зерен і їх фрагментів знаходяться в дрібнодисперсній оксидній фазі Fe_2O_3 . Так як її кількість мала і практично не залежить від вибору робочого середовища, зосередимо основну увагу на аналізі ролі атомів С, Р, S і Cl в формуванні електронної структури і міжатомних зв'язків в приграничних областях зерен і їх фрагментів. Тому, для аналізу впливу концентратів МОР на електронну структуру і характер міжатомних зв'язків металу моделювалися три приграничні області структурних фрагментів, де атоми Фосфору, Сульфуру або Хлору займають позиції заміщення ОЦК-заліза, а атоми Карбону знаходяться в октапорах ОЦК-заліза.

Постійні комірки тетрагональної симетрії $P4/mmm$ і координати нееквівалентних атомів в частках відповідних ребер комірки для цього випадку приймають наступні значення: $a = b = 2,866 \text{ \AA}$ і $c = 14,330 \text{ \AA}$; С (0,50; 0,50; 0,20); Р, S або Cl (0,50; 0,50; 0,50); Fe1

(0,00; 0,00; 0,00); Fe2 (0,00; 0,00; 0,20); Fe3 (0,00; 0,00; 0,40); Fe4 (0,50; 0,50; 0,08); Fe5 (0,50; 0,50; 0,32).

Отримані за допомогою зонних розрахунків в LAPW-наближенні [15] з використанням повного потенціалу і градієнтної апроксимації електронної густини (GGA-generalized gradient approximation) у формі [16] карти ізоліній просторового розподілу електронної густини для трьох модельних приграничних областей представлені на рис. 10.

Карты ізоліній будувалися на площині (110), яка була розташо-

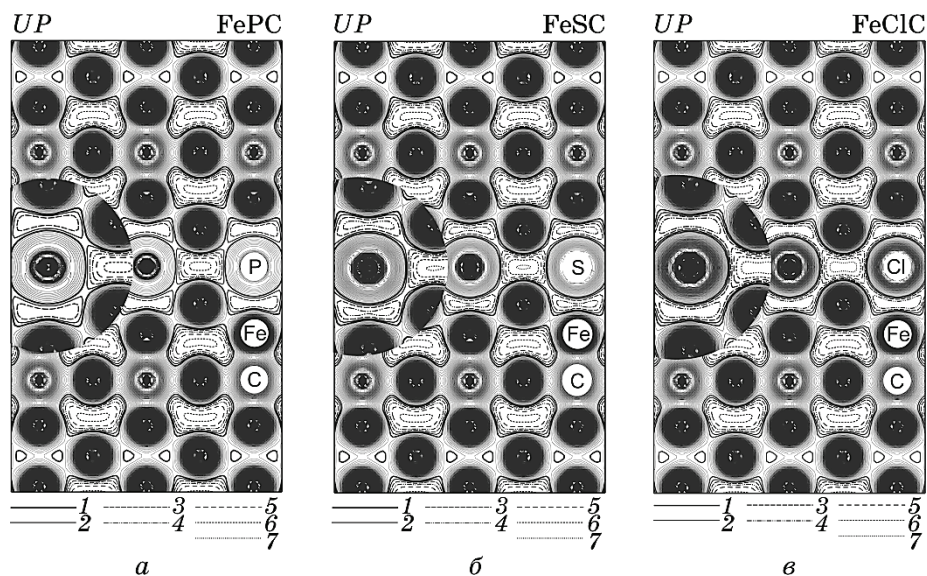


Рис. 10. Карты ізоліній просторового розподілу густини електронів з направленим вгору спіном для границь структурних фрагментів, утворених атомами Р (а), S (б) и Cl (в), які знаходяться в позиціях заміщення ОЦК-заліза, і атомами Карбону, розташованими в октапорах кристалічної ґратки. Ізолінії будувалися на площині (110). Виділені на малюнку ізолінії відповідають таким значенням електронної густини: 1 — $0,060 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$; 2 — $0,055 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$; 3 — $0,050 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$; 4 — $0,045 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$; 5 — $0,040 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$; 6 — $0,035 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$; 7 — $0,030 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$. У лівій частині кожної панелі зображена сферична область зі збільшеним масштабом.

Fig. 10. The maps of the spatial distribution of the electron density of the boundaries of structural fragments. Atoms of P (a), S (b) and Cl (c) are in substitutional positions of b.c.c. iron, carbon atoms are in octahedral interstices of the crystal lattice. Isolines were built in the plane (110). Contours marked in the figure correspond to the following values of the electron density: 1— $0.060 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$; 2— $0.055 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$; 3— $0.050 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$; 4— $0.045 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$; 5— $0.040 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$; 6— $0.035 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$; 7— $0.030 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$. On the left side of each panel, a spherical area is shown with an enlarged scale.

вана перпендикулярно до границь і проходила через атоми Фосфору, Сульфору або Хлору, що знаходились в позиціях заміщення ОЦК-заліза, а також атоми Карбону, що були розташовані в октапорах. Так як просторовий розподіл електронної густини несуттєво залежить від напрямку спіна, з метою економії обсягу статті на рис. 10 наведені карти просторового розподілу густини електронів з направленим вгору спіном.

З рисунку видно, що атоми Карбону в октапорах ОЦК-заліза утворюють сильні ковалентні зв'язки з оточуючими атомами. Густина електронного заряду, локалізованого між цими атомами, змінюється в діапазоні від $0,085 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$ до $0,235 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$, в той час як, густина електронного заряду, локалізованого між атомами Феруму, змінюється в діапазоні від $0,060 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$ до $0,070 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$. Мінімальне значення електронної густини спостерігається в місцях скупчення атомів Фосфору, Сульфору і Хлору. З рисунку 10 видно, що густина електронного заряду, локалізованого між атомами цих домішок і Феруму, змінюється в діапазоні від $0,055 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$ до $0,060 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$ для атомів Фосфору; від $0,050 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$ до $0,055 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$ для атомів Сульфору і від $0,045 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$ до $0,050 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$ для атомів Хлору.

Зі сказаного вище випливає, що місця скупчення в приграничних областях зерен і їх фрагментів атомів Фосфору, Сульфору і Хлору максимально схильні до локальної пластичної деформації в умовах обробки металу під тиском. Електронний заряд, який формує ковалентну складову зв'язку між цими атомами і атоми Феруму, максимальний для атомів Фосфору і мінімальний для атомів Хлору.

Для більш детального аналізу впливу атомів Фосфору, Сульфору і Хлору на рухливість атомів металу моделювався зсув кристалічної ґратниці вздовж розташованих на площині (002) модельних границь, що були утворені цими атомами. Атоми Фосфору, Сульфору і Хлору перебували в позиціях заміщення ОЦК-заліза. Атоми Феруму з різних сторін від границь зсувалися в напрямках [100] і [-100] таким чином, щоб ступінь їх деформації поступово зменшувався при віддаленні від атомів домішок і дорівнював нулю для найбільш віддалених атомів елементарної комірки. Такий зсув атомів елементарної комірки дозволив отримати трансляційну періодичність кристалічної ґратниці вздовж всіх осей координат, необхідну для зонних розрахунків.

Постійні комірки симетрії P і координати нееквівалентних атомів в частках відповідних ребер комірки для різних ступенів деформації ґратниці $\Delta a/a$ приймали наступні значення: $a = b = 2,866 \text{ \AA}$ та $c = 14,330 \text{ \AA}$:

1. $\Delta a/a = 0,00$; P, S або Cl (0,50; 0,50; 0,50); Fe1 (0,00; 0,00; 0,00); Fe2 (0,00; 0,00; 0,20); Fe3 (0,50; 0,50; 0,10); Fe4 (0,00; 0,00; 0,40); Fe5 (0,50; 0,50; 0,30);
2. $\Delta a/a = 0,05$; P, S або Cl (0,500; 0,500; 0,500); Fe1 (0,000; 0,000; 0,000); Fe2 (0,025; 0,000; 0,200); Fe3 (0,513; 0,500; 0,100); Fe4

(0,050; 0,000; 0,400); Fe5 (0,538; 0,500; 0,300);
 3. $\Delta a/a = 0,10$; P, S або Cl (0,500; 0,500; 0,500); Fe1 (0,000; 0,000; 0,000); Fe2 (0,050; 0,000; 0,200); Fe3 (0,525; 0,500; 0,100); Fe4 (0,100; 0,000; 0,400); Fe5 (0,575; 0,500; 0,300);
 4. $\Delta a/a = 0,15$; P, S або Cl (0,500; 0,500; 0,500); Fe1 (0,000; 0,000; 0,000); Fe2 (0,075; 0,000; 0,200); Fe3 (0,538; 0,500; 0,100); Fe4 (0,150; 0,000; 0,400); Fe5 (0,613; 0,500; 0,300);
 5. $\Delta a/a = 0,20$; P, S або Cl (0,500; 0,500; 0,500); Fe1 (0,000; 0,000; 0,000); Fe2 (0,100; 0,000; 0,200); Fe3 (0,550; 0,500; 0,100); Fe4 (0,200; 0,000; 0,400); Fe5 (0,650; 0,500; 0,300);
 6. $\Delta a/a = 0,25$; P, S або Cl (0,500; 0,500; 0,500); Fe1 (0,000; 0,000; 0,000); Fe2 (0,125; 0,000; 0,200); Fe3 (0,563; 0,500; 0,100); Fe4 (0,250; 0,000; 0,400); Fe5 (0,688; 0,500; 0,300);
 7. $\Delta a/a = 0,30$; P, S або Cl (0,500; 0,500; 0,500); Fe1 (0,000; 0,000; 0,000); Fe2 (0,150; 0,000; 0,200); Fe3 (0,575; 0,500; 0,100); Fe4 (0,300; 0,000; 0,400); Fe5 (0,725; 0,500; 0,300);
 8. $\Delta a/a = 0,35$; P, S або Cl (0,500; 0,500; 0,500); Fe1 (0,000; 0,000; 0,000); Fe2 (0,175; 0,000; 0,200); Fe3 (0,588; 0,500; 0,100); Fe4 (0,350; 0,000; 0,400); Fe5 (0,763; 0,500; 0,300);
 9. $\Delta a/a = 0,40$; P, S або Cl (0,500; 0,500; 0,500); Fe1 (0,000; 0,000; 0,000); Fe2 (0,200; 0,000; 0,200); Fe3 (0,600; 0,500; 0,100); Fe4 (0,400; 0,000; 0,400); Fe5 (0,800; 0,500; 0,300);
 10. $\Delta a/a = 0,45$; P, S або Cl (0,500; 0,500; 0,500); Fe1 (0,000; 0,000; 0,000); Fe2 (0,225; 0,000; 0,200); Fe3 (0,613; 0,500; 0,100); Fe4 (0,450; 0,000; 0,400); Fe5 (0,838; 0,500; 0,300);
 11. $\Delta a/a = 0,50$; P, S або Cl (0,500; 0,500; 0,500); Fe1 (0,000; 0,000; 0,000); Fe2 (0,250; 0,000; 0,200); Fe3 (0,625; 0,500; 0,100); Fe4 (0,500; 0,000; 0,400); Fe5 (0,875; 0,500; 0,300).

Так як при зміщенні атомів Феруму уздовж осі X зменшується міжатомна відстань між атомами домішок (P, S або Cl) і найближчими до них атомами Феруму (Fe4), то для того, щоб всі розрахунки проводилися в однакових умовах, довелося вибрати менші значення радіусів МТ-сфер. Вони вибиралися таким чином, щоб можна було забезпечити деформацію ґратниці заліза з мінімальною втраченою всередині МТ-сфер «хвостів» хвильових функцій атомів домішок (P, S або Cl) і Феруму. Радіуси МТ-сфер дорівнювали 1,09 Å для атомів Феруму і 1,01 Å для атомів домішок (P, S або Cl), що практично збігалось з ковалентними радіусами даних елементів.

Аналіз впливу зсуву атомів Феруму уздовж границь на просторовий розподіл в об'ємі металу електронної густини показав, що її зміна відбувається тільки в області, локалізованої між атомами домішок (P, S або Cl) і найближчими до них атомами Феруму (Fe4). Зі збільшенням ступеня зміщення атомів Феруму ($\Delta a/a$) збільшується густина електронів, які формують ковалентну складову зв'язку між цими атомами. Причому максимальне збільшення електронної густини спостерігається для атомів Фосфору, а мінімальне — для

атомів Хлору.

Підтвердженням цьому служать дані рис. 11, де наведені карти ізоліній просторового розподілу електронної густини між атомами P, S або Cl і найближчими до них атомами Феруму (Fe4), ступінь відносного зміщення яких $\Delta a/a$ вздовж осі X дорівнював 40%.

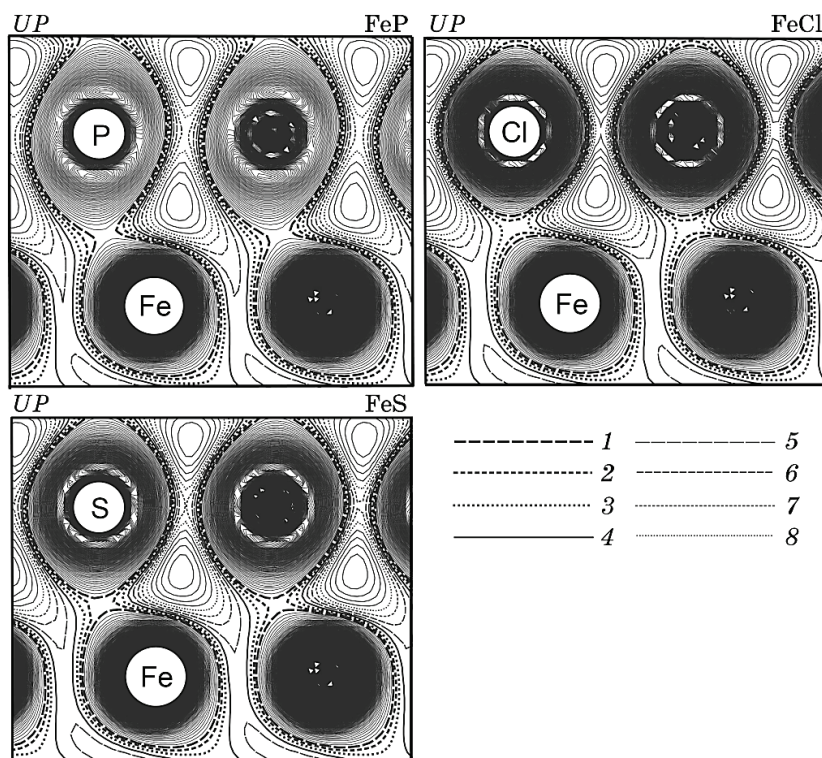


Рис. 11. Карти ізоліній просторового розподілу густини електронів з направленням вгору спіном для деформованих модельних границь структурних фрагментів ($\Delta a/a = 40\%$), утворених атомами P (а), S (б) і Cl (в), які знаходяться в позиціях заміщення ОЦК-заліза. Ізолінії будувалися на площині (020). Виділені на рисунку ізолінії відповідають таким значенням електронної густини: 1 — $0,042 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$; 2 — $0,040 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$; 3 — $0,038 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$; 4 — $0,036 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$; 5 — $0,034 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$; 6 — $0,032 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$; 7 — $0,030 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$; 8 — $0,028 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$.

Fig. 11. The maps of the spatial distribution of the electron density of deformed boundaries of structural fragments ($\Delta a/a = 40\%$) formed by the P, S and Cl atoms. Atoms of P (a), S (b) and Cl (c) are in substitutional positions of b.c.c. iron. Isolines were built on the (020) plane. Contours marked in figure correspond to the following values of the electron density: 1— $0.042 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$; 2— $0.040 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$; 3— $0.038 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$; 4— $0.036 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$; 5— $0.034 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$; 6— $0.032 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$; 7— $0.030 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$; 8— $0.028 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$.

Ізолінії будувалися на площині (020). Так як просторовий розподіл електронної густини практично не залежить від напрямку спіну, з метою економії об'єму статті на рисунку наведені результати для просторового розподілу густини електронів з направленим вгору спіном.

З рисунка видно, що електронний заряд, який формує ковалентну складову зв'язку між атомами Фосфору і Феруму, має максимальне значення і просторово більш делокалізований. Електронний заряд, який формує ковалентну складову зв'язку між атомами Хлору і Феруму, має мінімальне значення і просторово більш локалізований на атомах.

При зміщенні атомів Феруму уздовж границі зменшується відстань між МТ-сферами атомів домішок і атомів Феруму (Fe4), розташованих поруч з ними. Тому з ростом ступеня деформації ($\Delta a/a$) ґратниці МТ-сфери цих атомів можуть «захоплювати» електронний заряд міжсферного простору, який бере участь у формуванні ковалентних зв'язків між атомами. При цьому відстань між атомами Феруму змінюється мало і не може зробити помітний вплив на зміну заряду валентних електронів усередині МТ-сфер атомів Феруму (Fe4), розташованих поруч з атомами домішки. Тому аналіз зміни заряду валентних електронів усередині МТ-сфер домішкових атомів (P, S або Cl) і найближчих до них атомів Феруму (Fe4) дозволить опосередковано оцінити вплив деформації ґратниці ($\Delta a/a$) на кількість і тип електронів, які формують ковалентну складову зв'язку між атомами домішки і Феруму на границі.

З представлених на рис. 12 графіків видно, що з ростом ступеня деформації ґратниці максимальне збільшення кількості валентних електронів усередині МТ-сфер відбувається у атомів Фосфору і найближчих до них атомів Феруму (Fe4). Для цих атомів з ростом ступеня деформації ґратниці максимально збільшується заряд валентних *s*-, *p*- і *d*-електронів.

Збільшення кількості валентних електронів усередині МТ-сфер атомів Сульфору і найближчих до них атомів Феруму (Fe4) з ростом ступеня деформації ґратниці відбувається більш плавно. Це пов'язано з тим, що при зсуві атомів всередині МТ-сфер атомів Сульфору зменшується заряд валентних *s*-електронів, а у МТ-сфер атомів Феруму (Fe4) заряд валентних *d*-електронів збільшується не так сильно.

Мінімальне збільшення з ростом ступеня деформації ґратниці повного заряду валентних електронів усередині МТ-сфер відбувається у атомів Хлору і взаємодіючих з ними атомів Феруму (Fe4). В цьому випадку при зсуві атомів всередині МТ-сфер атомів Хлору зменшується заряд валентних *s*-електронів, а збільшення заряду валентних *p*-електронів є мінімальним. У МТ-сфер атомів Феруму (Fe4) заряд валентних *d*-електронів спочатку падає, а потім мінімально збільшується.

При переході від Р до S і далі до Cl зміна повного заряду валентних електронів ΔQ слабкіше реагує на деформацію, що корелює з фактом

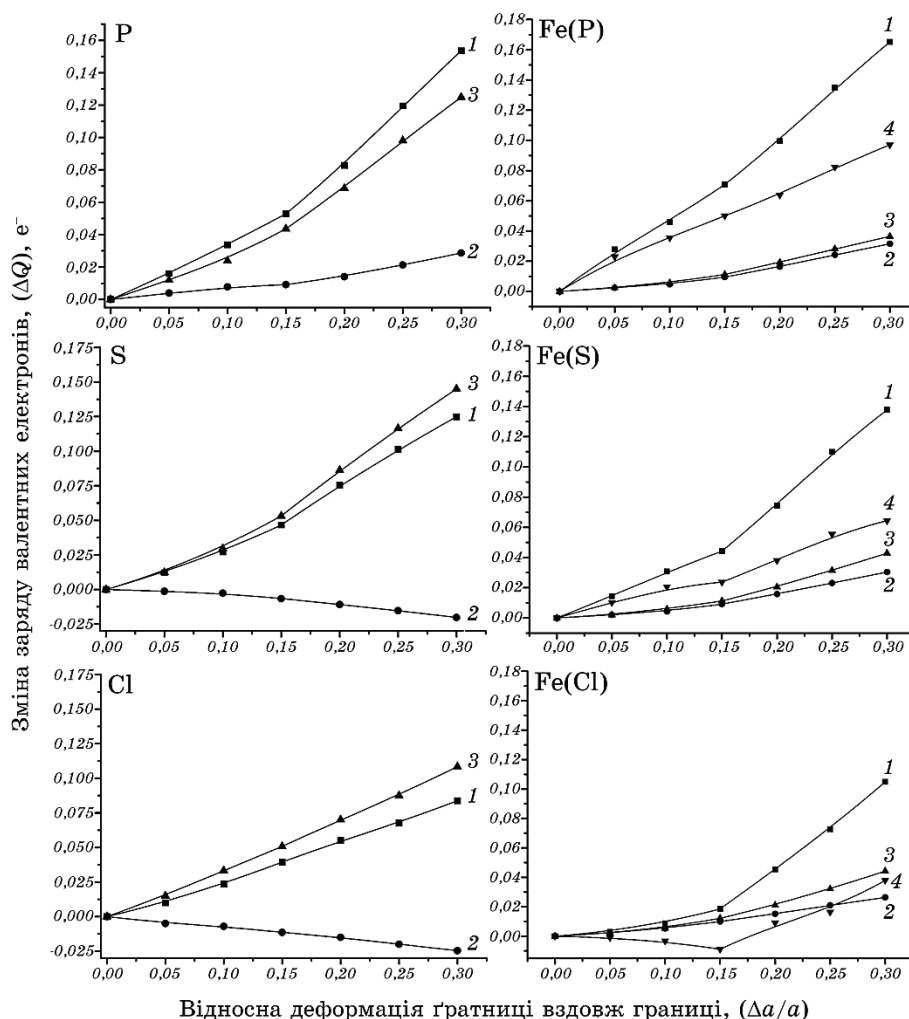


Рис. 12. Залежність зміни повного заряду валентних електронів (1) і зарядів s - (2), p - (3) і d -електронів (4), які його формують, (в одиницях e^-) всередині МТ (muffin-tin)-сфер атомів домішок (Р, S або Cl) і розташованих поруч атомів Феруму (Fe4) від відносного ступеня деформації ґратниці $(\Delta a/a)$ вздовж границі, утвореної домішковими атомами.

Fig. 12. Dependences of change in both the total charge of the valence electrons (1) and its partial components of s - (2), p - (3), and d -electrons (4) (in the units of e^-) inside the MT-spheres of impurity atoms (P, S, and Cl) and their nearboundary iron atoms (Fe4) on the degree of lattice relative strain $(\Delta a/a)$ along the boundary formed by the impurity atoms.

локалізації заряду на атомах. Показово зменшення *Fed*-компоненти, яка найбільшою мірою відповідальна за формування ковалентної складової хімічного зв'язку. У разі зв'язку з Cl її реакція на деформацію практично не відрізняється від *s*- і *p*-електронів Fe.

Аналіз даних енергетичного розподілу електронної густини атомів деформованих модельних границь свідчить про те, що атоми домішок (P, S або Cl) утворюють гібридизовані стани тільки з найближчими атомами Феруму (Fe4).

Для границь утворених атомами Фосфору стани, що знаходяться в області енергій -9 – -14 eV, є результатом гібридизації валентних електронів *Ps*-, *Fes*- і *Fep*-станів. Зі збільшенням ступеня деформації ґратниці внесок в ці стани валентних електронів *Ps*-, *Fes*- і *Fep*-станів збільшується. Стани, розташовані в області енергій $0,0$ – $8,0$ eV, є результатом гібридизації валентних електронів *Ps*-, *Pp*-, *Fes*-, *Fep*- і *Fed*-станів. Зі збільшенням ступеня деформації ґратниці внесок в ці стани валентних електронів *Pp*-, *Fep*- і *Fed*- станів збільшується.

Для границь утворених атомами Сульфуру стани, що знаходяться в області енергій $-13,0$ – $-16,5$ eV, є результатом гібридизації валентних електронів *Ss*-, *Fes*- і *Fep*-станів. Зі збільшенням ступеня деформації ґратниці внесок в ці стани валентних електронів *Ss*-, *Fes*- і *Fep*-станів збільшується. Стани, розташовані в області енергій $0,0$ – $9,5$ eV, є результатом гібридизації валентних електронів *Ss*-, *Sp*-, *Fes*-, *Fep*- і *Fed*-станів. Зі збільшенням ступеня деформації ґратниці внесок в ці стани валентних електронів *Sp*-, *Fep*- і *Fed*-станів збільшується, а *Ss*-станів зменшується. При цьому внесок валентних електронів *Fed*-станів збільшується менш інтенсивно в порівнянні з границями, що утворені атомами Фосфору.

Для границь, утворених атомами Хлору, стани, що знаходяться в області енергій $0,0$ – $10,8$ eV, є результатом гібридизації валентних електронів *Cls*-, *Clp*-, *Fes*-, *Fep*- і *Fed*-станів. Зі збільшенням ступеня деформації ґратниці внесок в ці стани валентних електронів *Clp*-, *Fes*-, *Fep*- і *Fed*-станів збільшується, а *Cls*-станів зменшується. При цьому внесок валентних електронів *Clp*-, *Fes*-, *Fep*- і *Fed*-станів збільшується зі зростанням деформації ґратниці менш інтенсивно в порівнянні з границями, утвореними атомами Фосфору і Сульфуру.

Слід зазначити, що ці результати добре узгоджуються з наведеними вище на рис. 12 залежностями зміни заряду валентних електронів усередині МТ-сфер атомів домішок (P, S або Cl) і найближчих до них атомів Феруму (Fe4) від ступеня деформації ґратниці.

Таким чином, з наведених вище результатів випливає, що деформація ґратниці призводить до збільшення ковалентної складової зв'язку між атомами домішок (P, S або Cl) і найближчими до них атомами Феруму. Зі збільшенням ступеня деформації цей зв'язок максимально збільшується для атомів Фосфору. Найменше реагує на деформацію ґратниці ковалентна складова зв'язку між атомами

Хлору і Феруму.

Про більш легкий зсув ґратниці в місцях скупчення атомів Хлору свідчать наведені на рис. 13 залежності зміни повної енергії обраної для розрахунків елементарної комірки від ступеня відносної деформації ґратниці вздовж границі. Видно, що кількість енергії необхідної для зсуву атомів Феруму уздовж границі, утвореної домішковими атомами, максимальна для атомів Фосфору і мінімальна для атомів Хлору.

З наведених вище результатів випливає, що найбільш схильними до локального зсуву атомів в умовах самоорганізації структури при інтенсивній пластичній деформації металу є ділянки скупчення в приграничних областях зерен і їх фрагментів атомів Фосфору, Сульфору і Хлору, які дифундують в об'єм зразків з робочого середовища. При цьому максимальну локальну пластичну деформацію металу слід очікувати саме в місцях скупчення атомів Хлору.

Експериментально було показано, що у випадках прокатки заліза у воді і водних розчинах концентратів МОР з активними присадками, що містять в молекулі атоми Фосфору або Сульфору, атоми Карбону в приграничних областях зерен і їх фрагментів знаходяться тільки в октапорах ОЦК-заліза. При прокатці заліза у водному

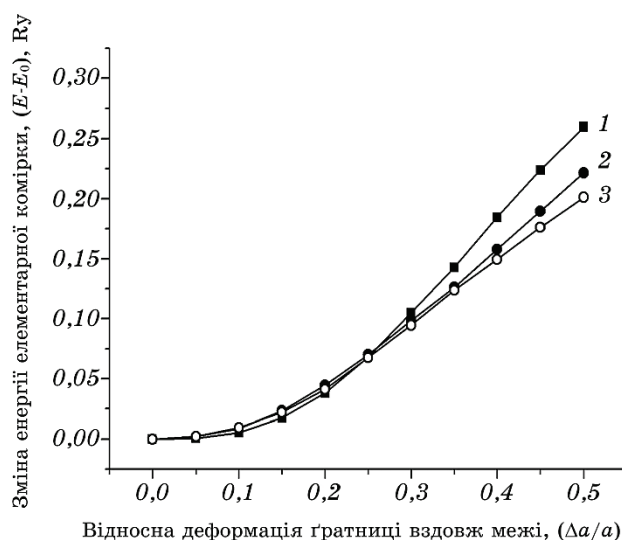


Рис. 13. Залежність зміни повної енергії обраної для розрахунків елементарної комірки від ступеня відносної деформації ґратниці вздовж границі, утвореної атомами Фосфору (1), Сульфору (2) і Хлору (3).

Fig. 13. Dependencies of change of the total energy of the unit cell on the relative degree of lattice strain along the boundary formed by phosphorus (1), sulphur (2) and chlorine (3) atoms.

розчині концентрату МОР з активною присадкою, що містить в молекулі атоми Хлору, атоми Карбону в сегрегаціях можуть розташовуватися в двох різних кристалоструктурних позиціях. Одна з них з відстанню С–Fe, рівною 1,42 Å, відповідає октапорі ОЦК-заліза, друга — з відстанню С–Fe, рівною 2,52 Å, відповідає метастабільному атомному кластеру Fe–C–O, який представляє собою октапору, в центрі якої знаходиться Оксиген, а два атома Феруму на вершинах заміщені атомами Карбону. Подібні метастабільні атомні кластери Fe–C–O раніше були виявлені в поверхневих шарах тертя сталей [10, 35, 36]. Ці шари утворюються в результаті багаторазового нашарування на робочі поверхні мікрооб’ємів металу взаємодіючих мікрровиступів. Інтенсивна пластична деформація металу, що нашаровується, викликає фрагментацію його структури, просторову розорієнтацію зерен, розчинення присутньої в вихідних металах карбідної фази і насичення металу киснем з робочого середовища. Атоми Оксигену і Карбону переважно знаходяться в утворених скупченнях дислокацій приграничних областях дисперсних систем і не утворюють будь-яких хімічних сполук з атомами вихідних металів. У тих випадках коли ступінь пластичної деформації металу, що нашаровується на поверхні тертя, перевищує критичну величину, метал переходить в якісно новий надпластичний стан. Саме на цих ділянках поверхневих шарів тертя і були виявлені згадані вище метастабільні атомні кластери Fe–C–O. У нашому випадку метастабільні атомні кластери Fe–C–O утворюються тільки при прокатці заліза у водному розчині концентрату МОР з активною присадкою, що містить в молекулі атоми Хлору. Саме в цьому випадку в місцях скупчення в приграничних областях зерен і їх фрагментів атомів Хлору виникають ділянки найбільш схильні до інтенсивної локальної пластичної деформації металу. Можна припустити, що метастабільні атомні кластери Fe–C–O виникають в результаті інтенсивної пластичної деформації металу на ділянках, де її ротаційний механізм не може забезпечити самоорганізацію структури для скидання локальних полів напружень. З’ясування механізму утворення даних кластерів не є метою цієї роботи, хоча представляє великий науковий інтерес і вимагає подальших комплексних досліджень.

Індивідуальне атомне оточення атомів багато в чому визначає електронну структуру і характер міжатомних взаємодій в приграничних областях зерен і їх фрагментів, впливає на рухливість атомів і дефектів. Тому можна припустити, що атоми Карбону, які знаходяться в двох різних кристалоструктурних позиціях, можуть по-різному впливати на властивості металу.

З метою з’ясування цього моделювалися дві границі структурних фрагментів ОЦК-заліза. Одна з них, була утворена атомами Карбону, які знаходяться в октапорах кристалічної ґратниці. Постійні

комірки тетрагональної симетрії $P4/mmm$ і координати нееквівалентних атомів в частках відповідних ребер комірки для цього випадку приймають наступні значення: $a = b = 2,866 \text{ \AA}$ і $c = 11,464 \text{ \AA}$; C (0,5; 0,5; 0,5), Fe1 (0,0; 0,0; 0,5), Fe2 (0,5; 0,5; 0,36), Fe3 (0,0; 0,0; 0,25), Fe4 (0,5; 0,5; 0,125), Fe5 (0,0; 0,0; 0,0). Інша границя була утворена атомними кластерами, що представляють собою октапору, в центрі якої знаходиться атом Оксигену, а два атоми Феруму на вершинах заміщені атомами Карбону. Структура і міжатомні відстані цього кластеру докладно описані вище. Постійні комірки тетрагональної симетрії $P4/mmm$ і координати нееквівалентних атомів в частках відповідних ребер комірки для цього випадку приймають наступні значення: $a = b = 2,866 \text{ \AA}$ і $c = 11,464 \text{ \AA}$; O (0,5; 0,5; 0,5), C (0,5; 0,5; 0,375), Fe1 (0,0; 0,0; 0,5), Fe2 (0,0; 0,0; 0,25), Fe3 (0,5; 0,5; 0,125), Fe4 (0,0; 0,0; 0,0).

Отримані за допомогою зонних розрахунків в LAPW-наближенні [15] з використанням повного потенціалу і градієнтної апроксимації електронної густини (GGA-generalized gradient approximation) в формі [16] карти ізоліній просторового розподілу електронної густини для двох типів модельних границь представлені на рис. 14. Карти ізоліній будувалися на площині (110), яка була перпендикулярна границям і проходила через розташовані на границях атоми Карбону і Оксигену. Оскільки просторовий розподіл електронної густини практично не залежить від напрямку спіна, з метою економії обсягу статті на рис. 14 наведені результати тільки для електронів з направленим вгору спіном.

З рисунка видно, що вздовж всієї границі, утвореної атомами Карбону, впровадженими в октапори, виникає область з підвищеним значенням електронної густини. Ця область обведена на рис. 14 штриховою і пунктирною лініями. На рисунку вона позначена цифрою 3. Ця область формується розташованими на границі атомами C, Fe1 і Fe2. Густина електронного заряду, локалізованого між ними, змінюється в інтервалі від $0,067 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$ до $0,235 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$, що значно перевищує значення густини електронного заряду між атомами Феруму, яка в даному випадку змінюється в інтервалі від $0,046 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$ до $0,067 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$ (рис. 14, область 2). Це свідчить про те, що між атомами C, Fe1 і Fe2 виникають відносно сильні зв'язки, що перешкоджає рухливості атомів на границях.

Протилежна картина спостерігається на границі, утвореній кластерами Fe1–O–C (рис. 14). У цьому випадку уздовж границі виникає просторово протяжна область 1, що розділяє кластери Fe1–O–C з оточуючими їх атомами Феруму (Fe2, Fe3 і Fe4). Густина електронного заряду, локалізованого в цій області, має мінімальну величину, змінюючись в інтервалі від $0,025$ до $0,046 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$. Це свідчить про обмежену участь валентних електронів у формуванні зв'язків між атомами кластерів, які утворюють границю, і атомами Феруму

структурних фрагментів, розташованих в безпосередній близькості від неї.

З метою аналізу зарядових станів атомів на модельних границях структурних фрагментів розглянемо повний заряд валентних електронів (Q) і парціальні заряди, що формують його, для кожного типу атомів, нееквівалентно розташованих щодо границь. Ці дані наведені в табл. 4. Розташування щодо границі атомів Fe1, Fe2, Fe3, Fe4 і Fe5 вказано на рис. 14.

З даних таблиці видно, що в разі границь, утворених тільки атомами Карбону, повний заряд валентних електронів атомів Феруму збільшується при русі від об'єму структурних елементів до їх границь. Максимальний заряд валентних електронів спостерігається у

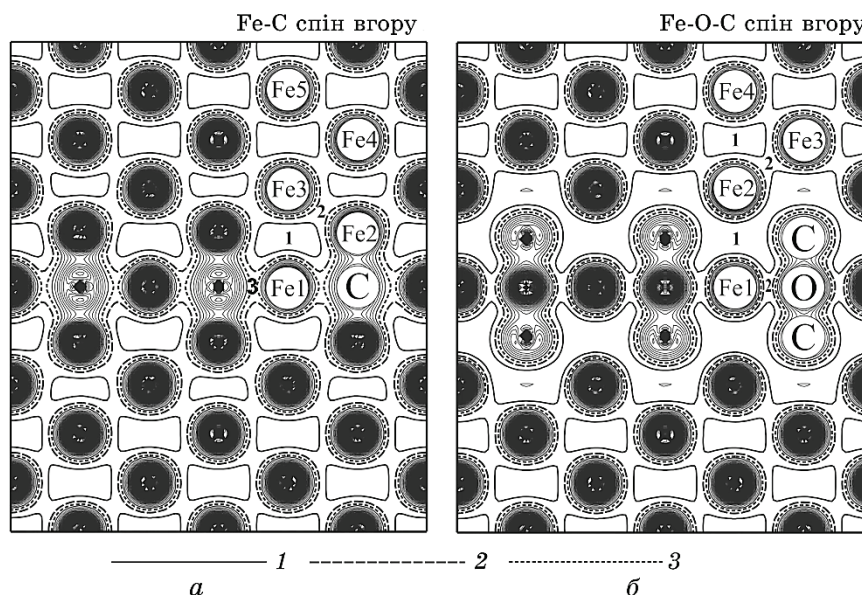


Рис. 14. Карті ізоліній просторового розподілу густини електронів з направленим вгору спіном для модельних границь структурних фрагментів, утворених атомами Карбону, що знаходяться в октапорах кристалічної ґратниці, (а) і атомними кластерами Fe–O–C (б). Ізолінії будувалися на площині (110). Виділені на рисунку ізолінії відповідають таким значенням електронної густини: 1 — $0,046 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$; 2 — $0,067 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$; 3 — $0,088 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$.

Fig. 14. The maps of the spatial distribution of the electron density for the model of boundaries of structural fragments. Model boundaries were formed by carbon atoms in the octahedral interstices of the crystal lattice (a) and atomic clusters Fe–O–C (b). Isolines were built in the plane (110). Contours marked in figure correspond to the following values of the electron density: 1— $0.046 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$; 2— $0.067 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$; 3— $0.088 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$.

атомів Феруму Fe2, розташованих в безпосередній близькості від атомів Карбону.

Зарядовий стан атомів істотно змінюється при переході до модельних границь, утворених атомними кластерами Fe1–O–C. В цьому випадку повний заряд валентних електронів атомів Феруму Fe2, що знаходяться в безпосередній близькості від кластерів Fe1–O–C, зменшується в порівнянні з аналогічним зарядом атомів Феруму Fe3 і Fe4, які розташовані на віддалі від границі. Це відбувається через відтік *s*- і *p*-електронів від атомів Феруму Fe2 до розташованих на границі атомів Оксигену і Карбону. Ще більший перехід *s*- і *p*-електронів до атомів Оксигену і Карбону спостерігається для атомів Феруму Fe1, які входять до складу кластерів. Найбільше цей ефект спостерігається для валентних *Fe**s*-електронів. Зменшення заряду валентних *s*- і *p*-електронів на атомах Феруму Fe1 і Fe2 призводить до меншого екранування цими електронами валентних *d*-електронів, в результаті чого електронний заряд просторово локалізується на цих атомах, що видно з рис. 14.

Аналіз даних енергетичного розподілу електронних густин атомів модельної границі, сформованої тільки атомами Карбону, свідчить про те, що атоми Карбону утворюють гібридизовані стани з атомами Феруму Fe1 і Fe2. Стани, розташовані в області енергій –11,5––14,5 еВ є результатом гібридизації валентних електронів *Cs*-, (*Fe1s*)-, (*Fe1p*)-, (*Fe1d*)-, (*Fe2s*)-, (*Fe2p*)- і (*Fe2d*)-станів. Стани, розташовані в області енергій –4,0––9,0 еВ є результатом гібридизації валентних електронів *Cp*-, (*Fe1s*)-, (*Fe1p*)-, (*Fe1d*)-, (*Fe2s*)- і

ТАБЛИЦЯ 4. Повний заряд валентних електронів (*Q*) і парціальні заряди, що формують його, (в одиницях e^-) для кожного типу атомів, нееквівалентно розташованих щодо модельних границь.

TABLE 4. The total charge of the valence electrons (*Q*) and its partial components (in units of e^-) for each type of atoms with non-equivalent locations in regard to the model boundaries.

	Границя Fe–C				Границя Fe–C–O			
	<i>Q</i>	<i>S</i>	<i>p</i>	<i>d</i>	<i>Q</i>	<i>s</i>	<i>P</i>	<i>d</i>
O					4,4045	1,3486	3,0559	
C	1,5173	0,6036	0,9137		1,7797	0,7698	1,0099	
Fe1	6,1842	0,2089	0,2056	5,7697	6,1990	0,1265	0,1048	5,9677
Fe2	6,3762	0,2798	0,2424	5,8540	6,0485	0,2018	0,1205	5,7262
Fe3	6,1571	0,2530	0,1823	5,7218	6,1221	0,2406	0,1643	5,7172
Fe4	6,1262	0,2415	0,1720	5,7127	6,1212	0,2382	0,1700	5,7130
Fe5	6,1212	0,2382	0,1700	5,7130				

(Fe2)*d*-станів. Зі сказаного випливає, що атоми Феруму Fe1 і Fe2 утворюють сильні ковалентні зв'язки з атомами Карбону. Атоми Феруму Fe3, Fe4 і Fe5 участі у формуванні ковалентних зв'язків з атомами Карбону не приймають.

На відміну від попереднього випадку, аналіз даних енергетичного розподілу електронних густин атомів модельної границі, сформованої кластерами Fe1–O–C, свідчить про те, що атоми Феруму Fe2, які знаходяться в безпосередній близькості від кластерів, вносять малий внесок у формування гібридизованих станів за участю атомів кластерів. Так стани, розташовані в області енергій –25,1––26,1 еВ є результатом гібридизації валентних електронів Os-, Cs-, Cp-, (Fe1)*s*- і (Fe1)*p*-станів. Стани, розташовані в області енергій –15,1––17,0 еВ є результатом гібридизації валентних електронів Op-, Cs-, Cp-станів. Стани, розташовані в області енергій –6,0––12,5 еВ є результатом гібридизації валентних електронів Op-, Cs-, Cp-, (Fe1)*s*-, (Fe1)*p*- і (Fe1)*d*-станів. Валентні електрони атомів Феруму Fe2 можуть брати участь тільки в гібридизованих станах, розташованих в валентній зоні (0,0––6,0 еВ) і смузі провідності, які є результатом гібридизації валентних електронів Op-, Cp-, (Fe1)*d*- і (Fe2)*d*-станів. Відсутність (Fe2)*s*- і (Fe2)*p*-валентних електронів в гібридизованих станах за участю атомів кластерів (Fe1, O і C), а також просторова локалізація валентних (Fe2)*d*-електронів на атомах заліза (рис. 14) свідчать про обмежену участь валентних електронів атомів Феруму Fe2 у формуванні зв'язків з розташованими на границі атомами кластерів Fe1–O–C. Атоми Феруму Fe3 і Fe4 участі у формуванні зв'язків з атомами кластерів Fe1–O–C не приймають.

Також з енергетичного розподілу електронних густин атомів кластерів Fe1–O–C видно, що у атомів Феруму Fe1 валентні електрони зі спіном направленим вниз локалізовані на рівні Фермі, що призводить до нестійкості міжатомних зв'язків, сформованих цими електронами. Це пов'язано з тим, що деформація кристалічної ґратниці може призвести до розщеплення вироджених електронних станів, в результаті зниження симетрії октаедричних кластерів Fe1–O–C, або зміщення енергії невироджених електронних станів в область більш низьких значень. У загальному випадку одна з потенціальних поверхонь опуститься нижче енергії високосиметричної конфігурації. А це означатиме, що мінімум на потенціальній поверхні відповідає не найбільш високій по симетрії конфігурації, а менш симетричній [37].

Таким чином, атоми Карбону, що знаходяться в двох різних кристалоструктурних позиціях, по різному впливають на електронну структуру, характер міжатомних зв'язків і властивості металу.

Атоми Карбону, що займають в приграничних областях зерен і їх фрагментів октапори ОЦК-заліза, утворюють міцні ковалентні зв'язки з оточуючими їх атомами Феруму. У разі, коли атоми Кар-

бону в приграничних областях зерен і їх фрагментів входять до складу метастабільних атомних кластерів Fe–O–C, ці кластери і оточуючі їх атоми Феруму розділяють області зі зниженою електронною густиною. Наслідком чого є обмежена участь валентних електронів у формуванні зв'язків між атомами Феруму і атомами кластерів і відносно легке їх руйнування при зсуві структурних фрагментів вздовж границь. Легкому зсуву структурних фрагментів вздовж границь також сприяє нестійкість по відношенню до зовнішніх деформацій міжатомних зв'язків між атомами Феруму, що входять до складу кластерів, і оточуючими їх атомами.

Раніше було показано, що введення при прокатці заліза в воду концентрату МОР «Аквол-15П» з активною присадкою, що містить атоми сірки, і концентрату модельної МОР з активною присадкою, що містить атоми Фосфору, призводить до додаткового насичення приграничних областей зерен і їх фрагментів атомами Карбону, Сульфору і Фосфору. У цих випадках атоми Карбону знаходяться виключно в октапорах ОЦК-заліза, утворюючи міцні ковалентні зв'язки з оточуючими їх атомами Феруму. Це знижує рухливість атомів і перешкоджає самоорганізації структури під впливом зовнішніх полів напружень, що може сприяти локальному накопиченню дефектів і зародженню мікротріщин, зрощення яких призведе до появи однієї або декількох макротріщин. Цим можна пояснити описане вище (рис. 1 і 2, табл. 1) зниження характеристик опору руйнуванню, міцності і пластичності прокатоного заліза після введення в воду концентратів зазначених МОР. Скупчення в приграничних областях зерен і їх фрагментів атомів Сульфору і Фосфору, що знаходяться в позиціях заміщення ОЦК-заліза, збільшує рухливість атомів. Однак кількість цих атомів набагато менша кількості атомів Карбону, тому їх вплив на фізико-механічні властивості металу не такий суттєвий.

Введення при прокатці заліза в воду концентрату МОР «Сінтал-2» з активною присадкою, що містить атоми Хлору, призводить до додаткового насичення приграничних областей зерен і їх фрагментів атомами Карбону і Хлору. Але в цьому випадку атоми Карбону знаходяться не тільки в октапорах ОЦК-заліза, вони також можуть утворювати в сегрегаціях метастабільні атомні кластери Fe–O–C. Їх скупчення в приграничних областях зерен і фрагментів призводить до обмеженої участі валентних електронів у формуванні зв'язків між атомами і, як наслідок, відносно легкого їх руйнування при зсуві структурних фрагментів уздовж границь. В результаті цього можуть виникати ділянки, де зсув зерен одне відносно одного і їх фрагментів відбувається при малих напругах зсуву, сприяючи переходу металу в надпластичний стан. Підтвердженням цьому служать мікрофрактограми поверхонь руйнування (рис. 2) смуг заліза. Характер руйнування зразків заліза, прокатоного у воді, при

-196°C — крихкий, а при $+20^{\circ}\text{C}$ — в'язкий. Використання водного розчину концентрату МОР «Сінтал-2» з активною присадкою, що містить атоми хлору, викликає появу на глибині до 70 мкм від поверхні прокатки зон в'язкого (ямкового) руйнування навіть при -196°C . При цьому температура в'язко-крихкого переходу прокатаного заліза зміщується в область більш низьких значень. Відносне залишкове звуження площі поперечного перерізу ($\psi_p, \%$) залізного зразка складає 17% при -196°C . Збільшенню пластичності матеріалу також сприяють скупчення в приграничних областях зерен і їх фрагментів атомів Хлору, що знаходяться в позиціях заміщення ОЦК-заліза. Ці атоми утворюють найбільш слабкі ковалентні зв'язки з оточуючими їх атомами Феруму. Тому, не дивлячись на те, що в приграничних областях зерен і їх фрагментів частина атомів Карбону знаходиться в октапорах ОЦК-заліза, знижуючи рухливість атомів, присутність в них метастабільних атомних кластерів Fe-O-C і атомів Хлору призводить до збільшення опору руйнуванню (S_k) прокатаного заліза після введення в воду концентрату МОР «Сінтал-2» з активною присадкою, що містить атоми Хлору.

5. ВИСНОВКИ

1. Використання при прокатці стопів на основі заліза замість води водних емульсій МОР з антизносними і протизадирними органічними присадками, які містять в молекулі активні атоми Фосфору, Сульфору і Хлору, не тільки знижує зусилля прокатки, але також може істотно впливати на фізико-механічні властивості готової продукції. В одних випадках МОР можуть робити приповерхневі шари прокатаного металу більш крихкими, а в інших — призводити до підвищення їх пластичності.

2. Використання в якості технологічного середовища замість води водних розчинів концентрату МОР «Аквол-15П» з активною присадкою, що містить атоми Сульфору, і концентрату модельної МОР з активною антизносною і протизадірною присадкою, що містить атоми Фосфору, знижує в умовах даної роботи рівень крихкої міцності R_{MC} заліза після прокатки. На відміну від них, введення в воду концентрату МОР «Сінтал-2» з активною присадкою, що містить атоми Хлору, призводить до незначного зниження рівня крихкої міцності R_{MC} прокатаного заліза.

3. Використання в якості технологічного середовища замість води водних розчинів концентрату МОР «Аквол-15П» з активною присадкою, що містить атоми Сульфору, і концентрату модельної МОР з активною антизносною і протизадірною присадкою, що містить атоми Фосфору, знижує при $+20^{\circ}\text{C}$ опір руйнуванню (S_k), межу міцності (σ_b) і відносне залишкове звуження ($\psi_p, \%$) площі поперечного перерізу залізного зразка після прокатки. Використання замість

води водного розчину концентрату МОР «Сінтал-2» з активною присадкою, що містить атоми Хлору, призводить до збільшення при $+20^{\circ}\text{C}$ опору руйнуванню (S_k) і відносного залишкового звуження (ψ_p , %) площі поперечного перерізу зразка прокатаного заліза. При цьому температура в'язко-крихкого переходу зміщується в область більш низьких значень. Відносне залишкове звуження площі поперечного перерізу (ψ_p , %) залізного зразка становить 17% при -196°C . Межа міцності (σ_b) прокатаного заліза в цьому випадку змінюється незначно.

4. Характер впливу різних технологічних середовищ на характеристики руйнування, міцності і пластичності прокатаного заліза в умовах даної роботи не можна пояснити за допомогою різної зміни при прокатці мікрорельєфу поверхонь, напруженого стану, фазового складу і структури металу в результаті використання різних МОР.

5. Зразки після прокатки в різних технологічних середовищах мають фрагментовану структуру з ґратницею ОЦК-заліза і ультрадисперсними виділеннями карбідів типу Fe_3C . Границі зерен мають досконалу будову незалежно від відстані від поверхні прокатки. Границі фрагментів зерен утворені просторово протяжними розгалуженими дислокаційними ансамблями. При переході від центральної частини зразків до поверхонь прокатки спостерігається зростання ступеня фрагментації структури зі збільшенням ширини границь і ступеня просторової розорієнтації фрагментів. Особливо це проявляється в областях, прилеглих до границь зерен. Об'ємна частка структурно дезорганізованих приграничних областей фрагментів в цих місцях може досягати 60%. Зі збільшенням ступеня фрагментації структури на електронограмах зникають рефлексії, які відповідають дрібнодисперсній карбідній фазі, що свідчить про її розчинення в ході розвиненої пластичної деформації. Незалежно від вибору робочого середовища інтенсивна пластична деформація металу при прокатці призводить до розчинення дрібнодисперсної фази карбіду в приповерхневому шарі глибиною до 12 мкм.

6. Інтенсивна пластична деформація заліза в активних середовищах викликає істотну зміну хімічного складу границь зерен і їх фрагментів. Прокатка заліза у воді і водних розчинах концентратів МОР з антизносними і протизадирними органічними присадками, що містять в молекулі активні атоми Фосфору, Сульфору і Хлору, призводить до насичення поверхневих шарів металу глибиною до 300 мкм активними хімічними елементами робочого середовища (С, О, Р, S і Cl). Вони переважно знаходяться в просторово-протяжних структурно дезорганізованих приграничних областях фрагментів і на поверхні границь зерен. На границі зерен і їх фрагментів також виносяться потоком дислокаційних скупчень атоми вуглецю розчинених в ході пластичної деформації дрібнодисперс-

них карбідів. Атоми С, Р, S і Cl в умовах даної роботи не утворюють в приграничних областях зерен і їх фрагментів будь-яких хімічних сполук з атомами вихідного металу. Атоми Оксигену утворюють з атомами заліза дрібнодисперсні оксиди Fe_2O_3 , кількість яких не залежить від вибору робочого середовища.

7. В сегрегаціях на границях зерен і їх фрагментів атоми Фосфору, Сульфору і Хлору заміщують атоми Феруму. У випадках прокатки заліза у воді і водних розчинах концентратів МОР з антизносними і протизадирними органічними присадками, що містять в молекулі активні Фосфор і Сульфур, атоми Карбону в сегрегаціях знаходяться в октапорах ОЦК-заліза. При прокатці заліза у водному розчині концентрату МОР з антизносною і протизадірною органічною присадкою, що містить активний хлор, на глибині до 70 мкм від поверхні прокатки атоми Карбону в сегрегаціях можуть перебувати в двох різних кристалоструктурних позиціях. Перша позиція з відстанню С–Fe, рівною 1,42 Å, відповідає октапорі ОЦК-заліза, друга — з відстанню С–Fe, рівною 2,52 Å, відповідає метастабільному атомному кластеру Fe–O–C. Цей кластер представляє собою октапору, в центрі якої знаходиться Оксиген, а два атоми Феруму на вершинах заміщені атомами Карбону.

8. Насичення приграничних областей зерен і їх фрагментів атомами Карбону, які знаходяться в октапорах ОЦК-заліза, призводить до утворення міцних ковалентних зв'язків між атомами Карбону і оточуючими їх атомами Феруму. Це знижує рухливість атомів в приграничних областях зерен і їх фрагментів.

9. Найбільш слабкі міжатомні зв'язки в об'ємі металу утворюються в місцях скупчення в приграничних областях зерен і їх фрагментів атомів Фосфору, Сульфору і Хлору, що проникають в приповерхневі шари матеріалу з робочого середовища. Тому ці ділянки є найбільш схильними до локальної пластичної деформації металу. При цьому найменший опір зрушенню атомів мають місця скупчення атомів Хлору, найбільший — місця скупчення атомів Фосфору.

10. Введення при прокатці заліза в воду концентрату МОР «Аквол-15П» з активною присадкою, що містить атоми Сульфору, і концентрату модельної МОР з активною присадкою, що містить атоми Фосфору, призводить до додаткового насичення приграничних областей зерен і їх фрагментів атомами Карбону, Сульфору і Фосфору. У цих випадках атоми Карбону знаходяться виключно в октапорах ОЦК-заліза, утворюючи міцні ковалентні зв'язки з оточуючими їх атомами Феруму. Це знижує рухливість атомів, перешкоджаючи самоорганізації структури і релаксації полів напружень, які виникають при пластичній деформації. Наслідком чого може стати локальне накопичення дефектів і зародження мікротріщин, зрощення яких призведе до появи однієї або декількох макротріщин. Скупчення в приграничних областях зерен і їх фрагментів атомів Су-

льфуру і Фосфору, що знаходяться в позиції заміщення ОЦК-заліза, збільшує рухливість атомів. Але кількість цих атомів набагато менша кількості атомів Карбону, тому їх вплив на фізико-механічні властивості металу не такий суттєвий. Цим можна пояснити зниження характеристик опору руйнуванню, міцності і пластичності прокатного заліза після введення в воду концентратів зазначених МОР.

11. Інтенсивна локальна пластична деформація металу в місцях скупчення атомів Хлору призводить до того, що при прокатці заліза у водному розчині концентрату МОР «Сінтал-2» з органічною присадкою, що містить активний хлор, атоми Карбону в сегрегаціях можуть перебувати в двох різних кристалоструктурних позиціях. В цьому випадку атоми Карбону знаходяться не тільки в октапорах ОЦК-заліза, вони також можуть утворювати в сегрегаціях метастабільні атомні кластери Fe–O–C. Їх скупчення на границях зерен і фрагментів призводить до обмеженої участі валентних електронів у формуванні зв'язків між атомами і, як наслідок, до відносно легкого їх руйнування при зсуві структурних фрагментів уздовж границь. Внаслідок цього можуть виникати ділянки, де зсув зерен одне відносно одного і їх фрагментів відбувається при малих напругах зсуву, сприяючи переходу металу в надпластичний стан. Цим пояснюється поява на мікрофрактограмах поверхонь руйнування смуг заліза на глибині до 70 мкм від поверхні прокатки зон в'язкого (ямкового) руйнування при -196°C . При цьому температура в'язкокрихкого переходу прокатаного заліза зміщується в область більш низьких значень. Відносне залишкове звуження площі поперечного перерізу (ψ_p , %) залізного зразка складає 17% при -196°C . Не дивлячись на те, що в приграничних областях зерен і їх фрагментів частина атомів Карбону знаходиться в октапорах ОЦК-заліза, знижуючи рухливість атомів, присутність в них метастабільних атомних кластерів Fe–O–C і атомів Хлору призводить до збільшення опору руйнуванню (S_k) прокатаного заліза.

Автор роботи висловлює велику подяку за допомогу в проведенні експериментів Ю. Я. Мешкову, О. В. Шевченко, О. Д. Сміяну та О. І. Ковальову, без яких виконання цієї роботи було б складним.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. В. К. Белосевич, *Трение, смазка, теплообмен при холодной прокатке листовой стали* (Москва: Металлургия: 1989).
2. В. К. Белосевич, Н. П. Нетесов, В. И. Мелешко, *Эмульсии и смазки при холодной прокатке* (Москва: Металлургия: 1976).
3. М. М. Горенштейн, *Трение и технологические смазки при прокатке* (Киев: Техника: 1979).
4. А. П. Грудев, Ю. В. Зильберг, В. Т. Тилик, *Трение и смазки при обработке*

- металлов давлением* (Москва: Металлургия: 1982).
5. А. П. Грудев, В. Т. Тилик, *Технологические смазки в прокатном производстве* (Москва: Металлургия: 1975).
6. Ю. М. Виноградов, *Трение и износ модифицированных металлов* (Москва: Наука: 1972).
7. А. А. Гуреев, П. П. Заскалько, И. Э. Виноградова, Н. М. Муминджанов, В. Х. Корсунский, *Химия и технология топлив и масел*, № 7: 61 (1980).
8. Р. М. Маивиевский, Д. К. Шульце, И. А. Буняковский, *Исследование смазочных материалов при трении. О связи между термической стабильностью химически активных присадок к смазочным маслам и их триботехническими свойствами при трении* (Москва: Наука: 1981).
9. Л. М. Роев, Л. М. Артюховская, В. Я. Скляр, Л. А. Редько, Р. А. Свищук, *Украинский химический журнал*, 44, № 12: 1290 (1978).
10. В. В. Тихонович, *Металлофиз. новейшие технол.*, 37, № 6: 817 (2015).
11. С. С. Горелик, Л. Н. Расторгуев, Ю. А. Скаков, *Рентгенографический и электронно-оптический анализ* (Москва: Металлургия: 1970).
12. Н. И. Комяк, Ю. Г. Мясников, *Рентгеновские методы и аппаратура для определения напряжений* (Ленинград: Наука: 1972).
13. А. И. Ковалев, Г. В. Щербединский, *Современные методы исследования поверхности металлов и сплавов* (Москва: Металлургия: 1989).
14. А. И. Ковалев, В. П. Мишина, Г. В. Щербединский, *Металлофизика*, 9, № 3: 112 (1987).
15. D. Singh, *Plane Waves, Pseudopotentials and LAPW Method* (Kluwer Academic: 1994).
16. J. P. Perdew, S. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Let.*, 77: 3865 (1996).
17. P. Blaha, K. Schwarz, G. K. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luits, *WIEN2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculation Crystal Properties* (Austria: Techn. Universitat Wien: 2001). ISBN 3-9501031-1-2
18. В. В. Горский, Ю. Я. Мешков, В. П. Темненко, В. В. Тихонович, Б. С. Шаповал, А. В. Шевченко, Л. М. Шелудченко, *Металлофизика*, 12, № 2: 57 (1990).
19. Ю. Я. Мешков, Г. А. Пахаренко, *Структура металла и хрупкость стальных изделий* (Киев: Наукова думка: 1985).
20. K. Masuda-Jindo, *phys. status solidi (b)*, 134: 545 (1986).
21. А. В. Панин, В. Е. Панин, И. П. Чернов, Ю. И. Почивалов, М. С. Казаченок, А. А. Сон, Р. З. Валиев, В. И. Копылов, *Физическая механика*, 4, № 6: 87 (2001).
22. А. В. Панин, В. А. Клеменов, Ю. И. Почивалов, А. А. Сон, *Физическая механика*, 4, № 4: 85 (2001).
23. А. В. Панин, В. А. Клеменов, Н. Л. Абрамовская, А. А. Сон, *Физическая механика*, 3, № 1: 83 (2000).
24. Е. Т. Белый, *Нові матеріали і технології в металургії та машинобудуванні*, № 1: 77 (2008).
25. А. А. Алиев, В. П. Булгаков, Б. С. Приходько, *Вестник Астраханского государственного технического университета*, № 1: 8 (2004).
26. С. А. Котречко, Ю. Я. Мешков, К. П. Рябошапка, Н. Н. Стеценко, *Металлофиз. новейшие технол.*, 22, № 5: 70 (2000).
27. С. А. Котречко, В. Н. Грищенко, С. А. Мамедов, *Металлофиз. новейшие технол.*, 37, № 5: 649 (2015).

28. С. А. Котречко, Ю. Я. Мешков, Г. С. Меттус, Д. И. Никоненко, *Проблемы прочности*, № 1: 72 (2000).
29. С. А. Котречко, *Металлофиз. новейшие технол.*, **23**, № 1: 103 (2001).
30. Э. В. Козлов, Н. А. Конева, Н. А. Попова, *Письма о материалах*, № 3: 113 (2013).
31. В. В. Горский, А. Н. Грипачевский, В. В. Тихонович, В. Н. Уваров, *Успехи физ. мет.*, **4**, № 4: 271 (2003).
32. В. В. Тихонович, *Металлофиз. новейшие технол.*, **40**, № 8: 1005 (2018).
33. Д. Бриггс, М. П. Сих, *Анализ поверхности методами оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии* (Москва: Мир: 1987).
34. R. L. Blake, R. E. Nessevick, T. Zoltai, and L. W. Finger, *American Mineralogist*, **51**: 123 (1966).
35. В. В. Тихонович, В. Н. Уваров, *Успехи физ. мет.*, **12**, № 2: 209 (2011).
36. В. В. Тихонович, *Металлофиз. новейшие технол.*, **33**, № 12: 1671 (2011).
37. R. S. Knox and A. Gold, *Symmetry in the Solid State* (New York: W. A. Benjamin Inc.: 1964).

REFERENCES

1. V. K. Belosevich, *Trenie, Smazka, Teploobmen pri Kholodnoy Prokatke Listovoy Stali* (Moscow: Metallurgiya: 1989) (in Russian).
2. V. K. Belosevich, N. P. Netesov, and V. I. Meleshko, *Emulsii i Smazki pri Kholodnoy Prokatke* (Moscow: Metallurgiya: 1976) (in Russian).
3. M. M. Gorenshcheyn, *Trenie i Tekhnologicheskie Smazki pri Prokatke* (Kyiv: Tekhnika: 1979) (in Russian).
4. A. P. Grudev, Yu. V. Zil'berg, and V. T. Tilik, *Trenie i Smazki pri Obrabotke Metallov Davleniem* (Moscow: Metallurgiya: 1982) (in Russian).
5. A. P. Grudev and V. T. Tilik, *Tekhnologicheskie Smazki v Prokatnom Proizvodstve* (Moscow: Metallurgiya: 1982) (in Russian).
6. Yu. M. Vinogradov, *Trenie i Iznos Modifitsirovannykh Metallov* (Moscow: Nauka: 1972) (in Russian).
7. A. A. Gureev, P. P. Zaskal'ko, I. E. Vinogradova, N. M. Mumindzhanov, and V. Kh. Korsunskiy, *Khimiya i Tekhnologiya Topliv i Masel*, No. 7: 61 (1980) (in Russian).
8. R. M. Maivievskiy, D. K. Shul'tse, and I. A. Bunyakovskiy, *Issledovanie Smazochnykh Materialov pri Trenii. O Svyazi Mezhdue Termicheskoy Stabilnostyu Khimicheskimi Aktivnykh Prisadok k Smazochnym Maslam i Ikh Tribotekhnicheskimi Svoystvami pri Trenii* (Moscow: Nauka: 1981) (in Russian).
9. L. M. Roev, L. M. Artyukhovskaya, V. Ya. Sklyar, L. A. Red'ko, and R. A. Svishchuk, *Ukrainskiy Khimicheskii Zhurnal*, **44**, No. 12: 1290 (1978) (in Russian).
10. V. V. Tykhonovych, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **37**, No. 6: 817 (2015) (in Russian).
11. S. S. Gorelik, L. N. Rastorguev, and Yu. A. Skakov, *Rentgenograficheskiy i Elektronno-Opticheskiy Analiz* (Moscow: Metallurgiya: 1970) (in Russian).
12. N. I. Komyak and Yu. G. Myasnikov, *Rentgenovskie Metody i Apparatura dlya Opredeleniya Napryazheniy* (Leningrad: Nauka: 1972) (in Russian).
13. A. I. Kovalyov and G. V. Scherbedinskiy, *Sovremennye Metody Issledovaniya Poverkhnosti Metallov i Splavov* (Moscow: Metallurgiya: 1989) (in Russian).

14. A. I. Kovalyov, V. P. Mishina, and G. V. Scherbedinskiy, *Metallofizika*, **9**, No. 3: 112 (1987) (in Russian).
15. D. Singh, *Plane Waves, Pseudopotentials and LAPW Method* (Kluwer Academic: 1994).
16. J. P. Perdew, S. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, **77**: 3865 (1996).
17. P. Blaha, K. Schwarz, G. K. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luits, *WIEN2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculation Crystal Properties* (Austria: Techn. Universitat Wien: 2001). ISBN 3-9501031-1-2
18. V. V. Gorskiy, Yu. Ya. Meshkov, V. P. Temnenko, V. V. Tykhonovych, B. S. Shapoval, A. V. Shevchenko, and L. M. Sheludchenko, *Metallofizika*, **12**, No. 2: 57 (1990) (in Russian).
19. Yu. Ya. Meshkov and G. A. Pakhareno, *Struktura Metalla i Khrupkost Stalnykh Izdeliy* (Kyiv: Naukova Dumka: 1985) (in Russian).
20. K. Masuda-Jindo, *phys. status solidi (b)*, **134**: 545 (1986).
21. A. V. Panin, V. E. Panin, I. P. Chernov, Yu. I. Pochivalov, M. S. Kazachenok, A. A. Son, R. Z. Valiev, and V. I. Kopylov, *Fizicheskaya Mekhanika*, **4**, No. 6: 87 (2001) (in Russian).
22. A. V. Panin, V. A. Klemenov, Yu. I. Pochivalov, and A. A. Son, *Fizicheskaya Mekhanika*, **4**, No. 4: 85 (2001) (in Russian).
23. A. V. Panin, V. A. Klemenov, N. L. Abramovskaya, and A. A. Son, *Fizicheskaya Mekhanika*, **3**, No. 1: 83 (2000) (in Russian).
24. E. T. Bilyy, *Novi Materialy i Tekhnologii v Metalurgii ta Mashinobuduvanni*, No. 1: 77 (2008) (in Ukrainian).
25. A. A. Aliev, V. P. Bulgakov, and B. S. Prihod'ko, *Vestnik Astrakhanskogo Gosudarstvennogo Tekhnicheskogo Universiteta*, No. 1: 8 (2004) (in Russian).
26. S. A. Kotrechko, Yu. Ya. Meshkov, K. P. Ryaboshapka, and N. N. Stetsenko, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **22**, No. 5: 70 (2000) (in Russian).
27. S. A. Kotrechko, V. N. Grishchenko, and S. A. Mamedov, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **37**, No. 5: 649 (2015) (in Russian).
28. S. A. Kotrechko, Yu. Ya. Meshkov, G. S. Mettus, and D. I. Nikonenko, *Problemy Prochnosti*, No. 1: 72 (2000) (in Russian).
29. S. A. Kotrechko, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **23**, No. 1: 103 (2001) (in Russian).
30. E. V. Kozlov, N. A. Koneva, and N. A. Popova, *Pisma o Materialakh*, No. 3: 113 (2013) (in Russian).
31. V. V. Gorskiy, A. N. Gripachevskiy, V. V. Tykhonovych, and V. N. Uvarov, *Usp. Fiz. Met.*, **4**, No. 4: 271 (2003) (in Russian).
32. V. V. Tykhonovych, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **40**, No. 8: 1005 (2018) (in Russian).
33. D. Briggs and M. P. Sikh, *Analiz Poverkhnosti Metodami Ozhe- i Rentgenovskoy Fotoelektronnoy Spektroskopii* (Moscow: Mir: 1987) (in Russian).
34. R. L. Blake, R. E. Nessevick, T. Zoltai, and L. W. Finger, *American Mineralogist*, **51**: 123 (1966).
35. V. V. Tykhonovych and V. N. Uvarov, *Usp. Fiz. Met.*, **12**, No. 2: 209 (2011) (in Russian).
36. V. V. Tykhonovych, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **33**, No. 12: 1671 (2011) (in Russian).
37. R. S. Knox and A. Gold, *Symmetry in the Solid State* (New York: W. A. Benjamin Inc.: 1964).