

## ФИЗИКА ПРОЧНОСТИ И ПЛАСТИЧНОСТИ

PACSnumbers: 06.60.Vz, 62.20.Qp, 68.35.Dv, 68.37.Lp, 81.07.Bc, 81.40.Lm, 81.40.Pq, 82.80.Pv

### **Влияние активных химических элементов смазочно-охлаждающих жидкостей на свойства поверхностных слоёв деформированного железа. I. Локальное распределение примесных атомов и их ближайшее атомное окружение**

В. В. Тихонович

*Институт металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины,  
бульв. Акад. Вернадского, 36,  
03680, МСП, Киев, Украина*

Методом трансмиссионной электронной микроскопии исследовано влияние введения в воду концентратов смазочно-охлаждающих жидкостей (СОЖ) с противозадирными органическими присадками, содержащими в молекуле активные атомы фосфора, серы и хлора, на микроструктуру и фазовый состав прокатанного железа. Методом оже-электронной спектроскопии изучена эволюция химического состава приграничных областей зёрен и их фрагментов при развитой пластической деформации металла в ходе прокатки за счёт насыщения его поверхностных слоёв активными химическими элементами СОЖ и перераспределения примесных атомов исходного металла. Методом спектроскопии высокого разрешения энергетических потерь рассеянных электронов определено индивидуальное ближайшее атомное окружение атомов примеси в приграничных областях зёрен и их фрагментов.

**Ключевые слова:** пластическая деформация, смазочно-охлаждающие жидкости, примесные атомы, сегрегация, атомные кластеры, индивиду-

---

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-03680 Kyiv, Ukraine*

Please cite this article as: V. V. Tykhonovych, Effect of the Active Chemical Elements of Metal-Working Lubricants on Properties of Surface Layers of the Deformed Iron. I. Local Distribution of the Impurity Atoms and Their Nearest Atomic Environment, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, 38, No. 6: 763–781 (2016), DOI: 10.15407/mfint.38.06.0763.

альное атомное окружение, дисклинации.

Методом трансмісійної електронної мікроскопії досліджено вплив введення у воду концентратів мастильно-охолодних рідин (МОР) з протизадирними органічними присадками, що містять у молекулі активні атоми Фосфору, Сульфуру й Хлору, на мікроструктуру та фазовий склад прокатуваного заліза. Методом Оже-електронної спектроскопії вивчено еволюцію хемічного складу примезових областей зерен та їхніх фрагментів при розвиненій пластичній деформації металу під час прокатки за рахунок насичення його поверхневих шарів активними хемічними елементами МОР і перерозподілу домішкових атомів вихідного металу. Методом спектроскопії високого розрізнення енергетичних втрат розсіяних електронів визначено індивідуальне найближче атомове оточення атомів домішок у примезових областях зерен та їхніх фрагментів.

**Ключові слова:** пластична деформація, мастильно-охолодні рідини, домішкові атоми, сегрегація, атомові кластери, індивідуальне атомове оточення, дисклінації.

Effect of the metal-working fluids with active chemical elements on microstructure and phase composition of the rolled iron is studied by the method of transmission electron microscopy. Evolution of the chemical composition of the grain boundaries and their fragments' boundaries during plastic deformation of the iron in the metal-working fluids with active chemical elements is studied by the Auger electron spectroscopy method. The individual nearest atomic environment of impurity atoms at the grain boundaries and their fragments' boundaries is studied by the method of high-resolution spectroscopy of the energy losses of the scattered electrons.

**Key words:** plastic deformation, metal-working fluids, impurity atoms, segregation, atomic clusters, individual atomic environment, disclination.

*(Получено 10 мая 2016 г.)*

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Практически любое влияние на материал при его эксплуатации и обработке передаётся через поверхность твёрдого тела, поэтому свойства его поверхностных слоёв во многом определяют поведение и эксплуатационные характеристики всего изделия. В последнее время широкое применение в управлении физико-химическими процессами, происходящими в зоне контактного взаимодействия тел при прокатке и трении, находит введение в смазочно-охлаждающие жидкости (СОЖ) химически активных по отношению к металлу элементов в виде противозадирных и антиизносных органических присадок, содержащих в молекуле активные атомы фосфора, серы и хлора. Большинство работ ограничивает механизм их действия на процессы прокатки и трения следующим: адсорбци-

ей присадок на поверхностях трения, химическими превращениями (как правило, разложением) присадок при повышенных температурах в местах фактического контакта взаимодействующих поверхностей и химическим взаимодействием наиболее активных продуктов разложения присадок с поверхностями трения [1–4]. При этом мало внимания уделяется изучению влияния присадок и других компонентов СОЖ на физические процессы, происходящие в объёме поверхностных слоёв металлов при прокатке и трении.

В то же время, в работе [5] было показано, что фрикционное упрочнение стали 45 в СОЖ с органическими присадками, содержащими в молекуле активные атомы P, S и Cl, приводит к насыщению поверхностных слоёв металла атомами C, P, S и Cl. Глубина проникновения этих элементов в объём металла меняется вдоль поверхности трения от 100 до 250 мкм. Причём количество атомов серы или хлора в стали 45 зависит от вида используемой в СОЖ присадки. В условиях, заданных в данной работе, атомы углерода, фосфора, серы и хлора в поверхностных слоях трения не образуют каких-либо химических соединений с исходными атомами стали. Было показано, что после фрикционного упрочнения максимальное увеличение трещиностойкости стали 45 происходит в случае насыщения её поверхностных слоёв атомами хлора, минимальное — в случае насыщения её поверхностных слоёв атомами фосфора.

Эти результаты хорошо согласуются с данными работ [6–10] в которых было показано, что интенсивная пластическая деформация железа при прокатке в СОЖ с активными фосфор-, серо- и хлорсодержащими органическими присадками приводит к насыщению поверхностных слоёв металла атомами углерода, фосфора, серы и хлора. Глубина проникновения этих элементов в объём прокатанного железа достигает 320 мкм. Они преимущественно находятся в образованных скоплениями дислокаций пространственно протяжённых приграничных областях структурных фрагментов и не образуют каких-либо химических соединений с исходным металлом. Было установлено, что изменение химического состава границ зёрен и их фрагментов за счёт насыщения поверхностных слоёв железа активными химическими элементами СОЖ приводит к существенному изменению физико-механических свойств железа после прокатки. Насыщение железа фосфором и серой снижает предел текучести ( $\sigma_{0,2}$ ), предел прочности ( $\sigma_u$ ), напряжение разрушения ( $S_f$ ) и относительное сужение ( $\psi$ ) материала. Насыщение железа хлором способствует росту указанных выше механических характеристик.

Если снижение механических свойств железа и его сплавов фосфором и серой является достаточно известным результатом, то их увеличение хлором вызывает повышенный интерес в связи с тем, что не поддаётся интерпретации с помощью традиционных представлений о влиянии примесных элементов на зернограничное

охрупчивание металла.

Влияние примесных элементов на связь между зёрнами является предметом многочисленных исследований, которые в основном можно разделить на две группы.

Авторы первой группы считают, что охрупчивание металла при сегрегации на его границах таких электроотрицательных элементов, как Р и S, объясняется возникновением гетерополярной связи с высокой электронной плотностью между атомами металла и примеси и соответствующим уменьшением электронной плотности, формирующей связь металл–металл. Отсутствие охрупчивания металла при наличии в нём менее электроотрицательных примесей бора и углерода объясняется тем, что их атомы образуют с атомами металла гомеополярную связь, и в этом случае электронный заряд достаточно равномерно распределяется между всеми атомами, участвующими в связи [11, 12]. Исходя из этих предположений, следует ожидать, что хлор, являясь более электроотрицательным элементом, чем фосфор и сера [13], должен приводить к большему зернограничному охрупчиванию, что не соответствует описанным выше экспериментальным данным.

Авторы второй группы считают, что сегрегирующий атом замещает атом матрицы и тем самым меняет связь металл–металл на более слабую связь металл–сегрегирующий атом [13, 14]. В приближении идеальных растворов этот подход согласуется с термодинамической теорией и позволяет сделать вывод, что именно энергия связи атомов на единицу площади определяет способность сегрегирующих атомов ослаблять или упрочнять границы зёрен. Однако в работе [15] было показано, что Cl по сравнению с Р и S сильнее снижает указанную выше энергию и поэтому должен приводить к большему охрупчиванию границ зёрен, что, как уже отмечалось, противоречит полученным экспериментальным данным.

По-видимому, для более глубокого понимания физического механизма влияния примесных атомов на процессы происходящие при пластической деформации и разрушении металлов (и в частности объяснения подобных противоречий) необходимо провести комплексное исследование, заключающееся в:

– изучении эволюции химического состава приграничных областей зёрен и их фрагментов в процессе развитой пластической деформации металла за счёт насыщения его поверхностных слоёв активными химическими элементами СОЖ и перераспределения примесных атомов исходного металла;

– определении индивидуального ближайшего атомного окружения атомов примеси в приграничных областях зёрен и их фрагментов, что позволит понять физический механизм многокомпонентной внутренней адсорбции, которая развивается в приграничных областях структурных фрагментов в условиях развитой пластиче-

ской деформации;

– анализе влияния активных химических элементов рабочей среды и примесных атомов исходных металлов на электронную структуру и характер межатомных связей в приграничных областях зёрен и их фрагментов, что позволит понять их роль в формировании физико-механических свойств материала при механической обработке в СОЖ с активными химическими элементами.

Изучению данных вопросов посвящена настоящая работа. Предполагается, что экспериментальные и теоретические исследования в этой области дадут возможность глубже понять механизм влияния активных химических элементов рабочей среды и примесных атомов исходных металлов на физико-механические свойства материалов после механической обработки в СОЖ с активными противозадирными и противоизносными органическими присадками.

## 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЙ

Объектом для исследований было выбрано железо, содержащее в качестве примесей 0,120% вес. углерода, 0,022% вес. марганца, 0,027% вес. кремния, 0,005% вес. азота, 0,008% вес. фосфора и 0,009% вес. серы. Количество углерода в железе анализировалось методом сжигания в потоке кислорода, количество остальных примесей — на рентгеновском флуоресцентном квантометре.

Пластическая деформация проводилась на лабораторном прокатном стане DUO-160/200 («FREEMING») при ступенчатом уменьшении зазора между валками. Суммарное относительное обжатие образцов равнялось 75%. Скорость прокатки — 0,25 м/с. Шероховатость валков  $R_a = 0,72$  мкм.

Прокатка проводилась в воде и водных растворах концентратов СОЖ «Аквол-15П», «Синтал-2» и модельного концентрата СОЖ с фосфорсодержащей активной присадкой.

В концентрате СОЖ «Аквол-15П» в качестве противозадирной, противоизносной присадки используется дитио-бис-н-бутилксантогенат по ТУ 38101815-80 с содержанием серы 40%. Количество присадки в концентрате — 10%. Роль эмульгаторов исполняют соли карбоновых кислот и алкилсульфокилот, а также неионогенные поверхностно-активные вещества (ПАВ) — оксиэтилированные жирные спирты.

В концентрате СОЖ «Синтал-2» в качестве противозадирной, противоизносной присадки используется хлорпарафин ХП-470 по ТУ 601568-76 с содержанием хлора 50%. Количество присадки в концентрате — 25%. В качестве эмульгаторов используются соли и эфиры карбоновых кислот.

В концентрате модельной СОЖ в качестве противозадирной, противоизносной присадки используется триэтаноламиновая соль

фосфорной кислоты. Количество присадки в концентрате — 10%. В качестве эмульгаторов используются соли и эфиры карбоновых кислот.

Наличие в железе примесных элементов анализировалось с помощью оже-электронной спектроскопии. Исследования проводились на приборе LAS-2000 («RIBER»). Для определения содержания химических элементов на границах зёрен и их фрагментов непосредственно в приборе осуществлялось хрупкое разрушение образцов при температуре  $-196^{\circ}\text{C}$  и вакууме  $1,3 \cdot 10^{-8}$  Па. Поверхности разрушения были расположены перпендикулярно поверхностям прокатки. Большая вязкость железа не позволяла достичь чисто интеркристаллитного разрушения материала, поэтому при оже-анализе поверхностей излома специально выбирались участки, соответствующие границам зёрен и их фрагментам. Время регистрации спектров оже-электронов было выбрано так, чтобы исключить возможность влияния на них адсорбции примесей из остаточных газов на анализируемую поверхность или их диффузии из объёма тела.

Исследование микроструктуры и фазового состава прокатанного железа методом трансмиссионной электронной микроскопии проводилось на электронном микроскопе JEM-200CX (JEOL Ltd.) при ускоряющем напряжении 200 кВ. Тонкие фольги приготавливались таким образом, чтобы прозрачная для электронного пучка зона была расположена на разной глубине от поверхности прокатки.

Металлографические исследования торцевых шлифов прокатанного железа проводились на оптическом микроскопе Neophot-30 (Carl Zeiss). Для защиты поверхностных слоёв от возможных повреждений при приготовлении торцевых шлифов на поверхности прокатки предварительно электролитически осаждался слой никеля толщиной около 300 мкм.

Рентгеноструктурные исследования фазового состава железа после прокатки в разных средах были проведены на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3 в излучениях  $\text{CrK}_{\alpha}$ ,  $\text{FeK}_{\alpha}$  и  $\text{CoK}_{\alpha}$  (глубина проникновения рентгеновских лучей — до 8, 12 и 20 мкм соответственно).

Для понимания физического механизма многокомпонентной внутренней адсорбции, которая развивается в условиях прокатки при насыщении поверхностных слоёв активными химическими элементами рабочей среды, исследовалось индивидуальное ближайшее атомное окружение атомов примеси на границах зёрен и их фрагментов. С этой целью проводился анализ протяжённой тонкой структуры спектров потери энергии рассеянных электронов [16, 17]. Протяжённую тонкую структуру спектров потери энергии электронов от сегрегаций на границах структурных фрагментов регистрировали на приборе ESCALAB-MK-II фирмы VG. Исследова-

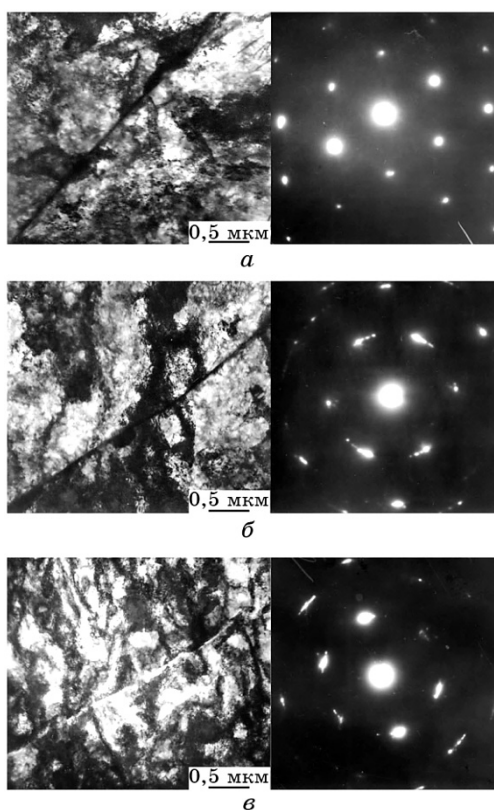
лись участки границ зёрен и их фрагментов на образцах, хрупко разрушенных в камере прибора при температуре  $-196^{\circ}\text{C}$  и вакууме  $10^{-9}$  Па. Гармонический анализ амплитудных модуляций, присутствующих в электронных спектрах, позволил идентифицировать ближайшее окружение в сегрегации и получить информацию о межатомных расстояниях с точностью до  $0,2 \text{ \AA}$ .

### 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

С целью выяснения возможных причин разного влияния СОЖ с органическими присадками, содержащими в молекуле активные атомы фосфора, серы и хлора, на физико-механические свойства деформированного железа было проведено комплексное исследование изменения его микроструктуры, фазового и химического составов в процессе прокатки в воде и водных растворах концентратов СОЖ.

Металлографический анализ структуры торцевых шлифов прокатанного железа свидетельствовал о том, что во всех случаях зёрна металла приобретают вытянутую в направлении прокатки форму. При этом измельчение исходных зёрен происходит в основном в областях, прилегающих к их границам. Этот эффект усиливается при переходе от центра образцов к поверхностям прокатки. Размер и форма зёрен при прокатке в воде и водных растворах концентратов СОЖ меняются практически одинаково и не могут служить причиной разного влияния рабочей среды на свойства металла.

Более детально микроструктуру и фазовый состав прокатанного в разных средах железа исследовали методом трансмиссионной электронной микроскопии. Во всех случаях после прокатки образцы имели фрагментированную структуру с решёткой ОЦК-железа и ультрадисперсными выделениями карбидов типа  $\text{Fe}_3\text{C}$  и  $\text{Fe}_2\text{C}$  (рис. 1). Границы зёрен, независимо от их расстояния до поверхности прокатки, имели достаточно совершенное строение. В отличие от них, границы фрагментов были образованы пространственно протяжёнными ветвящимися дислокационными ансамблями. Дислокационные ансамбли, как правило, зарождались на границах зёрен и в местах скопления мелкодисперсной карбидной фазы. В процессе пластической деформации они распространялись в объёме зёрен, образуя пространственно разориентированные фрагменты. При переходе от центральной части образцов к поверхностям прокатки наблюдался рост степени фрагментации структуры с увеличением ширины границ и степени пространственной разориентации фрагментов. Особенно сильно это проявлялось в областях, прилегающих к границам зёрен. Объёмная доля структурно-дезорганизованных приграничных областей фрагментов в этих местах могла достигать 60%. С увеличением степени фрагментации структуры на электронограммах исчезают рефлексы соответствующие мелкодисперсной



**Рис. 1.** Микроструктура и фазовый состав прокатанного в воде железа на участках, расположенных на глубине 400 мкм (*а*), 150 мкм (*б*) и 10 мкм (*в*) от поверхности прокатки.

**Fig. 1.** Microstructure and phase composition of iron rolled in water. Investigated regions are located at the depth of 400 microns (*a*), 150 microns (*b*), and 10 microns (*v*) from the rolling surface.

карбидной фазе, что свидетельствует о её растворении в ходе развитой пластической деформации.

Частичное растворение карбидов при прокатке железа подтверждают данные рентгеноструктурного фазового анализа. На рентгенограммах от поверхности прокатки, полученных в  $\text{CrK}_{\alpha 1}$ - и  $\text{FeK}_{\alpha 1}$ -излучениях (глубина проникновения рентгеновского луча до 8 и 12 мкм соответственно), присутствуют только дифракционные линии ОЦК-железа. Дифракционные линии, соответствующие карбидной фазе, появляются только на рентгенограммах, полученных в  $\text{CoK}_{\alpha 1}$ -излучении, глубина проникновения которого достигает 20 мкм, т.е. на глубине до 12 мкм от поверхности прокатки происходит растворение карбидов не только в приграничной зоне фраг-



ментов, но и в их объёме.

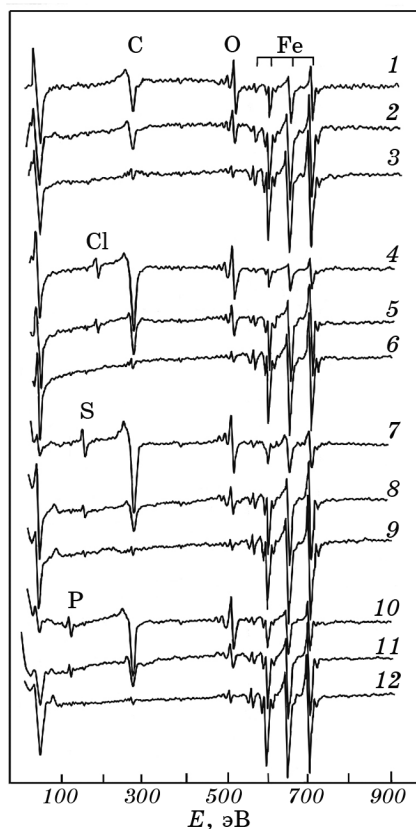
Сравнительный анализ микроструктуры образцов, прокатанных в воде и водных растворах концентратов СОЖ, свидетельствует о небольшом увеличении степени фрагментации поверхностных слоёв металла при использовании водного раствора концентрата СОЖ «Синтал-2» с хлорсодержащей присадкой. Однако это отличие микроструктуры поверхностных слоёв металла для одной из СОЖ не может стать главной причиной существенного влияния СОЖ с разными активными химическими элементами на физико-механические свойства материала после механической обработки [6–10]. На участках глубиной до 150 мкм от поверхности прокатки на электронограммах появлялись рефлексы соответствующие мелкодисперсной оксидной фазе  $Fe_2O_3$ . Тем не менее, фазовый состав прокатанного железа не зависел от типа рабочей среды.

Во вступлении отмечалось, что пластическая деформация металла в СОЖ с активными фосфор-, серо- и хлорсодержащими органическими присадками приводит к насыщению поверхностных слоёв материала активными химическими элементами рабочей среды [6–10]. Их сегрегация на границах зёрен или фрагментов способна оказать существенное влияние на механические свойства металла. В связи с этим в настоящей работе было проведено исследование эволюции химического состава границ зёрен и их фрагментов в процессе развитой пластической деформации железа при прокатке в активных средах.

Анализ локального распределения в железе примесных элементов проводился методом оже-электронной спектроскопии, так как с его помощью можно определить содержание химических элементов в поверхностном слое толщиной 1–3 атомных слоя [14]. Для определения количества химических элементов на границах зёрен и их фрагментов непосредственно в камере прибора в вакууме  $1,3 \cdot 10^{-8}$  Па осуществлялось хрупкое разрушение образцов при температуре  $-196^\circ\text{C}$ . Специально выбирались фасетки хрупкого скола, соответствующие границам зёрен и их фрагментов. Исследование распределения примесных элементов при переходе от границ структурных элементов к их объёму проводилось путём поэтапного травления анализируемой поверхности ионным пучком с последующей регистрацией спектров оже-электронов. Сопоставляя глубину приграничной области, обогащённой примесными элементами, с данными исследований микроструктуры можно было определить принадлежность границы к зерну или его фрагментам.

Для всех образцов химический состав границ зёрен и их фрагментов был одинаковым и отличался только глубиной обогащения границы примесными элементами. Поэтому, с целью экономии объёма статьи, ограничимся подробным описанием состава границ фрагментов.

На рисунке 2 приведены спектры оже-электронов, снятые от границ фрагментов, расположенных на разной глубине от поверхности железа, прокатанного в воде и водных растворах концентратов СОЖ. Из рисунка видно, что при переходе от центральной части образцов к поверхностям прокатки на границах фрагментов возрастает количество атомов углерода и кислорода, которые проникают в



**Рис. 2.** Спектры оже-электронов от границ фрагментов зёрен железа, прокатанного в воде (кривые 1–3) и водных растворах концентратов СОЖ «Синтал-2» (4–6), «Аквол-15П» (7–9) и модельного концентрата СОЖ с фосфорсодержащей активной присадкой (10–12). Анализируемые участки находились на расстоянии 20 мкм (1, 4, 7, 10), 100 мкм (2, 5, 8, 11) и 300 мкм (3, 6, 9, 12) от поверхности прокатки.

**Fig. 2.** Spectra of Auger electrons from the boundaries of the iron grains' fragments. Iron was rolled in water (curves 1–3), lubricating fluid 'Sintal-2' (4–6), lubricating fluid 'Akvol-15P' (7–9), and model lubricating fluid with active additive containing phosphorus (10–12). Analyzed regions are located at the distance of 20 microns (1, 4, 7, 10), 100 microns (2, 5, 8, 11), and 300 microns (3, 6, 9, 12) from the rolling surface.

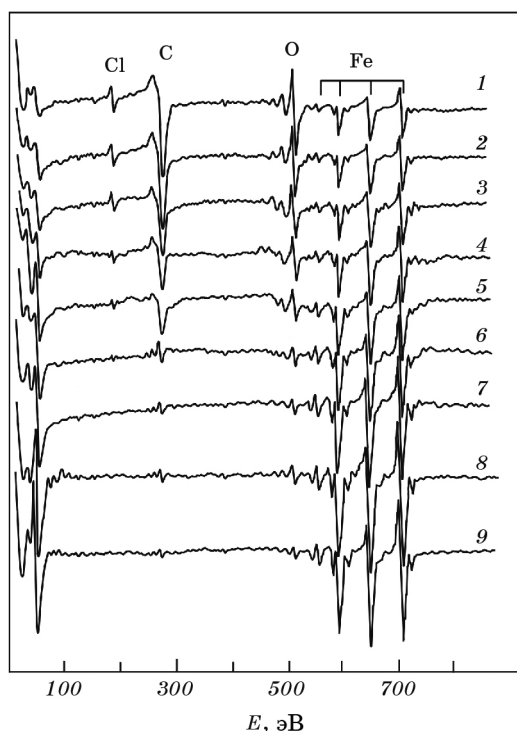
металл из рабочей среды в результате термомеханической деструкции в пятнах контакта взаимодействующих поверхностей молекул воды и химических составляющих СОЖ. Количество атомов кислорода на границах фрагментов практически не зависит от выбора рабочей среды.

В то же время, введение в воду концентратов СОЖ существенно увеличивает количество атомов С на этих границах. Это связано с тем, что при использовании чистой воды границы фрагментов обогащаются атомами С только за счёт выноса на них потоком дислокационных скоплений атомов углерода из растворенных в ходе пластической деформации мелкодисперсных карбидов. Подтверждением этому служит изменение в спектрах (рис. 2) формы пика оже-электронов углерода. Видно, что находящиеся на границах фрагментов атомы углерода в объёме металла находятся преимущественно в карбидной фазе, а на глубине до 250 мкм от поверхности прокатки переходят в твёрдый раствор. В случае введения в воду концентратов СОЖ границы фрагментов обогащаются углеродом не только за счёт растворения карбидов, но и за счёт проникновения атомов углерода из рабочей среды. Количество атомов углерода на границах фрагментов мало зависит от выбора концентрата СОЖ.

Из рисунка 2 также видно, что введение в воду концентратов СОЖ с активными фосфор-, серо- и хлорсодержащими органическими присадками приводит к насыщению границ фрагментов соответственно атомами Р, S и Cl. Глубина их проникновения в объём металла меняется вдоль поверхности прокатки от 160 до 300 мкм.

Анализ пространственного распределения примесных элементов в объёме фрагментов проводился путём послойного травливания их границ ионным пучком с последующей записью спектров оже-электронов. Это делалось до тех пор, пока анализируемая поверхность не углублялась в объём фрагментов настолько, что концентрация примесных элементов переставала меняться при очередном послойном травлении. Так как общая тенденция пространственного распределения примесных элементов в объёме фрагментов для всех рабочих сред была одинакова, с целью экономии объёма статьи на рис. 3 приведены только спектры оже-электронов, снятые при послойном анализе фрагментов железа, прокатанного в водном растворе концентрата СОЖ «Синтал-2» с хлорсодержащей активной присадкой.

У структурных фрагментов, расположенных вблизи от поверхности прокатки, количество атомов С, О, Р, S и Cl существенно убывает при переходе от их границ к объёму. Ширина приграничной зоны, обогащённой этими элементами, сопоставима с шириной дислокационных скоплений, образующих границы фрагментов (рис. 1). Поэтому можно сделать вывод о том, что эти элементы преимущественно находятся в образованных скоплениями дислокаций



**Рис. 3.** Спектры оже-электронов от границ фрагментов зёрен железа, прокатанного в водном растворе концентрата СОЖ «Синтал-2». Анализируемые участки находились на расстоянии 20 мкм (1–7) и 300 мкм (8–9) от поверхности прокатки. Запись спектров проводилась без травления границ фрагментов ионным пучком (1, 8) и с их послойным стравливанием на протяжении 2 мин (2), 5 мин (3), 10 мин (4), 15 мин (5), 20 мин (6, 9) и 35 мин (7).

**Fig. 3.** Spectra of Auger electrons from the boundaries of the iron grains' fragments. Iron was rolled in lubricating fluid 'Sintal-2'. Analyzed regions are located at a distance of 20 microns (1–7) and 300 microns (8–9) by the rolling surface. Recording of the spectra was carried out without ion beam etching of fragments' borders (1, 8) and their layerwise etching during 2 min (2), 5 min (3), 10 min (4), 15 min (5), 20 min (6, 9), and 35 min (7).

приграничных областях зёрен и их фрагментов.

Анализ формы пика оже-электронов углерода свидетельствует о том, что в приграничных областях фрагментов атомы углерода находятся преимущественно в твёрдом растворе, в то время как, в их объёме углерод находится в карбидной фазе.

У структурных фрагментов, находящихся вдали от поверхности прокатки, атомы кислорода, фосфора, серы и хлора отсутствуют, а количество атомов углерода на границах и в объёме отличается не

так существенно. Углерод на границах фрагментов и в их объёме находится преимущественно в карбидной фазе.

Время регистрации спектров оже-электронов было выбрано так, чтобы минимизировать возможность влияния на них адсорбции примесей из остаточных газов на анализируемую поверхность или их диффузии из объёма тела. Тем не менее, небольшое количество атомов O адсорбировалось на анализируемых поверхностях, в результате чего на спектрах оже-электронов от структурных фрагментов, расположенных на значительной глубине от поверхности прокатки, наблюдались небольшие пики оже-электронов O.

Ранее отмечалось, что при прокатке железа степень фрагментации его структуры увеличивается при переходе от центра образцов к рабочим поверхностям (рис. 1). Поэтому на основании приведённых выше экспериментальных данных можно сделать вывод о том, что с увеличением степени фрагментации структуры изменяется также состав границ зёрен и их фрагментов. Образованные скоплением дислокаций приграничные области фрагментов насыщаются активными химическими элементами рабочей среды — углеродом, кислородом, фосфором, серой и хлором, а также атомами C из растворенной в ходе пластической деформации мелкодисперсной карбидной фазы. Атомы C, P, S и Cl в условиях настоящей работы не образуют в приграничных областях зёрен и их фрагментов каких-либо химических соединений с атомами исходного металла.

Для понимания физического механизма многокомпонентной внутренней адсорбции, которая развивается при поверхностном легировании в условиях прокатки, исследовалось индивидуальное ближайшее атомное окружение атомов примеси. С этой целью в работе использовался анализ протяжённой тонкой структуры спектров потери энергии рассеянных электронов. Этот метод, подробно изложенный в работах [16, 17], позволяет с высокой точностью представить геометрию ближнего порядка, а в предельном случае — получить парциальные радиальные функции и определить межатомные расстояния.

Спектры снимались от границ зёрен и их фрагментов, находящихся на глубине до 60 мкм от поверхности прокатки. Протяжённая тонкая структура спектров потери энергии электронов от сегрегаций на границах фиксировалась в области низких энергий в диапазоне до 200 эВ от линии упруго рассеянных электронов или вблизи характеристических оже-линий. Гармонический анализ амплитудных модуляций, присутствующих в электронных спектрах, позволил идентифицировать ближайшее окружение в сегрегациях и получить информацию о межатомных расстояниях. В таблице 1 приведены различные пары атомов, встречающиеся на границах зёрен и их фрагментов, и расстояния между ними. Видно, что в сегрегациях атомы фосфора, серы и хлора замещают атомы железа.

**ТАБЛИЦА 1.** Пары атомов, встречающиеся на границах зёрен и их фрагментов, и расстояния между ними.

**TABLE 1.** Pairs of atoms occurred in both grains and their boundaries' fragments, and distance between these atoms.

№ п/п	Кристаллоструктурная позиция атомов примеси	Прокатка в воде и водных растворах концентрата СОЖ «Аквол-15П» и модельного концентрата СОЖ с фосфорсодержащей активной присадкой		Прокатка в водном растворе концентрата СОЖ «Синтал-2»	
		Пары атомов	Расстояние, Å	Пары атомов	Расстояние, Å
1	–	Fe–Fe	2,45	Fe–Fe	2,45
2	Атомы С в октапорах ОЦК-железа	Fe–C	1,42	Fe–C	1,42
3	Атом примеси в позиции замещения атомов Fe	Fe–S	2,68	Fe–Cl	2,73
4		Fe–P	2,64		
5	Оксиды $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe–O	1,91	Fe–O	1,91
6		Fe–O	2,14	Fe–O	2,14
7	Метастабильные кластеры Fe–O–C	–	–	Fe–C	2,52
8		–	–	Fe–O	2,00
9		–	–	C–O	1,45

Атомы кислорода образуют с атомами железа мелкодисперсные оксиды  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. В работе [18] было показано, что для стандарта  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в первой координационной сфере атомов железа, состоящей из атомов кислорода, реализуются два набора межатомных расстояний  $R = 1,94 \text{ \AA}$  (3 атома) и  $R = 2,12 \text{ \AA}$  (3 атома). Поэтому приведённые в таблице пары атомов Fe–O с расстоянием  $1,91 \text{ \AA}$  и  $2,14 \text{ \AA}$ , по видимому, соответствуют оксидной фазе.

В случаях прокатки железа в воде и водных растворах концентратов СОЖ с фосфор- и серосодержащими активными присадками атомы углерода находятся в октапорах ОЦК-железа, которым соответствует расстояние между атомами углерода и железа равное  $1,42 \text{ \AA}$ . При прокатке железа в водном растворе концентрата СОЖ с хлорсодержащей активной присадкой на глубине до 70 мкм от поверхности прокатки возникают участки, где в приграничных областях структурных фрагментов атомы углерода могут находиться в двух различных позициях. Одна из них с расстоянием C–Fe, равным  $1,42 \text{ \AA}$ , соответствует октапоре ОЦК-железа. Анализ приведённых в таблице данных позволяет предположить, что вторая позиция углерода с расстоянием C–Fe, равным  $2,52 \text{ \AA}$ , соответствует кластеру, представляющему собой октапору, в центре которой

находится кислород, а два атома железа на вершинах замещены атомами углерода (рис. 4).

Для проверки этого предположения исследуемые образцы отжидали в рабочей камере спектрометра при  $200^{\circ}\text{C}$  в течение 1 ч в вакууме  $1,3 \cdot 10^{-8}$  Па. После чего от границ структурных фрагментов повторно регистрировали спектры оже-электронов. Полученные данные свидетельствуют о том, что при отжиге поверхность границ фрагментов обеднялась кислородом, при этом исчезло окружение атомов углерода атомами железа с расстоянием  $2,52 \text{ \AA}$ .

На рисунке 5 представлены результаты реконструкции ближайшего атомного окружения, проведённой с помощью фурье-преобразования протяжённой тонкой структуры спектров потери

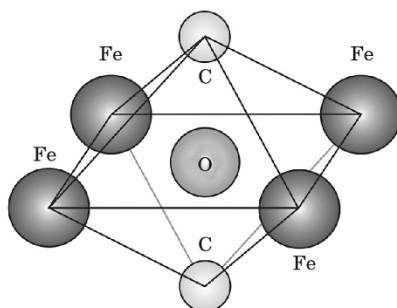


Рис. 4. Метастабильный кластер Fe–O–C.

Fig. 4. The metastable cluster Fe–O–C.

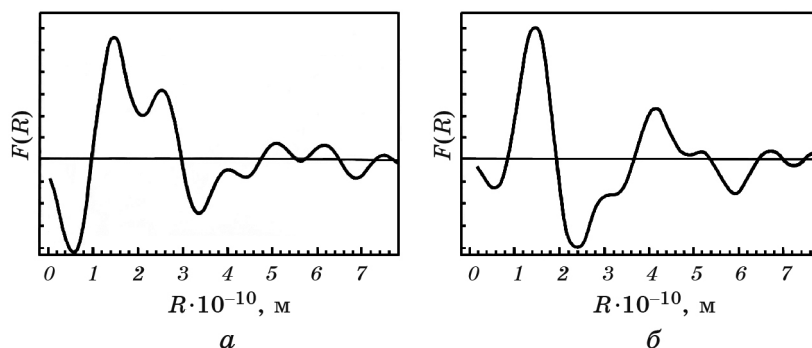


Рис. 5. Фурье-трансформанты спектров потери энергии рассеянных электронов вблизи края поглощения углерода, снятые от границ структурных фрагментов зёрен железа до (а) и после (б) отжига.

Fig. 5. The Fourier transforms of loss energy spectra of scattered electrons near the absorption edge of carbon. Spectra were recorded from the boundaries of structural fragments of iron grains before (a) and after (b) annealing.

энергии электронов для случая сегрегации на границах структурных элементов до и после отжига образцов. Полученные фурье-трансформанты  $F(R)$  характеризуют ближайшее окружение атомов углерода в сегрегации. Для неотожжённого образца (рис. 5, а) первый максимум на функции  $F(R)$  соответствует окружению углерода с расстоянием до ближайших соседей порядка 1,42 Å, второй — углероду с расстоянием до ближайшего атомного окружения 2,52 Å. Из рисунка 5, б видно, что отжиг образца приводит к исчезновению второго пика, в то время как первый остаётся. По-видимому, это связано с тем, что формирующиеся на границах фрагментов при прокатке железа в водном растворе концентрата СОЖ с хлорсодержащей активной присадкой кластеры Fe–O–C являются метастабильными. При отжиге они распадаются, в результате чего кислород уходит в атмосферу, а атомы углерода переходят в октапоры.

Индивидуальное атомное окружение атомов примеси во многом определяет характер межатомных взаимодействий в приграничных областях зёрен и их фрагментов, влияет на подвижность дефектов, способность структуры к самоорганизации и релаксации возникающих при пластической деформации микронапряжений. Можно предположить, что атомы углерода, находящиеся в двух различных кристаллоструктурных позициях, могут оказывать разное влияние на физико-механические свойства металла.

#### 4. ВЫВОДЫ

Интенсивная пластическая деформация железа при прокатке приводит к зарождению на границах зёрен и в местах скопления мелкодисперсной карбидной фазы пространственно протяжённых ветвящихся дислокационных ансамблей (дисклинаций). В ходе пластической деформации они распространяются в объём зерна, образуя пространственно разориентированные фрагменты. При переходе от центральной части образцов к поверхностям прокатки наблюдается рост степени фрагментации структуры с увеличением ширины границ фрагментов и степени их пространственной разориентации. Максимальная фрагментация структуры происходит в приграничных областях зёрен, расположенных рядом с поверхностью прокатки. Объёмная доля пространственно-протяжённых структурно-дезорганизованных границ фрагментов в этих местах достигает 60%. Границы зёрен, независимо от степени деформации железа и расстояния до поверхности прокатки, имеют достаточно совершенное строение. В условиях, исследованных в данной работе, микроструктура и фазовый состав прокатанного железа мало зависят от выбора СОЖ.

Интенсивная пластическая деформация железа приводит к растворению присутствовавшей в нём мелкодисперсной карбидной фазы.



Прокатка железа в воде и водных растворах концентратов СОЖ с органическими антизадирными фосфор-, серо- и хлорсодержащими присадками приводит к насыщению поверхностных слоёв металла глубиной до 300 мкм активными химическими элементами рабочей среды. Проникающие в объём металла из рабочей среды атомы С, О, Р, S и Cl преимущественно находятся в пространственно протяжённых структурно-дезорганизованных приграничных областях фрагментов и на поверхности границ зёрен. На границы зёрен и фрагментов так же выносятся потоком дислокационных скоплений атомы углерода растворённых мелкодисперсных карбидов.

Углерод, фосфор, сера и хлор в условиях, исследованных в настоящей работе, не образуют в приграничных областях зёрен и их фрагментов каких-либо химических соединений с атомами исходного металла. Атомы кислорода образуют с атомами железа мелкодисперсные оксиды  $Fe_2O_3$ . В сегрегациях атомы фосфора, серы и хлора замещают атомы железа. В случаях прокатки железа в воде и водных растворах концентратов СОЖ с фосфор- и серосодержащими активными присадками атомы углерода в сегрегациях находятся в октапорах ОЦК-железа. При прокатке железа в водном растворе концентрата СОЖ с хлорсодержащей активной присадкой на глубине до 70 мкм от поверхности прокатки атомы углерода в сегрегациях могут находиться в двух различных позициях. Одна из них с расстоянием С-Fe, равным 1,42 Å, соответствует октапору ОЦК-железа, вторая — с расстоянием С-Fe, равным 2,52 Å, соответствует метастабильному кластеру, представляющему собой октапору, в центре которой находится кислород, а два атома железа на вершинах замещены атомами углерода.

Таким образом, из приведённых данных видно, что пластическая деформация железа в активных средах приводит к существенному изменению химического состава приграничных областей зёрен и их фрагментов. Тип, количество и индивидуальное атомное окружение атомов примеси в этих областях существенно влияют на их электронную структуру и характер межатомных связей, исследованию которых посвящена вторая часть данной работы. Решение такой задачи позволит лучше понять роль электронной структуры и межатомных связей в формировании физико-механических свойств материала при механической обработке в СОЖ с активными химическими элементами.

Автор работы выражает большую благодарность за помощь в проведении экспериментов О. Д. Смияну и А. И. Ковалёву, без которых выполнение этой работы стало бы затруднительным.

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. М. Виноградов, *Трение и износ модифицированных металлов* (Москва:

- Наука: 1972).
2. А. А. Гуреев, П. П. Заскалько, И. Э. Виноградова, Н. М. Муминджанов, В. Х. Корсунский, *Химия и технология топлив и масел*, № 7: 61 (1980).
  3. 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).
  4. Л. М. Роев, Л. М. Артюховская, В. Я. Скляр, Л. А. Редько, Р. А. Свищук, *Украинский химический журнал*, **44**, № 12: 1290 (1978).
  5. В. В. Тихонович, В. П. Гаврилюк, В. І. Тихонович, О. М. Грипачевський, *Металознавство та обробка металів*, № 1: 12 (2004).
  6. В. В. Горский, В. В. Тихонович, Ю. Я. Мешков, В. П. Темненко, Б. С. Шаповал, Л. М. Шелудченко, А. В. Шевченко, *Металлофизика*, **12**, № 2: 53 (1990).
  7. В. В. Горский, В. В. Тихонович, О. Д. Смиян, С. О. Антонов, В. И. Франчук, *Металлофизика*, **12**, № 3: 89 (1990).
  8. В. В. Тихонович, Л. М. Шелудченко, В. В. Горский, *Фізико-хімічна механіка матеріалів*, **26**, № 5: 61 (1990).
  9. Л. М. Шелудченко, В. В. Тихонович, В. В. Горский, О. Д. Смиян, С. О. Антонов, А. Д. Драчинская, *Металлофизика*, **14**, № 4: 75 (1992).
  10. В. В. Тихонович, В. В. Горский, Л. М. Шелудченко, А. В. Шевченко, Б. С. Шаповал, О. Д. Смиян, С. О. Антонов, В. П. Темненко, *Фізико-хімічна механіка матеріалів*, **29**, № 1: 100 (1993).
  11. С. L. Briant and R. P. Messmer, *Acta Met.*, **30**, No. 2: 457 (1982).
  12. С. L. Briant and R. P. Messmer, *Philos. Mag. B*, **42**, No. 4: 569 (1980).
  13. В. С. Урусов, *Энергетическая кристаллохимия* (Москва: Наука: 1975).
  14. Д. Бриггс, М. П. Сих, *Анализ поверхности методами оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии* (Москва: Мир: 1987).
  15. К. Masuda-Jindo, *phys. status solidi (b)*, **134**: 545 (1986).
  16. А. И. Ковалев, Г. В. Щербединский, *Современные методы исследования поверхности металлов и сплавов* (Москва: Металлургия: 1989).
  17. А. И. Ковалев, В. П. Мишина, Г. В. Щербединский, *Металлофизика*, **9**, № 3: 112 (1987).
  18. R. L. Blake, R. E. Nessevick, T. Zoltai, and L. W. Finger, *American Mineralogist*, **51**: 123 (1966).

## REFERENCES

1. Yu. M. Vinogradov, *Trenie i Iznos Modifitsirovannykh Metallov* [Friction and Wear of Modified Metals] (Moscow: Nauka: 1972) (in Russian).
2. 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).
3. R. M. Maivievskiy, D. K. Shul'tse, and I. A. Bunyakovskiy, *Issledovanie Smazochnykh Materialov pri Trenii. O Svyazi mezhdu Termicheskoy Stabil'nost'yu Khimicheskii Aktivnykh Prisadok k Smazochnym Maslam i Ikh Tribotekhnicheskimi Svoystvami pri Trenii* [Investigation of Lubricants at Friction. The Connection between the Thermal Stability of Chemically Active

- Additives to Lubricating Oil and Their Tribological Properties at Friction] (Moscow: Nauka: 1981) (in Russian).
4. L. M. Roev, L. M. Artyukhovskaya, V. Ya. Sklyar, L. A. Red'ko, and R. A. Svishchuk, *Ukrayins'kyi Khimicheskii Zhurnal*, **44**, No. 12: 1290 (1978) (in Russian).
  5. V. V. Tykhonovych, V. P. Havrylyuk, V. I. Tykhonovych, and O. M. Hrypachevs'kyi, *Metaloznavstvo ta Obrobka Metaliv*, No. 1: 12 (2004) (in Ukrainian).
  6. V. V. Gorskiy, V. V. Tikhonovich, Yu. Ya. Meshkov, V. P. Temnenko, B. S. Shapoval, L. M. Sheludchenko, and A. V. Shevchenko, *Metallofizika*, **12**, No. 2: 53 (1990) (in Russian).
  7. V. V. Gorskiy, V. V. Tikhonovich, O. D. Smiyan, S. O. Antonov, and V. I. Franchuk, *Metallofizika*, **12**, No. 3: 89 (1990) (in Russian).
  8. V. V. Tikhonovich, L. M. Sheludchenko, and V. V. Gorskiy, *Physicochemical Mechanics of Materials*, **26**, No. 5: 61 (1990) (in Russian).
  9. L. M. Sheludchenko, V. V. Tikhonovich, V. V. Gorskiy, O. D. Smiyan, S. O. Antonov, and A. D. Drachinskaya, *Metallofizika*, **14**, No. 4: 75 (1992) (in Russian).
  10. V. V. Tikhonovich, V. V. Gorskiy, L. M. Sheludchenko, A. V. Shevchenko, B. S. Shapoval, O. D. Smiyan, S. O. Antonov, and V. P. Temnenko, *Physicochemical Mechanics of Materials*, **29**, No. 1: 100 (1993) (in Russian).
  11. C. L. Briant and R. P. Messmer, *Acta Met.*, **30**, No. 2: 457 (1982).
  12. C. L. Briant and R. P. Messmer, *Philos. Mag. B*, **42**, No. 4: 569 (1980).
  13. V. S. Urusov, *Energeticheskaya Kristallokhimiya* [Energy Crystal Chemistry] (Moscow: Nauka: 1975) (in Russian).
  14. D. Briggs and M. P. Sikh, *Analiz Poverkhnosti Metodami Auger- i Rentgenovskoy Fotoelektronnoy Spektroskopii* [Surface Analysis by Methods of Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy] (Moscow: Mir: 1987) (in Russian).
  15. K. Masuda-Jindo, *phys. status solidi (b)*, **134**: 545 (1986).
  16. A. I. Kovalev and G. V. Shcherbedinskiy, *Sovremennye Metody Issledovaniya Poverkhnosti Metallov i Splavov* [Modern Methods of Investigation of Metals and Alloys Surfaces] (Moscow: Metallurgiya: 1989) (in Russian).
  17. A. I. Kovalev, V. P. Mishina, and G. V. Shcherbedinskiy, *Metallofizika*, **9**, No. 3: 112 (1987) (in Russian).
  18. R. L. Blake, R. E. Nessevick, T. Zoltai, and L. W. Finger, *American Mineralogist*, **51**: 123 (1966).