

PACS numbers: 61.46.Hk, 62.20.F-, 62.20.Qp, 68.37.-d, 73.20.Hb, 81.40.Pq, 82.80.Pv

**Формування зносостійкого ультрадисперсного  
та наноструктурованого матеріалу на поверхнях тертя  
хромистих криць. Ч. 2. Вплив активних хемічних елементів  
робочого середовища та домішкових атомів вихідного металу  
на електронну структуру та механізм деформації поверхневих  
шарів тертя**

**В. В. Тихонович**

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

За допомогою Оже-електронної спектроскопії досліджено еволюцію хемічного складу меж зерен під час нашарування мікрооб'ємів металу на поверхні тертя. Показано, що нашарування металу на поверхні тертя супроводжується розчиненням карбідної фази та насиченням Оксигеном з робочого середовища. Більша частина атомів Оксигену й атоми Карбону розчинених карбідів перебувають у шарах тертя у вигляді твердого розчину в структурно дезорганізованих примежових областях зерен. За допомогою аналізу протяжної тонкої структури спектрів втрати енергії розсіяних електронів визначено індивідуальне найближче атомове оточення домішкових атомів у примежових областях зерен. Встановлено, що атоми Карбону на межах зерен деформованого вихідного металу знаходяться в октапорах ОЦК-стопу заліза з Хромом і утворюють дисперсну карбідну фазу типу  $(\text{Cr}, \text{Fe})_7\text{C}_3$ . В примежових областях зерен поверхневих шарів тертя дрібнодисперсна карбідна фаза  $(\text{Cr}, \text{Fe})_7\text{C}_3$  зникає. При цьому значна

Corresponding author: Viktor Vadymovych Tykhonovych  
E-mail: [tvv@imp.kiev.ua](mailto:tvv@imp.kiev.ua)

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

Citation: V. V. Tykhonovych, Formation of Wear-Resistant Superdispersed and Nanostructured Material on Friction Surfaces of Chromium Steels. Pt. 2. Effect of Active Chemical Elements of the Working Medium and Impurity Atoms of the Original Metal on the Electronic Structure and Deformation Mechanism of the Surface Layers of Friction, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **45**, No. 1: 15–44 (2023) (in Ukrainian). DOI: [10.15407/mfint.45.01.0015](https://doi.org/10.15407/mfint.45.01.0015)

кількість атомів Карбону переходить у нові кристалоструктурні позиції, що утворюють разом з атомами Оксигену й атомами металу метастабільні атомові кластери Fe–O–C (Fe–Cr–O–C). За допомогою зонних розрахунків в LAPW-наближенні з використанням повного потенціалу та градієнтної корекції електронної густини (GGA — generalized gradient approximation) досліджено вплив домішкових атомів на електронну структуру та характер міжатомових зв'язків у приміжових областях зерен. Показано, що атоми Карбону в октапорах стопу ОЦК-заліза з Хромом утворюють міцні ковалентні зв'язки з їхніми довкілними атомами металу. Вони понижують рухливість атомів і збільшують деформаційне зміцнення металу. Метастабільні атомові кластери Fe–O–C (Fe–Cr–O–C) й атоми металу навколо них розділяють області з пониженою електронною густиною. Наслідком цього є обмежена участь валентних електронів у формуванні зв'язків між атомами металу й атомами кластерів. Тому на ділянках меж зерен зі зростання метастабільних атомових кластерів може відбуватися легке руйнування міжатомових зв'язків за локальної деформації металу. Також цьому сприяє нестійкість міжатомових зв'язків, сформованих  $3d$ -електронами атомів металу, що входять до складу кластерів, по відношенню до зсуву атомів. Показано, що накопичення на межах зерен метастабільних атомових кластерів Fe–O–C (Fe–Cr–O–C) й ультрадисперсної оксидної фази  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> може сприяти виникненню під час нашарування металу на поверхні тертя динамічних систем, механізм деформації яких пов'язаний з колективними формами руху дефектів кристалічної ґратниці. А у випадку дуже інтенсивних імпульсних високоенергетичних впливів викликати перехід насичених Оксигеном і Карбоном ультрадисперсних систем у квазірідкий структурно нестійкий стан, за якого формується кристалоаморфний наноструктурований матеріал.

**Ключові слова:** електронна структура, міжатомові зв'язки, наноструктурований матеріал, ультрадисперсна структура, пластична деформація, дефекти кристалічної ґратниці, найближче атомове оточення домішкових атомів, поверхневі шари тертя.

The evolution of the chemical composition of grain boundaries during layering of metal microvolumes on the friction surfaces is studied using Auger electron spectroscopy. Metal layering on the friction surfaces leads to its saturation with oxygen from the working medium and dissolution of the carbide phase. Most of both the oxygen atoms and the carbon atoms of dissolved carbides are in friction layers in the form of a solid solution in structurally disorganized near-boundary regions of grains. The individual nearest atomic surrounding of impurity atoms in the near-boundary regions of grains is determined by analysing the extended fine structure of the scattered electron energy loss spectra (EELS). The carbon atoms at the grain boundaries of the deformed original metal are located in the octahedral pores of the b.c.c.-iron-chromium alloy and form a dispersed carbide phase (Cr, Fe)<sub>7</sub>C<sub>3</sub>. The finely dispersed carbide phase (Cr, Fe)<sub>7</sub>C<sub>3</sub> disappears in the near-boundary regions of the grains of the friction surface layers. In this case, a significant number of carbon atoms are transferred to new crystal structure positions. Together with oxygen atoms and metal atoms, they form metastable Fe–O–C (Fe–Cr–O–C) atomic clusters. The effect of impurity atoms on the electronic struc-

ture and character of interatomic bonds in the near-boundary regions of grains is studied using zone calculations within the LAPW approximation using the full potential and the generalized gradient correction of electron density (GGA). As shown, the carbon atoms in the octahedral pores of the b.c.c.-iron–chromium alloy form strong covalent bonds with the surrounding metal atoms. They reduce the mobility of atoms and increase the work hardening of the metal. Metastable Fe–O–C (Fe–Cr–O–C) atomic clusters and the metal atoms around them separate regions with low electron density. The consequence of this is the limited participation of valence electrons in the formation of bonds between the metal atoms and the clusters' atoms. These bonds are easily destroyed during local deformation of the metal. This increases the plasticity of the metal in places of accumulation of metastable atomic clusters. The instability of the interatomic bonds formed by 3d electrons of clusters' metal atoms with the shift of the atoms also contributes to this effect. As shown, metal layering on the friction surfaces causes the accumulation of metastable atomic clusters Fe–O–C (Fe–Cr–O–C) and ultrafine oxide phase  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> at the grain boundaries of friction layers. This one contributes to the formation of dynamic systems in the friction layers. The mechanism of deformation of these systems is connected with the collective forms of motion of defects in the crystal lattice. Therefore, a high-energy impulse impact on the ultrafine systems saturated with oxygen and carbon can transfer them into a structurally unstable state. In this case, a crystal-amorphous nanostructured material is formed.

**Key words:** electronic structure, interatomic bonds, nanostructured material, finely dispersed structure, plastic deformation, crystal lattice defects, the nearest atomic surrounding of impurity atoms, surface layers of friction.

*(Отримано 26 вересня 2022 р.; остаточн. варіант — 4 жовтня 2022 р.)*

## 1. ВСТУП

Практично будь-яка дія на матеріал вузлів тертя передається через робочу поверхню, тому властивості її поверхневих шарів, як правило, визначають поведінку та експлуатаційні характеристики всього виробу. Незважаючи на велику кількість наукових праць в галузі трибології, сьогодні відсутня достатня кількість фундаментальних знань про фізико-хімічні процеси, що відбуваються в поверхневих шарах металів при терті. Це пов'язано з тим, що мікрооб'єми металу, прилеглі до плям контакту взаємодійних поверхонь, піддаються інтенсивним імпульсним зовнішнім термомеханічним впливам. Тому структурно-фазові перетворення в зоні контакту тіл, що труться, можуть докорінно відрізнятися від традиційних механізмів фізико-хімічних взаємодій металів в умовах, близьких до рівноважних.

В попередній частині цієї статті було встановлено, що перехід у водно-повітряному середовищі пари тертя криця 130X17–криця 20X13 в стаціонарний режим роботи з мінімальними зносом і кое-

фіцієнтом тертя відбувається завдяки самоорганізації на поверхнях контакту обох тіл зносостійких наддрібнодисперсних покриттів. Ці покриття складаються з якісно нового наддрібнозернистого матеріалу, який може містити до 25 ат. % Оксигену та Карбону. Матеріал самоорганізованих покриттів має високі в порівнянні з деформованим вихідним металом твердість і пружність і більш стійкий до зовнішніх циклічних термомеханічних навантажень. Завдяки цим властивостям самоорганізовані зносостійкі покриття забезпечують перехід контактної пари тертя в стаціонарний режим роботи з мінімальними зносом і коефіцієнтом тертя.

Було показано, що самоорганізовані зносостійкі покриття складаються з окремих шарів і є продуктом багаторазового нашарування на поверхні тертя мікроставів металу, які утворюються в результаті адгезійної взаємодії контактувальних тіл під час приробки вузлів тертя. Нашарування на поверхні тертя мікрооб'ємів металу відбувається в умовах імпульсних високоенергетичних впливів, що приводить до виникнення динамічних систем, механізм деформації яких пов'язаний з колективними формами руху дефектів кристалічної ґратниці. Він суттєво відрізняється від традиційних механізмів деформації, що спостерігаються у випадку прокатки масивних зразків. Через це шари тертя складаються з ультрадисперсних систем з просторово дезорієнтованими зернами, межі яких утворені розгалуженими дислокаційними скупченнями і мають просторово протяжну форму. Інтенсивна пластична деформація мікрооб'ємів металу при утворенні поверхневих шарів тертя супроводжується розчиненням карбідної фази і насиченням металу Оксигеном з робочого середовища за рахунок термомеханічної деструкції молекул води в місцях контакту мікроставів. Переважна частина атомів Оксигену і атоми Карбону розчинених карбідів перебувають в шарах тертя у вигляді твердого розчину в структурно-дезорганізованих приміжових областях зерен, не утворюючи будь-яких хемічних сполук з атомами вихідних металів.

Також було встановлено, що у випадку великої інтенсивності імпульсних високоенергетичних впливів, коли колективні форми руху дефектів кристалічної ґратниці не здатні забезпечити подальшу швидкісну деформацію мікрооб'ємів металу, що нашаровуються на поверхні тертя, відбувається фазовий перехід насичених Оксигеном і Карбоном ультрадисперсних систем в квазірідкий структурно нестійкий стан. Наслідком цього є поява кристалоаморфного наноструктурованого матеріалу в кінцевій частині деяких шарів тертя. Наноструктурований матеріал має чітку межу з ультрадисперсними системами, містить максимальну кількість атомів Оксигену і відрізняється великою твердістю та пружністю.

Така поведінка металу не є стандартною. Тому дослідження фізико-хемічних процесів, що здатні викликати зміну механізму де-

формації мікрооб'ємів металу при нашаруванні на поверхні тертя, має велике значення для розвитку наших знань в галузі фундаментальної фізики і дасть змогу більш глибоко зрозуміти механізм утворення на поверхнях контакту якісно нового ультрадисперсного та наноструктурованого матеріалу шарів тертя з унікальними фізико-механічними властивостями.

Відомо, що пластична деформація металу дуже залежить від властивостей меж зерен. Матеріал поверхневих шарів тертя відрізняється великим вмістом атомів Оксигену і Карбону (до 25 ат.%), більшість з яких знаходиться саме в структурно-дезорганізованих примежових областях зерен, не утворюючи будь-яких хемічних сполук з атомами вихідних металів. Це може істотно вплинути на властивості металу та його поведінку в умовах інтенсивної швидкісної деформації.

Тому великий інтерес викликає комплексне дослідження: еволюції хемічного складу примежових областей зерен в процесі утворення шарів тертя, індивідуального найближчого атомового оточення домішкових атомів в примежових областях зерен, впливу домішкових атомів на електронну структуру і характер міжатомових зв'язків в примежових областях зерен.

Експериментальні та теоретичні дослідження в цій галузі дадуть можливість глибше зрозуміти механізм впливу активних хемічних елементів робочого середовища і домішкових атомів вихідних металів на хід пластичної деформації поверхневих шарів тертя і пояснити унікальні фізико-механічні властивості їхньої наддрібнодисперсної структури. Вивченню цих питань присвячена дана частина роботи.

## 2. МЕТОДИКИ ДОСЛІДЖЕНЬ

Аналіза локального розподілу домішкових атомів в поверхневих шарах тертя проводилася методом Оже-електронної спектроскопії, оскільки з її допомогою можна визначити вміст хемічних елементів в поверхневому шарі товщиною 1–3 атомових шарів [1]. Дослідження проводилися на приладі LAS-2000 («RIBER»). Для визначення вмісту хемічних елементів на межах зерен безпосередньо в приладі здійснювалося крихке руйнування зразків за температури  $-196^{\circ}\text{C}$  і вакуумі  $1,3 \cdot 10^{-8}$  Па. Поверхні руйнування були розташовані перпендикулярно поверхням тертя. Для Оже-аналізи поверхонь зламу спеціально вибиралися ділянки міжкристалітного руйнування матеріалу, що відповідають межах зерен. 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.

Для розуміння фізичного механізму багатокомпонентної внутрішньої адсорбції, яка розвивається в зонах контактної взаємодії

металів в умовах тертя ковзання, досліджувалося індивідуальне найближче атомове оточення атомів домішок. З цією метою проводилася аналіза протяжної тонкої структури спектрів втрати енергії розсіяних електронів. Ця метода, докладно викладена в роботах [2, 3], дає змогу з високою точністю уявити геометрію ближнього порядку, а в граничному випадку — одержати парціальні радіальні функції і визначити міжатомові відстані. Протяжну тонку структуру спектрів втрати енергії електронів від сегрегацій на межах зерен реєстрували на приладі ESCALAB-MK-II, фірми VG. Так само як у попередньому випадку безпосередньо в камері приладу здійснювалося крихке руйнування зразків за температури  $-196^{\circ}\text{C}$  і вакуумі  $10^{-9}$  Па. Поверхні руйнування були розташовані перпендикулярно поверхням тертя. Досліджувалися ділянки інтеркристалітного руйнування, з розташованими на них межами зерен. Гармонійна аналіза амплітудних модуляцій в електронних спектрах дала змогу ідентифікувати найближче оточення атомів в сегрегації і одержати інформацію про міжатомові відстані з точністю до  $0,2 \text{ \AA}$ .

Аналіза впливу домішкових атомів на електронну структуру і характер міжатомових зв'язків в примежових областях зерен проводилася за допомогою програмного комплексу «WIEN2k». Були проведені зонні розрахунки в LAPW-наближенні [4] з використанням повного потенціалу і градієнтної апроксимації електронної густини (GGA — generalized gradient approximation) в формі [5]. Для розрахунку повної і парціальних густин електронних станів використовувався спин-поляризований варіант LAPW-методи [6]. В якості необхідних для розрахунків вихідних структурних параметрів були використані дані електронної мікроскопії про фазовий склад металів і спектроскопії високої роздільної здатності енергетичних втрат розсіяних електронів про найближче оточення атомів в сегрегації.

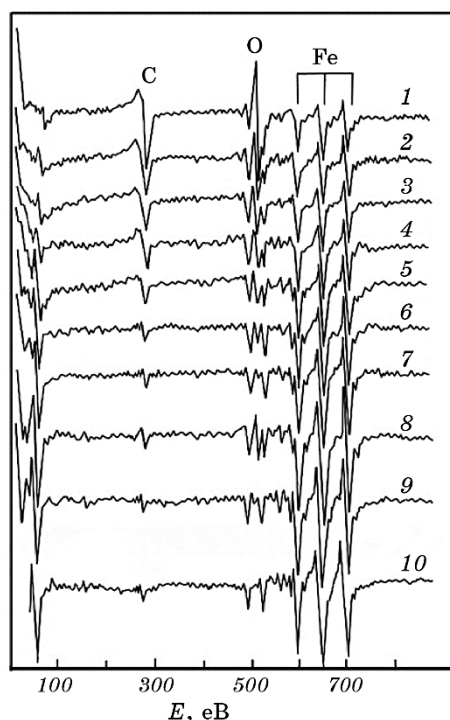
Радіуси MT (muffin-tin)-сфер вибиралися з міркування мінімізації розмірів міжсферної області. При розрахунках густини станів використовувалося 1000 точок в незвідній частині першої Бріллюєвської зони. Добуток радіуса MT-сфери мінімального об'єму ( $R_{\text{mt}}$ ) і максимального значення хвильового вектора плоских хвиль ( $K_{\text{max}}$ ) 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. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Аналіза хемічного складу меж зерен та локального розподілу домішкових атомів в їх об'ємі проводилася методом Оже-електронної спектроскопії. Досліджувались межі зерен, розташовані на різній відстані від поверхонь тертя. Незважаючи на те, що руйнування

зразків в камері приладу здійснювалось за температури  $-196^{\circ}\text{C}$ , фасетки крихкого відколу поверхневих шарів тертя вдалося одержати лише на ділянках з максимальним розміром зерен та мінімальним вмістом атомів Оксигену. Ці ділянки були розташовані біля початку шарів тертя, якщо рухатись вздовж напрямку нашарування мікрооб'ємів металу на робочі поверхні.

На рисунку 1 наведено спектри Оже-електронів, зняті від меж зерен на ділянках, розташованих на початку поверхневих шарів тертя, безпосередньо під ними і на глибині зразків. З рисунка видно, що хімічний склад меж зерен шарів тертя суттєво відрізняється від хімічного складу меж зерен деформованого та недеформованого вихідного металу. Нашарування на поверхні тертя мікрооб'ємів



**Рис. 1.** Спектри Оже-електронів від меж зерен шару тертя (1–7), деформованого (8, 9) і недеформованого (10) вихідного металу криці 130X17 без щавлення йонним пучком (1, 8, 10) і з щавленням протягом 2 (2), 5 (3, 9), 10 (4), 15 (5), 20 (6) і 35 (7) хв.

**Fig. 1.** The spectra of Auger electrons from the grain boundaries of the friction layer (1–7), the deformed (8, 9) and the non-deformed (10) initial metal of steel 130X17. The spectra were taken without surface etching by ion beam (1, 8, 10) and after surface etching during 2 (2), 5 (3, 9), 10 (4), 15 (5), 20 (6) and 35 (7) min.

металу при утворенні шарів тертя приводить до суттєвого збагачення меж зерен атомами Оксигену і Карбону. Межі зерен деформованого вихідного металу, безпосередньо прилеглого до шарів тертя, також збагачуються атомами Оксигену, але їх кількість є незначною.

Аналіза форми піку Оже-електронів Карбону свідчить про те, що атоми Карбону на межах зерен шарів тертя і деформованого вихідного металу знаходяться переважно у твердому розчині. У той час як у недеформованого вихідного металу атоми Карбону на межах зерен знаходяться переважно в карбідній фазі.

Дослідження розподілу домішкових атомів при переході від меж зерен до їх об'єму здійснювалося шляхом поетапного щавлення аналізованої поверхні йонним пучком з подальшою реєстрацією спектрів Оже-електронів. Це робилося доти поки аналізована поверхня не заглиблювалася в об'єм зерна на стільки, що концентрація домішкових елементів переставала змінюватися упродовж чергового пошарового щавлення. З рисунку 1 видно, що з рухом від меж до об'єму зерен поверхневих шарів тертя кількість атомів Карбону і Оксигену істотно зменшується. Ширина примежової зони, збагаченої цими елементами, порівняна з шириною дислокаційних скупчень, що утворюють межі зерен, які спостерігались за допомогою трансмісійної електронної мікроскопії в попередній частині статті. Тому можна зробити висновок про те, що домішкові атоми в поверхневих шарах тертя переважно знаходяться в утворених скупченнями дислокацій примежових областях зерен. Аналіза форми піку Оже-електронів Карбону свідчить про те, що в примежових областях зерен атоми Карбону знаходяться переважно в твердому розчині, в той час як, в об'ємі зерен Карбон знаходиться в карбідній фазі.

У зерен деформованого вихідного металу, розташованого безпосередньо під поверхневими шарами тертя, кількість атомів Карбону майже не змінюється при переході від меж до об'єму. Ширина примежової зони, збагаченої Оксигеном, відповідає декільком атомовим шарам. Аналіза форми піку Оже-електронів Карбону свідчить про те, що на межах зерен деформованого вихідного металу атоми Карбону знаходяться переважно в твердому розчині, в той час як, в об'ємі зерен Карбон знаходиться в карбідній фазі. У зерен недеформованого вихідного металу Карбон як на межах зерен, так і в їх об'ємі знаходиться переважно в карбідній фазі.

Результати Оже-спектральної аналізи підтверджують висновки попередньої частини статті про те, що інтенсивна пластична деформація мікрооб'ємів металу при утворенні шарів тертя супроводжується розчиненням карбідної фази і насиченням металу Оксигеном з робочого середовища за рахунок термомеханічної деструкції молекул води в місцях контакту мікрровиступів. Атоми Оксигену й атоми Карбону розчинених карбідів знаходяться в шарах тертя в



**ТАБЛИЦЯ 1.** Пари атомів, що зустрічаються на межах зерен криці 130X17, і відстані між ними.

**TABLE 1.** The pairs of atoms meeting on the grain boundaries of steel 130X17 and the distance between them.

№ п/п	Кристалоструктурна позиція атомів	Деформований вихідний метал		Поверхневі шари тертя	
		Пари атомів	Відстань, Å	Пари атомів	Відстань, Å
1	Металева матриця	Fe–Fe	2,45	Fe–Fe	2,45
2		Fe–Cr	2,44	Fe–Cr	2,45
3	Атоми С в октапорах ОЦК-заліза	Fe–C	1,42	Fe–C	1,42
4		Cr–C	1,90		
5	Карбіди (Cr, Fe) <sub>7</sub> C <sub>3</sub>	Cr–Cr	2,43		
6		Fe–Cr	2,44		
7	Оксиди $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			Fe–O	1,91
8				Fe–O	2,14
9	Метастабільні клас- тери Fe–O–C			Fe–C	2,52
10				Fe–O	2,00
11				C–O	1,45

структурно-дезорганізованих примежових областях зерен.

В результаті термомеханічної деструкції молекул води крім атомів Оксигену виділяються також атоми Гідрогену. Тому їх наявність в поверхневих шарах тертя контролювалася за допомогою установки Itpac DO-O1 фірми Adamele. Результати досліджень свідчать про відсутність насичення поверхневих шарів металу атомами Гідрогену.

Для розуміння фізичного механізму багатокомпонентної внутрішньої адсорбції, яка розвивається в умовах тертя при насиченні поверхневих шарів Оксигеном і Карбоном, на межах зерен досліджувалося індивідуальне найближчим атомове оточення атомів домішок. З цією метою в роботі використовувалася аналіза протяжної тонкої структури спектрів втрати енергії розсіяних електронів.

Сpektри знімалися від меж зерен на ділянках інтеркристалітного руйнування поверхневих шарів тертя і деформованого вихідного металу, розташованого під ними. Протяжна тонка структура спектрів втрати енергії розсіяних електронів від сегрегацій на межах зерен фіксувалася в області низьких енергій в діапазоні до 200 eV

від лінії пружньо розсіяних електронів або поблизу характеристичних Оже-ліній. Гармонійна аналіза амплітудних модуляцій, присутніх в електронних спектрах, дала змогу ідентифікувати найближче оточення атомів у сегрегаціях і одержати інформацію про міжатомові відстані. В таблиці 1 наведено різні пари атомів, що зустрічаються на межах зерен криці 130X17, і відстані між ними.

З даних таблиці 1 видно, що атоми Карбону на межах зерен деформованого вихідного металу перебувають в двох кристалоструктурних позиціях, знаходячись в октапорах ОЦК-заліза і утворюючи дисперсні карбіди типу  $(\text{Cr}, \text{Fe})_7\text{C}_3$ . В роботі [7] було показано, що найменші міжатомові відстані Cr–C та Cr–Cr для карбіду  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  дорівнюють 1,91 та 2,45 Å, відповідно. Для бінарного карбіду  $(\text{Cr}, \text{Fe})_7\text{C}_3$  спостерігається невелике зменшення параметрів ґратниці зі збільшенням вмісту Fe, що відповідає експериментальним оцінкам для карбідів  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  та  $\text{Fe}_7\text{C}_3$  [8]. Об'єм елементарної комірки  $(\text{Cr}, \text{Fe})_7\text{C}_3$  при переході від карбіду Хрому до карбіду Феруму зменшується на 3%. Тому наведені в табл. 1 пари атомів 4–6 відповідають карбідній фазі  $(\text{Cr}, \text{Fe})_7\text{C}_3$ , що добре узгоджується з наведеними в попередній частині статті даними трансмісійної електронної мікроскопії та локальної рентгеноспектральної аналізи.

В примежових областях зерен поверхневих шарів тертя зникають пари атомів 4–6, що відповідають карбідній фазі  $(\text{Cr}, \text{Fe})_7\text{C}_3$ . Це добре узгоджується з висновками трансмісійної електронної мікроскопії, результати якої наведені в попередній частині статті, і Оже-спектральної аналізи, результати якої наведені в цій частині. Видно, що інтенсивна пластична деформація мікрооб'ємів металу при утворенні шарів тертя супроводжується розчиненням карбідної фази. Незважаючи на це атоми Карбону в примежових областях зерен поверхневих шарів тертя, як і в попередньому випадку, перебувають в двох різних кристалоструктурних позиціях. Перша з відс-

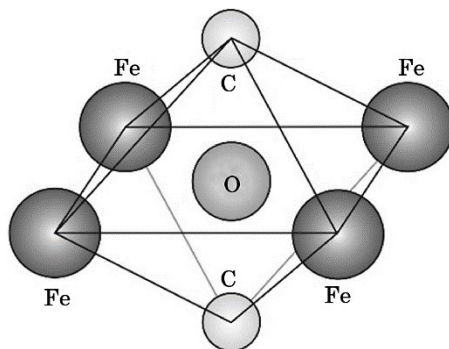
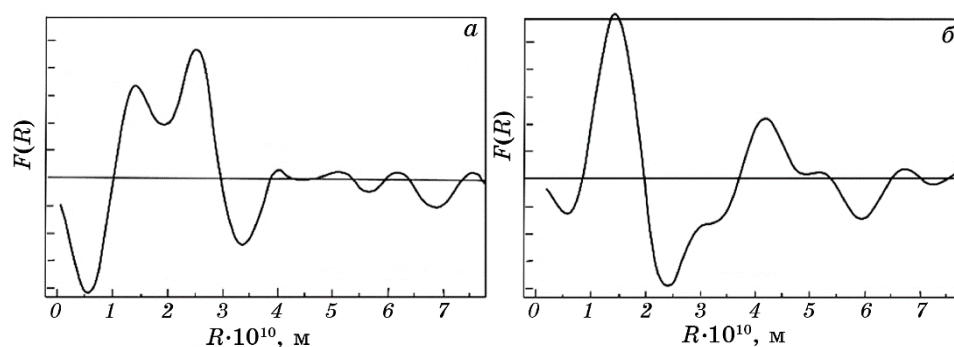


Рис. 2. Метастабільний атомовий кластер Fe–O–C.

Fig. 2. The metastable atomic cluster Fe–O–C.

тання С–Fe, що дорівнює  $1,42 \text{ \AA}$ , відповідає октапорі ОЦК-заліза. Аналіза наведених в табл. 1 даних дає змогу припустити, що друга позиція Карбону з відстанню С–Fe, що дорівнює  $2,52 \text{ \AA}$ , відповідає атомарному кластеру, який представляє собою октапору, в центрі якої знаходиться Оксиген, а два атоми Феруму у вершинах заміщено атомами Карбону (рис. 2).

Для перевірки цього припущення досліджували зразки відпалювали в робочій камері спектрометра при  $200^\circ\text{C}$  протягом 1 години у вакуумі  $1,3 \cdot 10^{-8}$  Па. Після чого від меж зерен поверхневих шарів тертя повторно реєстрували спектри Оже-електронів. Одержані дані свідчать про те, що при відпалі поверхня меж зерен збіднювалась Оксигеном, при цьому зникало оточення атомів Карбону атомами Феруму з відстанню  $2,52 \text{ \AA}$ . На рисунку 3 представлено результати реконструкції найближчого атомового оточення, яка була проведена за допомогою Фур'є-перетвору протяжної тонкої структури спектрів втрати енергії розсіяних електронів для випадків сегрегації на межах зерен поверхневих шарів тертя до і після відпалу зразків. Одержані Фур'є-трансформанти  $F(R)$  характеризують найближче оточення атомів Карбону в сегрегації. Для невідпаленого зразка (рис. 3, 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 атомового оточення  $2,52 \text{ \AA}$ . З рисунку 3, б видно, що відпал зразка приводить до зникнення другого піку, в той час як перший залишається. Мабуть, це пов'язано з тим, що атомові кластери Fe–O–C, які формуються на



**Рис. 3.** Фур'є-трансформанти спектрів втрати енергії розсіяних електронів поблизу краю поглинання Карбону, зняті від меж зерен поверхневих шарів тертя криці 130X17 до (а) і після (б) відпалу.

**Fig. 3.** The Fourier transforms of the spectra of the scattered electron energy loss near the absorption edge of carbon. Spectra were recorded from the grain boundaries of the surface friction layers of steel 130X17 before (a) and after (b) annealing.

межах зерен завдяки інтенсивній пластичній деформації мікрооб'ємів металу при утворенні шарів тертя, є метастабільними. При відпаді вони розпадаються, в результаті чого Оксиген йде в атмосферу, а атоми Карбону переходять в октапори.

З наведених в таблиці 1 даних видно, що насичення поверхневих шарів тертя атомами Оксигену з робочого середовища супроводжується появою на межах зерен дрібнодисперсної оксидної фази  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. В роботі [9] було показано, що для стандарту  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в першій координаційній сфері атомів Феруму, що складається з атомів Оксигену, реалізуються два набори міжатомових відстаней  $R = 1,94 \text{ \AA}$  (3 атома) і  $R = 2,12 \text{ \AA}$  (3 атома). Тому наведені в таблиці пари атомів Fe–O з відстанями  $1,91 \text{ \AA}$  і  $2,14 \text{ \AA}$  мабуть відповідають оксидній фазі.

**ТАБЛИЦЯ 2.** Постійні примітивної комірки, координати кристалографічно нееквівалентних атомів в частках відповідних ребер комірки і відповідні радіуси muffin-tin сфер ( $R_{\text{mt}}$ ) атомів для модельної межі структурних фрагментів ОЦК-стопу заліза з Хромом, утвореної атомами Карбону в октапорах кристалічної ґратниці.

**TABLE 2.** The primitive cell parameters, the coordinates of the crystallographic non-equivalent atoms in parts of the edges of the primitive cell and the radii of muffin-tin spheres ( $R_{\text{mt}}$ ) of atoms for the model boundary of the structural fragments of the b.c.c. alloy of iron with chromium formed by carbon atoms in the octahedral interstices of the crystal lattice.

АТОМ	$a = 11,4658 \text{ \AA}$	$b = 5,7329 \text{ \AA}$	$c = 5,7329 \text{ \AA}$	$R_{\text{mt}}, R_{\text{Bohr}}$
C1	0,500	0,250	0,250	1,60
	0,500	0,750	0,750	
C2	0,500	0,750	0,250	1,60
	0,500	0,250	0,750	
Fe(Cr)3	0,500	0,000	0,000	2,06(2,04)
Fe4	0,500	0,500	0,500	2,06
Fe5	0,330	0,250	0,250	2,06
	0,670	0,750	0,750	
Fe6	0,670	0,250	0,250	2,06
	0,330	0,750	0,750	
Fe7	0,750	0,000	0,000	2,06
	0,250	0,000	0,000	
Cr8	0,750	0,500	0,500	2,04
	0,250	0,500	0,500	
Fe9	0,875	0,750	0,750	2,06
	0,125	0,250	0,250	

Продовження ТАБЛИЦІ 2.

Continuation of TABLE 2.

Cr10	0,125	0,750	0,750	2,04
	0,875	0,250	0,250	
Fe11	0,000	0,000	0,000	2,06
Fe12	0,000	0,500	0,500	2,06
Fe13	0,500	0,500	0,000	2,06
	0,500	0,000	0,500	
Fe14	0,000	0,500	0,000	2,06
	0,000	0,000	0,500	
Fe15	0,330	0,750	0,250	2,06
	0,670	0,750	0,250	
	0,670	0,250	0,750	
	0,330	0,250	0,750	
	0,750	0,500	0,000	
Fe16	0,250	0,500	0,000	2,06
	0,750	0,000	0,500	
	0,250	0,000	0,500	
	0,875	0,250	0,750	
Fe17	0,125	0,250	0,750	2,06
	0,125	0,750	0,250	
	0,875	0,750	0,250	

Тип, кількість і індивідуальне атомове оточення атомів домішок суттєво впливають на електронну структуру і характер міжатомових зв'язків приміжових областей зерен. Вони можуть змінювати рухливість атомів, впливаючи на здатність матеріалу до самоорганізації структури та релаксації мікронапружень в умовах інтенсивної пластичної деформації.

З наведених даних видно, що інтенсивна пластична деформація мікрооб'ємів металу, що утворюють шари тертя, приводить до істотної зміни хемічного і фазового складу меж зерен. Замість карбідної фази на межах зерен поверхневих шарів тертя з'являються наддрібнодисперсні оксиди  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , а атоми Карбону знаходяться в двох різних кристалоструктурних позиціях, не утворюючи будь-яких хемічних сполук з атомами вихідних металів. Вони займають не тільки октапори ОЦК-заліза, значна частина атомів Карбону утворює разом з атомами Оксигену і Феруму нові метастабільні

атомові кластери Fe–O–C. Індивідуальне атомове оточення домішкових атомів визначає характер електронної структури і властивості міжатомових взаємодій. Можна припустити, що атоми Карбону, що знаходяться в двох різних кристалоструктурних позиціях, можуть по-різному впливати на фізико-механічні властивості металу.

З метою з'ясування цього моделювалися дві межі структурних фрагментів ОЦК-стопу заліза з Хромом. Одна з них була утворена атомами Карбону, що знаходяться в октапорах кристалічної ґратниці; інша — атомарними кластерами Fe–O–C, що представляють собою октапору, в центрі якої знаходиться атом Оксигену, а два атома Феруму на вершинах заміщені атомами Карбону. Структура і міжатомові відстані цього кластеру докладно описані вище.

**ТАБЛИЦЯ 3.** Постійні примітивної комірки, координати кристалографічно нееквівалентних атомів в частках відповідних ребер комірки і відповідні радіуси muffin-tin сфер ( $R_{\text{mt}}$ ) атомів для модельної межі структурних фрагментів ОЦК-стопу заліза з Хромом, утвореної метастабільними атомарними кластерами Fe–O–C (Fe–Cr–O–C).

**TABLE 3.** The primitive cell parameters, the coordinates of the crystallographic non-equivalent atoms in parts of the edges of the primitive cell and the radii of muffin-tin spheres ( $R_{\text{mt}}$ ) of atoms for the model boundary of the structural fragments of the b.c.c. alloy of iron with chromium formed by metastable atomic clusters Fe–O–C (Fe–Cr–O–C).

АТОМ	$a = 11,4658 \text{ \AA}$	$b = 5,7329 \text{ \AA}$	$c = 5,7329 \text{ \AA}$	$R_{\text{mt}}, R_{\text{Bohr}}$
O1	0,500	0,250	0,250	1,41
	0,500	0,750	0,750	
O2	0,500	0,750	0,250	1,41
	0,500	0,250	0,750	
Fe(Cr)3	0,500	0,000	0,000	2,05(2,00)
Fe4	0,500	0,500	0,500	2,05
	0,375	0,250	0,250	
C5	0,625	0,750	0,750	1,28
	0,625	0,250	0,250	
C6	0,375	0,750	0,750	1,28
	0,750	0,000	0,000	
Fe7	0,250	0,000	0,000	2,05
	0,750	0,500	0,500	
Cr8	0,250	0,500	0,500	2,00
	0,875	0,750	0,750	
Fe9	0,125	0,250	0,250	2,05

Продовження ТАБЛИЦІ 3.

Continuation of TABLE 3.

Cr10	0,125	0,750	0,750	2,00
	0,875	0,250	0,250	
Fe11	0,000	0,000	0,000	2,05
Fe12	0,000	0,500	0,500	2,05
Fe13	0,500	0,500	0,000	2,05
	0,500	0,000	0,500	
Fe14	0,000	0,500	0,000	2,05
	0,000	0,000	0,500	
C15	0,375	0,750	0,250	1,28
	0,625	0,750	0,250	
	0,625	0,250	0,750	
	0,375	0,250	0,750	
	0,750	0,500	0,000	
Fe16	0,250	0,500	0,000	2,05
	0,750	0,000	0,500	
	0,250	0,000	0,500	
	0,875	0,250	0,750	
Fe17	0,125	0,250	0,750	2,05
	0,125	0,750	0,250	
	0,875	0,750	0,250	

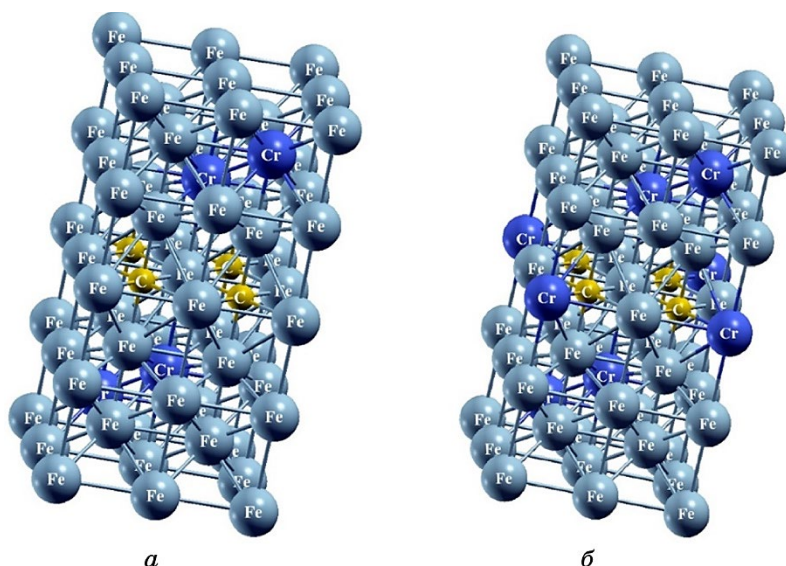
Незважаючи на те, що метал поверхневих шарів тертя містить близько 16 ат.% Хрому згідно з даними табл. 1, атоми Карбону в октапорах кристалічної ґратниці і метастабільних атомових кластерах Fe–O–C переважно оточують атоми Феруму. Але все ж можна припустити, що деякі атоми Феруму в октапорах кристалічної ґратниці і атомових кластерах можуть бути заміщені атомами Хрому. Тому для того, щоб можна було оцінити, як це може вплинути на електронну структуру і характер міжатомових взаємодій модельних меж зерен, теоретичні розрахунки їхньої електронної структури робились для випадків відсутності і присутності атомів Хрому в октапорах кристалічної ґратниці і атомових кластерах.

Параметри примітивних комірок симетрії  $P$ , координати кристалографічно нееквівалентних атомів у частках відповідних ребер комірок і відповідні радіуси muffin-tin-сфер атомів, за допомогою яких для зонних розрахунків моделювалася кристалічна структура

меж структурних фрагментів ОЦК-стопу заліза з Хромом, наведено в табл. 2 і 3. Візуалізація кристалічної структури матеріалу здійснювалася за допомогою програми XCrySDen [10]. Одержані з її допомогою зображення примітивних комірок наведені на рис. 4–7.

Одержані за допомогою зонних розрахунків в LAPW-наближенні [4] з використанням повного потенціалу і градієнтної апроксимації електронної щільності (GGA — generalized gradient approximation) у формі [5] карти ізоліній просторового розподілу електронної густини модельних меж структурних фрагментів ОЦК-стопу заліза з Хромом, утворених атомами Карбону в октапорах кристалічної ґратниці і атомарними кластерами Fe–O–C (Fe–Cr–O–C), представлені на рис. 6 і 7. Карти ізоліній будувалися на площині (110), яка була перпендикулярна межах і проходила через розташовані на межах атоми Карбону і Оксигену. Оскільки просторовий розподіл електронної густини майже не залежить від напрямку спіну, з метою економії обсягу статті на рис. 6 і 7 наведені результати тільки для електронів з направленим вгору спіном.

З рисунка 6 видно, що в місцях скупчення атомів Карбону, впро-



**Рис. 4.** Зображення примітивних комірок модельних меж структурних фрагментів ОЦК-стопу заліза з Хромом, утворених атомами Карбону в октапорах кристалічної ґратниці. Для випадків відсутності (а) і присутності (б) атомів Хрому в октапорах кристалічної ґратниці.

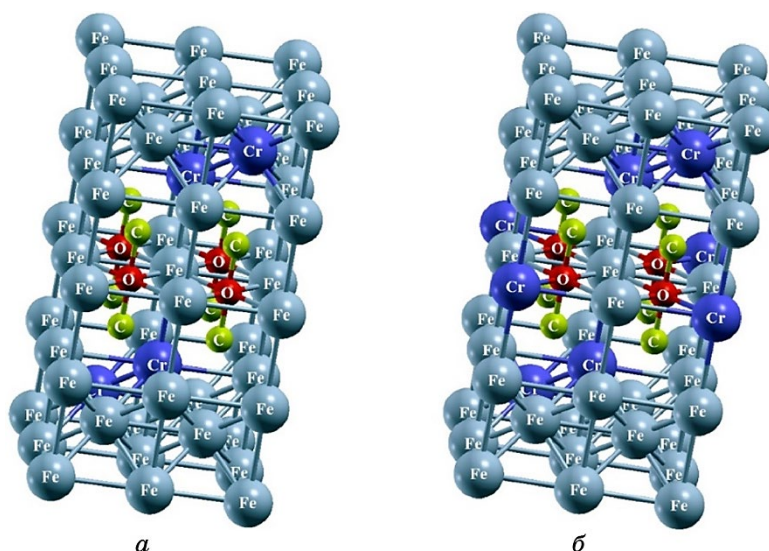
**Fig. 4.** The images of primitive cells of the model boundaries of the structural fragments of b.c.c. alloy of iron with chromium formed by carbon atoms in the octahedral interstices of the crystal lattice. The cases of absence (a) and presence (b) of chromium atoms in them are considered.



ваджених в октапори кристалічної ґратниці, виникає область з підвищеною густиною електронного заряду. В даному випадку ця область утворюється сукупністю атомів: C1, Fe(Cr)3, Fe4, Fe5, Fe6, Fe7, Cr8. На рисунку вона виділена більш темним кольором. Густина електронного заряду, який формує зв'язки між атомами, що утворюють цю область, змінюється в інтервалі від  $0,060 \text{ e}/\text{\AA}^3$  до  $0,102 \text{ e}/\text{\AA}^3$ . В той час як, густина електронного заряду між атомами металу на ділянках, де відсутні атоми Карбону, не перевищує  $0,060 \text{ e}/\text{\AA}^3$ . Це свідчить про те, що відносно сильні зв'язки виникають не тільки між атомами Карбону і атомами металу, які утворюють октапори, але також і атомами металу з найближчого їхнього оточення. Все це перешкоджає рухливості атомів на цих ділянках.

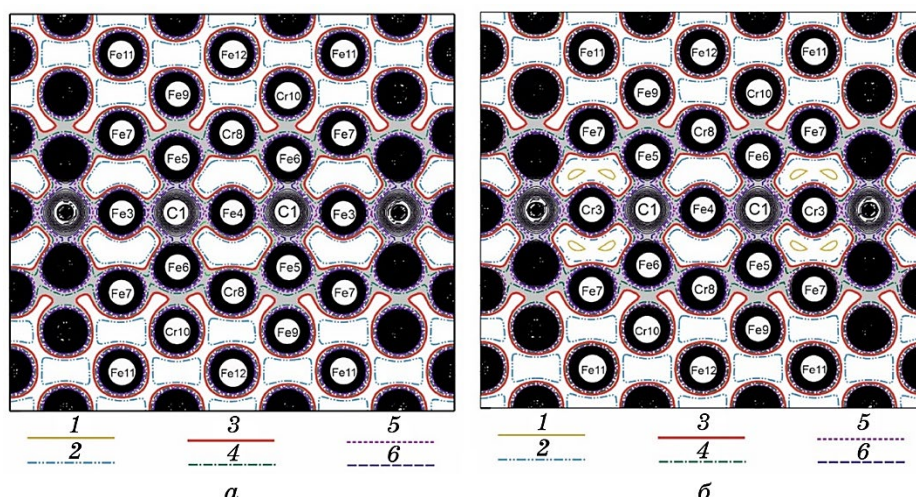
З рисунку 6 видно, що заміщення деяких атомів Феруму в оточенні атомів Карбону атомами Хрому практично не впливає на просторовий розподіл електронної густини.

Протилежна картина спостерігається в місцях скупчення метастабільних атомових кластерів Fe–O–C (Fe–Cr–O–C). З рисунка 7 видно, що в цьому випадку уздовж модельної межі виникає просторово протяжна область, що розділяє атоми кластерів Fe–O–C і Fe–Cr–O–C (O1, C5, C6, Fe(Cr)3, Fe4) з їхніми довкільними атомами ме-



**Рис. 5.** Зображення примітивних комірок модельних меж структурних фрагментів ОЦК-стопу заліза з Хромом, утворених метастабільними атомарними кластерами Fe–O–C (*a*) і Fe–Cr–O–C (*б*).

**Fig. 5.** The images of primitive cells of the model boundaries of the structural fragments of b.c.c. alloy of iron with chromium formed by metastable atomic clusters Fe–O–C (*a*) and Fe–Cr–O–C (*б*).



**Рис. 6.** Карты ізоліній просторового розподілу густини електронів з напрямленим вгору спіном для модельних меж структурних фрагментів ОЦК-стопу заліза з Хромом, утворених атомами Карбону в октапорах кристалічної ґратниці. Для випадків відсутності (а) і присутності (б) атомів Хрому в октапорах кристалічної ґратниці. Ізолінії будувалися на площині (110). Виділені на рисунку ізолінії відповідають таким значенням електронної густини: 1 —  $0,032 \text{ e}/\text{\AA}^3$ , 2 —  $0,046 \text{ e}/\text{\AA}^3$ , 3 —  $0,060 \text{ e}/\text{\AA}^3$ ; 4 —  $0,074 \text{ e}/\text{\AA}^3$ , 5 —  $0,088 \text{ e}/\text{\AA}^3$ , 6 —  $0,102 \text{ e}/\text{\AA}^3$ .

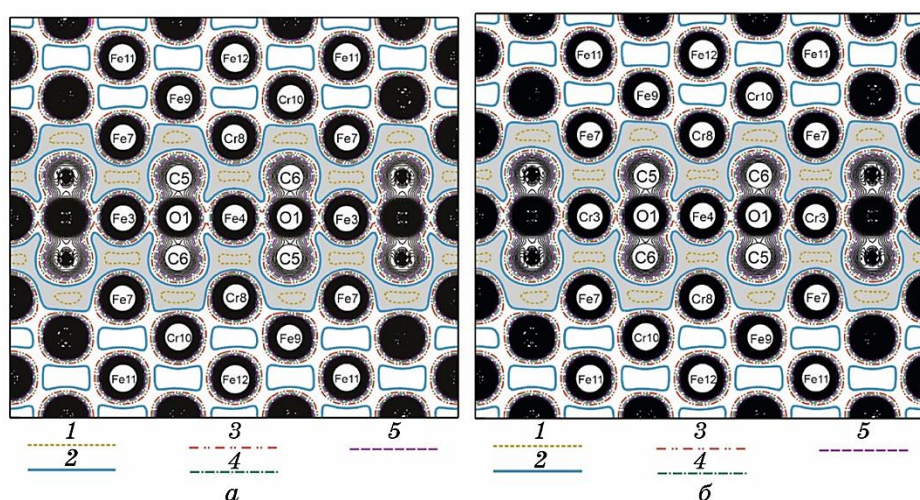
**Fig. 6.** The maps of isolines of spatial distribution of the electron density with upward electron spin for the model boundaries of structural fragments of b.c.c. alloy of iron with chromium. The model boundaries are formed by carbon atoms in the octahedral interstices of the crystal lattice. The cases of absence (a) and presence (b) of chromium atoms in them are considered. Isolines were built in the plane (110). Contours marked in figure correspond to the following values of the electron density: 1— $0.032 \text{ e}/\text{\AA}^3$ , 2— $0.046 \text{ e}/\text{\AA}^3$ , 3— $0.060 \text{ e}/\text{\AA}^3$ , 4— $0.074 \text{ e}/\text{\AA}^3$ , 5— $0.088 \text{ e}/\text{\AA}^3$ , 6— $0.102 \text{ e}/\text{\AA}^3$ .

талу Fe7, Cr8, Fe9, Cr10. На рисунку ця область виділена більш темним кольором. Густина локалізованого в ній електронного заряду має мінімальну величину, змінюючись в інтервалі від  $0,012$  до  $0,044 \text{ e}/\text{\AA}^3$ . В той час як, густина електронного заряду між атомами металу на ділянках, де відсутні метастабільні атомові кластери, змінюється в інтервалі від  $0,044$  до  $0,060 \text{ e}/\text{\AA}^3$ . Це свідчить про обмежену участь валентних електронів у формуванні зв'язків між атомами, що належать метастабільним кластерам, і атомами металевої матриці.

З рисунку 7 видно, що заміщення в метастабільних атомних кластерах атомів Феруму Fe3 на атоми Хрому Cr3 зменшує густину валентних електронів, локалізованих між ними і атомами Оксигену.

Густина електронного заряду, локалізованого між атомами Fe3 і O1, змінюється в інтервалі від 0,044 до 0,076  $e/\text{\AA}^3$ . В той час як, густина електронного заряду, локалізованого між атомами Cr3 і O1, змінюється в інтервалі від 0,044 до 0,060  $e/\text{\AA}^3$ . Це свідчить про те, що заміщення в метастабільних атомових кластерах атомів Феруму на атоми Хрому понижує їхню стабільність за рахунок послаблення зв'язків між атомами металу і Оксигену кластерів.

З метою якісної аналізи зарядових станів атомів розглянемо повний і парціальні заряди валентних електронів ( $Q$ ) в середині muffin-tin сфер атомів, не еквівалентно розташованих щодо меж. Ці дані наведені в табл. 4. Розташування щодо межі кожного типу атомів вказано на рис. 6 і 7. Заміщення атомів Феруму Fe3 атомами Хрому Cr3 майже не змінює просторовий розподіл електронної густини модельних меж (рис. 6 і 7). Тому для скорочення розміру стат-



**Рис. 7.** Карті ізоліній просторового розподілу густини електронів з направленим вгору спіном для модельних меж структурних фрагментів ОЦК-стопу заліза з Хромом, утворених метастабільними атомарними кластерами Fe–O–C (а) і Fe–Cr–O–C (б). Ізолінії будувалися на площині (110). Виділені на рисунку ізолінії відповідають таким значенням електронної густини: 1 — 0,028  $e/\text{\AA}^3$ , 2 — 0,044  $e/\text{\AA}^3$ , 3 — 0,060  $e/\text{\AA}^3$ , 4 — 0,076  $e/\text{\AA}^3$ , 5 — 0,092  $e/\text{\AA}^3$ .

**Fig. 7.** The maps of isolines of spatial distribution of the electron density with upward electron spin for the model boundaries of structural fragments of b.c.c. alloy of iron with chromium. The model boundaries are formed by metastable atomic clusters Fe–O–C (a) and Fe–Cr–O–C (b). Isolines were built in the plane (110). Contours marked in figure correspond to the following values of the electron density: 1—0.028  $e/\text{\AA}^3$ , 2—0.044  $e/\text{\AA}^3$ , 3—0.060  $e/\text{\AA}^3$ , 4—0.076  $e/\text{\AA}^3$ , 5—0.092  $e/\text{\AA}^3$ .

ті цей випадок не розглядається.

З даних таблиці видно, що для модельних меж структурних фрагментів ОЦК-стопу заліза з Хромом, утворених атомами Карбону в октапорах кристалічної ґратниці, повний заряд валентних електронів атомів металу збільшується з рухом від об'єму структурних фрагментів до їхніх меж. Максимальний заряд валентних електронів спостерігається у атомів Феруму Fe5 і Fe6, розташованих в безпосередній близькості від атомів Карбону.

Зарядовий стан атомів істотно змінюється при переході до модельних меж структурних фрагментів ОЦК-стопу заліза з Хромом, утворених метастабільними атомарними кластерами Fe–O–C. Ці кластери складаються з атомів Fe3, Fe4, O1, C5, C6. В цьому випадку повний заряд валентних електронів атомів Fe7 і Cr8, що знаходяться в безпосередній близькості від кластерів Fe–O–C, зменшується порівняно з аналогічним зарядом атомів Fe9, Cr10, Fe11 і Fe12, які розташовані на віддалі від межі. Це відбувається через

**ТАБЛИЦЯ 4.** Повний заряд валентних електронів ( $Q$ ) в середині muffin-tin сфер і парціальні заряди, що формують його, (в одиницях  $e$ ) для кожного типу атомів, нееквівалентно розташованих щодо модельних меж структурних фрагментів, утворених атомами Карбону в октапорах кристалічної ґратниці (межа Fe–C) і метастабільними атомарними кластерами Fe–O–C (межа Fe–O–C).

**TABLE 4.** The total charge of the valence electrons ( $Q$ ) inside muffin-tin spheres and its partial components (in units of  $e$ ) for each type of atoms with non-equivalent locations in the neighborhood of the model boundaries. The model boundaries are formed by carbon atoms in the octahedral interstices of the crystal lattice (Fe–C) and the metastable atomic clusters (Fe–O–C).

	Межа Fe–C					Межа Fe–O–C			
	$Q$	$s$	$p$	$d$		$Q$	$s$	$p$	$d$
C1	2,6572	0,9862	1,6710		O1	4,4320	1,1508	3,2403	
Fe3	6,4160	0,2122	0,2678	5,9360	Fe3	6,1586	0,1157	0,1509	5,8920
Fe4	6,3787	0,2102	0,2731	5,8954	Fe4	6,4845	0,1187	0,1554	6,2104
Fe5	6,5908	0,2890	0,2938	6,0080	C5	1,5246	0,6379	0,8867	
Fe6	6,6038	0,2930	0,2998	6,0110	C6	1,5218	0,6376	0,8842	
Fe7	6,5376	0,2972	0,2940	5,9464	Fe7	6,1942	0,1941	0,1705	5,8296
Cr8	4,1781	0,2286	0,2425	3,7070	Cr8	4,4919	0,2452	0,2550	3,9917
Fe9	6,3226	0,2629	0,2533	5,8064	Fe9	6,2790	0,2474	0,2278	5,8038
Cr10	3,9500	0,2048	0,2125	3,5327	Cr10	4,6206	0,3120	0,3247	3,9839
Fe11	6,2358	0,2576	0,2387	5,7395	Fe11	6,3410	0,2528	0,2307	5,8575
Fe12	6,2285	0,2577	0,2436	5,7272	Fe12	6,3332	0,2514	0,2385	5,8433

перехід *s*- і *p*-електронів від атомів Fe7 і Cr8 до розташованих на межі атомів Оксигену O1 і Карбону C5, C6. Ще більший перехід *s*- і *p*-електронів до атомів Оксигену O1 і Карбону C5, C6 спостерігається для атомів Феруму Fe3 і Fe4, які входять до складу кластерів. Найбільше цей ефект спостерігається для валентних Fe *s*-електронів. Зменшення заряду валентних *s*- і *p*-електронів на атомах Феруму Fe3, Fe4, Fe7 і Хрому Cr8 приводить до меншого екранування цими електронами валентних *d*-електронів, в результаті чого електронний заряд просторово локалізується на цих атомах, що видно з рис. 7.

Аналіза даних енергетичного розподілу електронних густин атомів модельних меж, утворених атомами Карбону в октапорах кристалічної ґратниці, свідчить про те, що атоми Карбону C1 створюють гібридизовані стани з атомами Феруму Fe3, Fe4, Fe5 і Fe6. Стани, розташовані в області енергій  $-11,5 \text{ eV} - -14,5 \text{ eV}$  є результатом гібридизації валентних електронів (C1) *s*-, (Fe3) *s*-, (Fe3) *p*-, (Fe3) *d*-, (Fe4) *s*-, (Fe4) *p*-, (Fe4) *d*-, (Fe5) *s*-, (Fe5) *p*-, (Fe5) *d*-, (Fe6) *s*-, (Fe6) *p*- і (Fe6) *d*-станів. При цьому, внесок валентних електронів Fe *d*-станів суттєво зменшується при переході від атомів Fe3 і Fe4 до атомів Fe5 і Fe6. Стани, розташовані в області енергій  $-2,0 \text{ eV} - -8,0 \text{ eV}$  є результатом гібридизації валентних електронів (C1) *p*-, (Fe3) *s*-, (Fe3) *p*-, (Fe3) *d*-, (Fe4) *s*-, (Fe4) *p*-, (Fe4) *d*-, (Fe5) *s*-, (Fe5) *p*-, (Fe5) *d*-, (Fe6) *s*-, (Fe6) *p*- і (Fe6) *d*-станів. Заміщення в октапорах кристалічної ґратниці атомів Феруму Fe3 на атоми Хрому Cr3 приводить до того, що більшість валентних *3d*-електронів атомів Хрому локалізуються на рівні Фермі, що приводить до нестійкості міжатомових зв'язків, сформованих цими електронами. Це пов'язано з тим, що деформація кристалічної ґратниці може привести до розщеплення вроджених електронних станів в результаті пониження симетрії октапор або до зміщення енергії невироджених електронних станів в область більш низьких значень. У загальному випадку одна з потенціальних поверхонь опуститься нижче енергії високосиметричної конфігурації. А це означає, що мінімум на потенціальній поверхні відповідатиме не найбільш високій по симетрії конфігурації, а менш симетричній [11]. Зі сказаного випливає, що атоми Феруму Fe3, Fe4, Fe5 і Fe6, які утворюють октапори ОЦК-стопу заліза з Хромом, формують сильні ковалентні зв'язки з атомами Карбону, що знаходяться в них. Інші атоми Феруму та Хрому участі у формуванні ковалентних зв'язків з атомами Карбону не беруть. Заміщення в октапорах кристалічної ґратниці атомів Феруму на атоми Хрому робить їх менш стійкими по відношенню до зовнішніх деформацій.

На відміну від попереднього випадку, аналіза даних енергетичного розподілу електронних густин атомів модельних меж, сформованих метастабільними атомарними кластерами Fe–O–C (Fe–Cr–O–



C), свідчить про те, що валентні електрони атомів Феруму Fe7 і Хрому Cr8, які знаходяться в безпосередній близькості від кластерів, вносять невеликий внесок у формування гібридизованих станів з атомами кластерів. Так стани, розташовані в області енергій  $-25,1 \text{ eV}$ – $-26,1 \text{ eV}$ , є результатом гібридизації валентних електронів (O1) *s*-, (C5) *s*-, (C5) *p*-, (C6) *s*-, (C6) *p*-, (Fe3) *s*-, (Fe3) *p*-, (Fe4) *s*- і (Fe4) *p*-станів. Стани, розташовані в області енергій  $-15,1 \text{ eV}$ – $-17,0 \text{ eV}$  є результатом гібридизації валентних електронів (O1) *p*-, (C5) *s*-, (C5) *p*-, (C6) *s*-, (C6) *p*-станів. Стани, розташовані в області енергій  $-9,0 \text{ eV}$ – $-12,5 \text{ eV}$  є результатом гібридизації валентних електронів (O1) *s*-, (O1) *p*-, (Fe3) *s*-, (Fe3) *p*-, (Fe3) *d*-, (Fe4) *s*-, (Fe4) *p*-, (Fe4) *d*-станів. Валентні *3d*-електрони атомів Феруму Fe7 і Хрому Cr8 утворюють з атомами кластерів гібридизовані стани, розташовані тільки у валентній зоні ( $0.0$ – $6,0 \text{ eV}$ ) і смузі провідності. Вони є результатом гібридизації валентних електронів (C5) *p*-, (C6) *p*-, (Fe3) *d*-, (Fe4) *d*-, (Fe7) *d*- і (Cr8) *d*-станів. Інші атоми Феруму і Хрому металевій матриці участі у формуванні зв'язків з атомами кластерів Fe–O–C не приймають. Валентні електрони атомів Феруму Fe3 і Fe4 зі спіном направленим вниз локалізовані на рівні Фермі, що приводить до нестійкості міжатомових зв'язків, сформованих цими електронами. Так само як і в попередньому випадку, заміщення в кластерах Fe–O–C атомів Феруму Fe3 атомами Хрому Cr3 приводить до того, що незалежно від напрямку спіну більшість валентних *3d*-електронів атомів Хрому локалізуються біля рівня Фермі, що робить міжатомові зв'язки, сформовані цими електронами, ще менш стійкими при зсуві атомів.

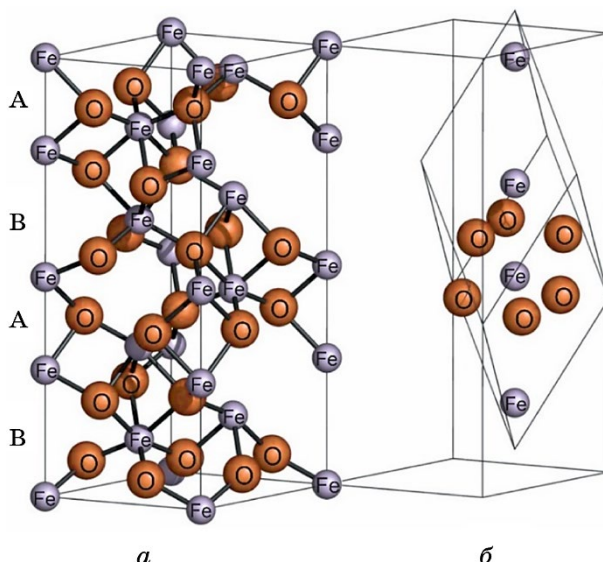
Таким чином, атоми Карбону, що знаходяться в двох різних кристалоструктурних позиціях, по різному впливають на електронну структуру, характер міжатомових зв'язків і властивості металу. Атоми Карбону, що займають в примезових областях зерен октапори ОЦК-заліза, утворюють міцні ковалентні зв'язки з їхніми довкільними атомами металу і стабілізують структуру. У разі, коли атоми Карбону в примезових областях зерен входять до складу метастабільних атомових кластерів Fe–O–C (Fe–Cr–O–C), ці кластери і їхні довкільні атоми металу розділяють області з пониженою електронною густиною. Наслідком чого є обмежена участь валентних електронів у формуванні зв'язків між атомами металевій матриці і атомами кластерів. Тому при зсуві атомів вздовж ділянок скупчення цих кластерів відбувається відносно легке руйнування цих зв'язків, що зменшує супротив металу локальній деформації. Цьому також сприяє нестійкість міжатомових зв'язків, сформованих *3d*-електронами атомів металу, що належать метастабільним кластерам, по відношенню до зсуву атомів.

З наведених в таблиці 1 даних видно, що насичення поверхневих шарів тертя атомами Оксигену з робочого середовища супроводжу-

ється не тільки утворенням в примежових областях зерен метастабільних атомових кластерів Fe–O–C, але і появою невеликої кількості дрібнодисперсної оксидної фази  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. З метою оцінки можливого впливу дрібнодисперсних оксидів на поведінку під час інтенсивної швидкісної деформації меж зерен металу поверхневих шарів тертя, було проведено комп'ютерне моделювання електронної структури гематиту  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Цій темі присвячена велика кількість робіт ([12, 13] та ін.), де детально вивчено вплив параметрів теоретичних розрахунків на спектри повної та локальних парціальних густин електронних станів, зонну структуру і магнетні властивості гематиту. Вирішення завдань даної роботи потребує аналізу механічних властивостей гематиту. Карти ізоліній просторового розподілу густини електронів в кристалі  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> можуть допомогти в цьому. Але в згаданих вище роботах вони не були одержані. Тому за допомогою програмного комплексу WIEN2k були проведені зонні розрахунки електронної структури і просторового розподілу густини електронного заряду гематиту  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Розрахунки проводились в LAPW-наближенні у межах теорії функціоналу густини (density functional theory — DFT) з використанням повного потенціалу в рамках спин-поляризованої методи DFT + *U* (DFT, модифікований постійною Габбарда *U*) [5]. В якості апроксимації обмінно-кореляційного потенціалу використовувалась узагальнена градієнтна апроксимація (GGA — generalized gradient approximation) в версії Perdew–Burke–Ernzerhof 96 [5]. Згідно даних роботи [13] використання так званої *U*-корекції (введення Габбардового Гамільтоніана *U* у схему розрахунку) дає змогу врахувати взаємодію сильно корельованих 3*d*-електронів Феруму, що позитивно позначається на результатах розрахунку: структура країв енергетичної щільності починає відповідати експериментальній, значення ширини забороненої зони та спінових магнетних моментів можуть наближатися до експериментальних величин. Серія розрахунків, проведених в роботі [13], показала, що оптимальне значення *U* = 5 eV.

Добуток радіуса МТ-сфери мінімального об'єму ( $R_{\text{mt}}$ ) і максимального значення хвильового вектору пласких хвиль ( $K_{\text{max}}$ ) було обрано рівним 7. Величина найбільшого вектору для розкладу Фур'є густини заряду  $G_{\text{max}}$  дорівнювала 12. Коефіцієнт змішування електронних густин у процедурі самоузгодження був обраний рівним 0,2. Це значення є достатнім для такого сильно корельованого об'єкта, як гематит [14]. При розрахунках густини станів використовувалося 1000 *k*-точок в незвідній частині першої Бріллюєнової зони.

Гематит має кристалічну структуру типу корунду  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (просторова група симетрії 161\_*R3c*) [15]. Елементарна комірка є гексагональною (рис. 8, *a*); експериментальні параметри кристалічної ґратниці, що використовувались в даній роботі:  $a = 5,035 \text{ \AA}$ ,  $c = 13,747 \text{ \AA}$  [16]. В одній гексагональній комірці міститься шість



**Рис. 8.** Гексагональна елементарна комірка  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (а) разом із ромбоєдричною примітивною коміркою (б). Символами А позначені пари атомів Феруму з меншими міжатомовими відстанями, символами В позначені пари атомів Феруму з більшими міжатомовими відстанями.

**Fig. 8.** Hexagonal unit cell of  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (a) together with the rhombohedral primitive cell (b). Symbols A denote pairs of iron atoms with smaller interatomic distances, symbols B denote pairs of iron atoms with larger interatomic distances.

формульних одиниць. Також кристалічну структуру гематиту можна представити за допомогою ромбоєдричної примітивної комірки (рис. 8, б), у якій містяться дві формульні одиниці  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

Ромбоєдрична примітивна комірка містить чотири атоми Феруму та шість атомів Оксигену. Кристалографічно нееквівалентними атомами серед них є: один атом О та два атоми Fe. В табл. 5 наведені координати атомів в примітивній комірці та відповідні радіуси muffin-tin сфер.

З розгляду кристалічної структури гематиту можна зробити висновок, що всі атоми Феруму мають еквівалентне октаєдричне оточення. Октаєдри, утворені атомами Оксигену та центровані атомами Феруму трохи повернені один щодо одного. Також можна виділити два типи пар атомів Fe: розділені меншою міжатомовою відстанню, що дорівнює 2,896 Å (пари А на рис. 8, а), і великою міжатомовою відстанню, яка дорівнює 3,977 Å (пари В на рис. 8, а) [16].

Оскільки характер просторового розподілу електронної густини в кристалі гематиту  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  принципово не залежить від напрямку спіну, з метою економії обсягу статті на рис. 9 наведено лише карту



**ТАБЛИЦЯ 5.** Координати кристалографічно нееквівалентних атомів всередині ромбоєдричної примітивної комірки в частках постійних ґратниці [16] в термінах двох внутрішніх ступенів свободи ( $u$ ,  $w$ ) і відповідні радіуси muffin-tin сфер ( $R_{\text{mt}}$ ) атомів.

**TABLE 5.** The coordinates of the crystallographic non-equivalent atoms inside the rhombohedral primitive unit cell in parts of the lattice constants units [16] in terms of two internal degrees of freedom ( $u$ ,  $w$ ) and radii of muffin-tin spheres ( $R_{\text{mt}}$ ) of atoms.

A <sub>TO</sub> M	$a = 11,4658 \text{ \AA}$	$b = 5,7329 \text{ \AA}$	$c = 5,7329 \text{ \AA}$	$R_{\text{mt}}, R_{\text{Bohr}}$
Fe1	$0,5 - u$	$0,5 - u$	$0,5 - u$	1,96
	$0,5 + u$	$0,5 + u$	$0,5 + u$	
Fe2	$u$	$u$	$u$	1,96
	$1 - u$	$1 - u$	$1 - u$	
	$u = 0,10534$			
	$w$	$1 - w$	$0$	
O	$1 - w$	$0$	$w$	1,69
	$0$	$w$	$1 - w$	
	$0,5 - w$	$0,5 + w$	$0,5$	
	$0,5 + w$	$0,5$	$0,5 - w$	
	$0,5$	$0,5 - w$	$0,5 + w$	
	$w = 0,3056$			

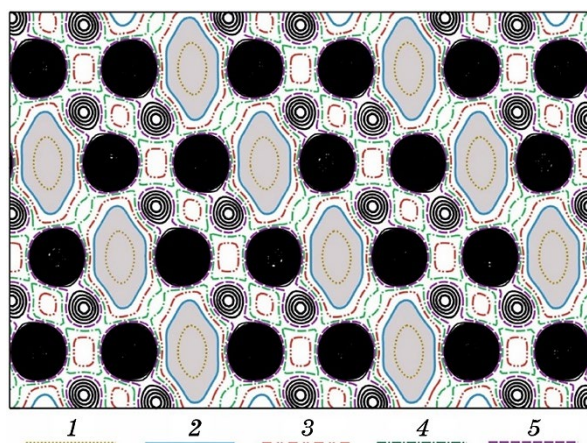
ізоліній просторового розподілу густини електронів з направленим вгору спіном. Карта ізоліній будувалася на площині, індекси Міллера–Браве якої дорівнюють (1120).

З рисунку 9 видно, що кристали гематиту  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  мають шарувату кристалічну структуру, яка характеризується наявністю площин з малою густиною заряду валентних електронів між ними. На ділянках, виділених на рис. 9 сірим кольором, густина електронного заряду взагалі не перевищує  $0,020 \text{ e/\AA}^3$ . Така кристалічна будова гематиту приводить до анізотропії його фізико-механічних властивостей і легкого руйнування вздовж окремих кристалічних площин. Підтвердженням цьому можуть бути дані роботи [17], які свідчать, що деформаційний вплив зсувом під тиском приводить до легкого руйнування та подальшого розчинення в металі малостійкої оксидної фази гематиту  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

Таким чином, наведені вище дані свідчать про те, що деформація металу при терті приводить до зміни кристалоструктурних позицій атомів Карбону. У вихідному металі криць і на початку приробки пар тертя, коли ступень пластичної деформації металу відносно малий, переважна більшість атомів Карбону знаходиться в карбідній

фазі. Приробка пар тертя супроводжується подальшою пластичною деформацією вихідного металу зон контактної взаємодії криць. Це приводить до подрібнення і часткового розчинення карбідної фази. Атоми Карбону розчинених карбідів виносяться в примежові області зерен дислокаціями або їх скупченнями (дисклінаціями) і займають октапори кристалічної ґратниці ОЦК-стопу заліза з Хромом. Вони утворюють міцні ковалентні зв'язки з їхніми довкільними атомами металу і суттєво понижують рухливість атомів, що сприяє більшому деформаційному зміцненню криць. Про часткове розчинення карбідної фази в ході розвиненої пластичної деформації прокатаного заліза свідчать також дані роботи [18].

Самоорганізовані зносостійкі покриття складаються з окремих шарів і є продуктом багаторазового нашарування на поверхні тертя мікроступів металу, які утворюються в результаті адгезійної взаємодії контактувальних тіл під час приробки вузлів тертя. Інтенсивна пластична деформація мікрооб'ємів металу, що нашаровуються на поверхні тертя, відбувається в умовах імпульсних високоенергетичних впливів. Вона супроводжується подальшим розчиненням карбідної фази і насиченням металу Оксигеном з робочого середо-



**Рис. 9.** Карта ізоліній просторового розподілу густини електронів з направленим вгору спіном монокристалічного гематиту  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Ізолінії будувалися на площині (1120). Виділені на рисунку ізолінії відповідають таким значенням електронної густини: 1 —  $0,007\text{ e}/\text{\AA}^3$ , 2 —  $0,020\text{ e}/\text{\AA}^3$ , 3 —  $0,033\text{ e}/\text{\AA}^3$ , 4 —  $0,046\text{ e}/\text{\AA}^3$ , 5 —  $0,056\text{ e}/\text{\AA}^3$ .

**Fig. 9.** The maps of isolines of spatial distribution of the electron density with upward electron spin for the monoclinic hematite  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Isolines were built in the plane (1120). Contours marked in figure correspond to the following values of the electron density: 1— $0.007\text{ e}/\text{\AA}^3$ , 2— $0.020\text{ e}/\text{\AA}^3$ , 3— $0.033\text{ e}/\text{\AA}^3$ , 4— $0.046\text{ e}/\text{\AA}^3$ , 5— $0.056\text{ e}/\text{\AA}^3$ .

вища. При цьому атоми Карбону і Оксигену в шарах тертя переважно знаходяться в структурно дезорганізованих примезових областях зерен. Карбідна фаза на межах зерен поверхневих шарів тертя зникає, а атоми Карбону знаходяться в двох різних кристалоструктурних позиціях, не утворюючи будь-яких хемічних сполук з атомами вихідних металів. Частина з них, як і раніше, займає октапори ОЦК-стопу заліза з Хромом, але значна кількість атомів Карбону переходить в нові кристалоструктурні позиції, утворюючи разом з атомами Оксигену і Феруму метастабільні атомові кластери Fe–O–C. Ці кластери і їхні довкільні атоми Феруму та Хрому розділяють області зі зниженою електронною густиною. Наслідком чого є обмежена участь валентних електронів у формуванні зв'язків між атомами кластерів і атомами металу, що оточують їх, і відносно легке їх руйнування при зсуві зерен вздовж меж. Легкому зсуву зерен вздовж меж також сприяє нестійкість по відношенню до зовнішніх деформацій міжатомових зв'язків, сформованих валентними *3d*-електронами атомів Феруму кластерів. Зі збільшенням ступеню деформації мікрооб'ємів металу, що нашаровуються на поверхні тертя, зростає присутність в них атомів Оксигену. Атоми Оксигену, які не входять до складу метастабільних атомових кластерів Fe–O–C, утворюють в примезових областях зерен ультрадисперсну оксидну фазу  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Вона легко руйнується з подальшим можливим розчиненням при деформації зсувом. Це також робить межі зерен менш стійкими по відношенню до зовнішніх деформацій. Таким чином, накопичення під час нашарування металу на поверхні тертя в примезових областях зерен метастабільних атомових кластерів Fe–O–C і ультрадисперсної оксидної фази  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> дестабілізує структуру меж зерен і може сприяти виникненню в шарах тертя динамічних систем, механізм деформації яких пов'язаний з колективними формами руху дефектів кристалічної ґратниці. А у випадку коли інтенсивність зовнішніх імпульсних впливів є такою, що колективні форми руху дефектів кристалічної ґратниці не здатні забезпечити подальшу швидкісну деформацію металу шарів тертя, викликати перехід насичених Оксигеном і Карбоном ультрадисперсних систем в квазирідкий структурно нестійкий стан, за якого реалізується їхня гідродинамічна течія без втрати суцільності та формується кристалоаморфний наноструктурований матеріал.

#### 4. ВИСНОВКИ

Перехід у водно-повітряному середовищі пари тертя криця 130X17–криця 20X13 в стаціонарний режим роботи з мінімальним зносом і коефіцієнтом тертя відбувається завдяки самоорганізації на поверхнях контакту обох тіл зносостійких наддрібнодисперсних покриттів в кількості, достатній для повного екранування в

процесі роботи деформованого вихідного металу. Ці покриття утворені з якісно нового наддрібнозернистого матеріалу, який може містити до 25 ат. % Оксигену та Карбону.

Самоорганізовані зносостійкі покриття складаються з окремих шарів і є продуктом багаторазового нашарування на поверхні тертя мікровиступів металу, які утворюються в результаті адгезійної взаємодії контактувальних тіл під час приробки вузлів тертя.

Інтенсивна пластична деформація мікрооб'ємів металу, що нашаровуються на поверхні тертя, супроводжується розчиненням карбідної фази і насиченням металу Оксигеном з робочого середовища за рахунок термомеханічної деструкції молекул води в місцях контакту мікровиступів. Переважна частина атомів Оксигену і атоми Карбону розчинених карбідів знаходяться в шарах тертя в структурно дезорганізованих примезових областях зерен у вигляді твердого розчину.

Атоми Карбону на межах зерен деформованого вихідного металу перебувають в двох кристалоструктурних позиціях, займаючи октапори ОЦК-стопу заліза з Хромом і утворюючи дисперсну карбідну фазу типу  $(\text{Cr}, \text{Fe})_7\text{C}_3$ . В примезових областях зерен поверхневих шарів тертя дрібнодисперсна карбідна фаза  $(\text{Cr}, \text{Fe})_7\text{C}_3$  зникає, а атоми Карбону переходять в нові кристалоструктурні позиції, утворюючи разом з атомами Феруму і Оксигену метастабільні атомові кластери  $\text{Fe}-\text{O}-\text{C}$ , які представляють собою октапору, в центрі якої знаходиться Оксиген, а два атоми Феруму на вершинах заміщені атомами Карбону.

Атоми Карбону, що займають в примезових областях зерен октапори ОЦК-стопу заліза з Хромом, утворюють міцні ковалентні зв'язки з їхніми довкільними атомами металу. Вони понижують рухливість атомів і збільшують деформаційне зміцнення металу. Метастабільні атомові кластери  $\text{Fe}-\text{O}-\text{C}$  і їхні довкільні атоми металу розділяють області з пониженою електронною густиною. Наслідком цього є обмежена участь валентних електронів у формуванні зв'язків між атомами кластерів і атомами металу, що оточують їх, і відносно легке їх руйнування при зсуві зерен вздовж меж. Легкому зсуву зерен вздовж меж також сприяє нестійкість по відношенню до зовнішніх деформацій міжатомових зв'язків, сформованих валентними  $3d$ -електронами атомів Феруму кластерів. Атоми Оксигену, які не входять до складу метастабільних атомових кластерів  $\text{Fe}-\text{O}-\text{C}$ , утворюють в примезових областях зерен ультрадисперсну оксидну фазу  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Вона легко руйнується з подальшим можливим розчиненням при деформації зсувом. Це також робить межі зерен менш стійкими по відношенню до зовнішніх деформацій.

Накопичення під час нашарування металу на поверхні тертя в примезових областях зерен метастабільних атомових кластерів  $\text{Fe}-\text{O}-\text{C}$  і ультрадисперсної оксидної фази  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  дестабілізує стру-

ктуру меж зерен і може сприяти виникненню в шарах тертя динамічних систем, механізм деформації яких пов'язаний з колективними формами руху дефектів кристалічної ґратниці. А у випадку, коли інтенсивність зовнішніх імпульсних впливів є такою, що колективні форми руху дефектів кристалічної ґратниці не здатні забезпечити подальшу швидкісну деформацію металу шарів тертя, викликати перехід насичених Оксигеном і Карбоном ультрадисперсних систем у квазірідкий структурно нестійкий стан, при якому реалізується їхня гідродинамічна течія без втрати суцільності та формується кристалоаморфний наноструктурований матеріал.

Автор роботи висловлює велику подяку за допомогу в проведенні експериментів методами Оже-електронної спектроскопії О. Д. Сміяну і спектроскопії втрати енергії розсіяних електронів О. І. Ковальову.

## ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Д. Бриггс, М. П. Сих, *Анализ поверхности методами оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии* (Москва: Мир: 1987).
2. А. И. Ковалев, Г. В. Щербединский, *Современные методы исследования поверхности металлов и сплавов* (Москва: Металлургия: 1989).
3. А. И. Ковалев, В. П. Мишина, Г. В. Щербединский, *Металлофизика*, **9**, № 3: 112 (1987).
4. D. Singh, *Plane Waves, Pseudopotentials and LAPW Method* (Kluwer Academic: 1994).
5. J. P. Perdew, S. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Let.*, **77**, No. 18: 3865 (1996).
6. P. Blaha, K. Schwarz, G. K. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luits, *WIEN2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculation Crystal Properties* (Techn. Universitat Wien: 2001); ISBN 3-9501031-1-2.
7. М. А. Коняева, Н. И. Медведева, *Физика твёрдого тела*, **51**, № 10: 1965 (2009).
8. J. P. Bouchard, *Annales de Chimie*, **2**: 353 (1967).
9. R. L. Blake, R. E. Nessevick, T. Zoltai, and L. W. Finger, *American Mineralogist*, **51**: 123 (1966).
10. Y. Sato and S. Akimoto, *J. Applied Phys.*, **50**, No. 8: 5285 (2009).
11. R. S. Knox and A. Gold, *Symmetry in the Solid State* (New York: W. A. Benjamin Inc.: 1964).
12. G. Rollmann, A. Rohrbach, P. Entel, and J. Hafner, *Phys. Rev. B*, **69**: 165107 (2004).
13. М. А. Сукманова, С. И. Курганский, *Конденсированные среды и межфазные границы*, **20**, № 1: 115 (2018).
14. L. Pauling and S. B. Hendricks, *J. American Chemical Society*, **47**, No. 3: 781 (1925).
15. L. W. Finger and R. M. Hazen, *J. Applied Phys.*, **51**, No. 10: 5362 (1980).
16. A. Kokalj, *Comp. Mater. Sci.*, **28**: 155 (2003).
17. А. В. Литвинов, В. А. Шабашов, К. А. Козлов, Н. Ф. Вильданова,

- В. В. Сагарадзе, *Неорганические материалы*, **45**, № 9: 1096 (2009).  
 18. В. В. Тихонович, *Металлофиз. новейшие технол.*, **38**, № 6: 763 (2016).

## REFERENCES

1. D. Briggs and M. P. Seah, *Analiz Poverkhnosti Metodami Ozhe- i Rentgenovskoy Fotoelektronnoy Spektroskopii* [Surface Analysis by Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy] (Moscow: Mir: 1987) (Russian translation).
2. A. I. Kovalev and G. V. Shcherbedinskiy, *Sovremennyye Metody Issledovaniya Poverkhnosti Metallov i Splavov* [Modern Methods for Studying the Surface of Metals and Alloys] (Moscow: Metallurgiya: 1989) (in Russian).
3. A. I. Kovalev, V. P. Mishina, and G. V. Shcherbedinskiy, *Metallofizika*, **9**, No. 3: 112 (1987) (in Russian).
4. D. Singh, *Plane Waves, Pseudopotentials and LAPW Method* (Kluwer Academic: 1994).
5. J. P. Perdew, S. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, **77**, No. 18: 3865 (1996).
6. P. Blaha, K. Schwarz, G. K. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luits, *WIEN2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculation Crystal Properties* (Techn. Universitat Wien: 2001); ISBN 3-9501031-1-2.
7. M. A. Konyaeva and N. I. Medvedeva, *Fizika Tverdogo Tela*, **51**, No. 10: 1965 (2009) (in Russian).
8. J. P. Bouchard, *Annales de Chimie*, **2**: 353 (1967).
9. R. L. Blake, R. E. Nessevick, T. Zoltai, and L. W. Finger, *American Mineralogist*, **51**: 123 (1966).
10. Y. Sato and S. Akimoto, *J. Applied Phys.*, **50**, No. 8: 5285 (2009).
11. R. S. Knox and A. Gold, *Symmetry in the Solid State* (New York: W. A. Benjamin Inc.: 1964).
12. G. Rollmann, A. Rohrbach, P. Entel, and J. Hafner, *Phys. Rev. B*, **69**: 165107 (2004).
13. M. A. Sukmanova and S. I. Kurganskiy, *Kondensirovannyye Sredy i Mezhfaznyye Granitsy*, **20**, No. 1: 115 (2018) (in Russian).
14. L. Pauling and S. B. Hendricks, *J. American Chemical Society*, **47**, No. 3: 781 (1925).
15. L. W. Finger and R. M. Hazen, *J. Applied Phys.*, **51**, No. 10: 5362 (1980).
16. A. Kokalj, *Comp. Mater. Sci.*, **28**: 155 (2003).
17. A. V. Litvinov, V. A. Shabashov, K. A. Kozlov, N. F. Vil'danova, and V. V. Sagaradze, *Neorganicheskie Materialy*, **45**, No. 9: 1096 (2009) (in Russian).
18. V. V. Tykhonovych, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **38**, No. 6: 763 (2016) (in Russian).