

МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ ПОВЕРХНОСТИ И ПЛЁНКИ

PACS numbers: 62.20.Qp, 68.35.Dv, 71.15.Ap, 73.20.At, 81.07.Bc, 81.40.Lm, 81.40.Pq

Влияние активных химических элементов смазочно-охлаждающих жидкостей на свойства поверхностных слоёв деформированного железа. II. Электронная структура и характер межатомных связей приграничных областей зёрен и их фрагментов

В. В. Тихонович

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

С помощью спин-поляризованных зонных расчётов в методе LAPW с градиентной аппроксимацией электронной плотности (GGA—generalized gradient approximation) проанализировано влияние активных химических элементов рабочей среды на электронную структуру и характер межатомных связей в приграничных областях зёрен и их фрагментов. Насыщение приграничных областей зёрен и их фрагментов атомами углерода, которые находятся в октапорах ОЦК-железа, приводит к образованию прочных ковалентных связей между атомами углерода и атомами железа. Самые слабые межатомные связи в объёме металла образуются в местах скопления в приграничных областях зёрен и их фрагментов атомов фосфора, серы и хлора, которые проникают в поверхностные слои железа из смазочно-охлаждающих жидкостей. Эти участки являются наиболее предрасположенными к локальной пластической деформации металла. Наименьшее сопротивление сдвигу атомов оказывают места скопления атомов хлора, наибольшее — места скопления атомов фосфора. Интенсивная локальная пластическая деформация металла в местах

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. II. Electronic Structure and Character of Interatomic Bonds of Near-Boundary Areas of Grains and Their Fragments, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **38**, No. 7: 867–888 (2016) (in Russian), DOI: 10.15407/mfint.38.07.0867.

скопления атомов хлора может приводить к образованию метастабильных атомных кластеров Fe–C–O. Эти кластеры и окружающие их атомы железа разделяют участки с пониженной электронной плотностью, что приводит к ограниченному участию валентных электронов в формировании связей между ними и относительно лёгкому смещению структурных фрагментов вдоль границ, образованных этими кластерами. Поэтому скопление атомных кластеров Fe–O–C в приграничных областях зёрен и их фрагментов может способствовать возникновению приповерхностных участков с увеличенной пластичностью материала.

Ключевые слова: пластическая деформация, примесные атомы, индивидуальное атомное окружение, атомные кластеры, пространственное распределение электронной плотности, межатомные связи.

За допомогою спин-поляризованих зонних розрахунків у методі LAPW з градієнтною апроксимацією електронної густини (GGA—generalized gradient approximation) проаналізовано вплив активних хемічних елементів робочого середовища на електронну структуру та характер міжатомових зв'язків у примежових областях зерен та їх фрагментів. Насичення примежових областей зерен та їх фрагментів атомами Карбону, які знаходяться в октапорах ОЦК-заліза, приводить до утворення міцних ковалентних зв'язків між атомами Карбону і атомами Феруму. Найслабші міжатомові зв'язки в об'ємі металу утворюються в місцях скупчення в примежових областях зерен та їх фрагментів атомів Фосфору, Сульфору і Хлору, які проникають у поверхневі шари заліза з мастильно-охолоджувальних рідин. Ці ділянки є найбільш схильними до локальної пластичної деформації металу. Найменший опір зсуву атомів виявляють місця скупчення атомів Хлору, найбільший — місця скупчення атомів Фосфору. Інтенсивна локальна пластична деформація металу в місцях скупчення атомів Хлору може привести до утворення метастабільних атомних кластерів Fe–C–O. Ці кластери і атоми Феруму, що оточують їх, розділяють ділянки зі зниженою електронною густиною, що призводить до обмеженої участі валентних електронів у формуванні зв'язків між ними та відносно легкому зсуву структурних фрагментів уздовж меж, утворених цими кластерами. Тому скупчення атомних кластерів Fe–O–C в примежових областях зерен та їх фрагментів може сприяти виникненню приповерхневих ділянок зі збільшеною пластичністю матеріалу.

Ключові слова: пластична деформація, домішкові атоми, індивідуальне атомове оточення, атомні кластери, просторовий розподіл електронної густини, міжатомові зв'язки.

The effect of active chemical elements of metal-working lubricants on both the electronic structure and the character of the interatomic bonds of near-boundary areas of grains and their fragments is studied using spin-polarized band structure calculations within the LAPW method with the generalized gradient approximation (GGA) of the electron density. The weakest interatomic bonds within the metal bulk are formed in accumulation places of phosphorus, sulphur and chlorine atoms in the boundary areas of grains and their fragments, which penetrate into the surface layers of iron from the

metal-working lubricants. These areas are the most predisposed to local plastic deformation of the metal. The lowest shear resistance of atoms occurs in the accumulation places of chlorine atoms, the greatest one—in the accumulation places of phosphorus atoms. The intense local plastic deformation of the metal in the places of accumulation of chlorine atoms can result in formation of the metastable atomic clusters Fe–C–O. These clusters and neighbouring iron atoms are separated by areas with the low electron density. This leads to a limited participation of valence electrons in the formation of bonds between them and to a relatively easy shift of the structural fragments along the boundaries formed by these clusters. Therefore, the concentration of atomic clusters Fe–O–C in the boundaries of grains and their fragments may contribute to forming the near-surface areas of increased ductility of the material.

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

(Получено 14 мая 2016 г. — окончат. вариант — 1 июня 2016 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Широкое применение в управлении физико-химическими процессами, происходящими в зоне контактного взаимодействия тел при трении и прокатке, 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. Однако, несмотря на большое количество проведённых в этой области исследований, до сих пор до конца не изучен физический механизм влияния активных рабочих сред на процесс пластической деформации металла, пластичность и прочность его поверхностных слоёв после механической обработки. Во многих случаях это приводит к получению противоречивых экспериментальных результатов влияния СОЖ на физико-механические и эксплуатационные свойства материала, что затрудняет научно-обоснованный выбор оптимального химического состава компонентов СОЖ.

Для решения данной задачи в первой части статьи было 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. Изучена эволюция химического состава в приграничных областях зёрен и их фрагментов в ходе пластической деформации металла при прокатке, определено индивидуальное ближайшее атомное окружение атомов примеси.

Было установлено, что прокатка железа в воде и водных растворах концентратов СОЖ 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 в ходе пластической деформации мелкодисперсных карбидов.

Углерод, фосфор, сера и хлор в условиях настоящей работы 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 октапоре 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. Следствием этого может стать изменение подвижности атомов и дислокационных скоплений, что скажется на способности материала структурно приспособляться к внешним механическим воздействиям.

Исследованию этой задачи посвящена данная часть работы. Её решение позволит лучше понять влияние активных химических элементов рабочей среды на пластическую деформацию и физико-механические свойства материала при механической обработке в СОЖ с активными химическими элементами.

2. МЕТОДИКА ТЕОРЕТИЧЕСКИХ РАСЧЁТОВ

Для анализа влияния примесных элементов на электронную струк-

туру и характер межатомных связей в приграничных областях зёрен и их фрагментов с помощью программного комплекса «WIEN2k» были проведены зонные расчёты в LAPW-приближении [1] с использованием полного потенциала и градиентной аппроксимации электронной плотности (GGA—generalized gradient approximation) в форме [2]. Для расчёта полной и парциальных плотностей электронных состояний использовался спин-поляризованный вариант LAPW-метода [3]. В качестве необходимых для расчётов исходных структурных параметров были использованы данные просвечивающей электронной микроскопии о фазовом составе металлов и спектроскопии высокого разрешения энергетических потерь рассеянных электронов [4, 5] об индивидуальном ближайшем атомном окружении атомов примеси в приграничных областях зёрен и их фрагментов, подробно описанные в предыдущей части данной работы.

Радиусы МТ(muffin-tin)-сфер выбирались из соображения минимизации размеров межсферной области. При расчётах плотностей состояний использовалось 100 точек в неприводимой части зоны Бриллюэна. Произведение радиуса МТ-сферы минимального объёма (R_{mt}) и максимального значения волнового вектора плоских волн (K_{max}) было выбрано равным семи. Максимальное значение квантового числа $l = 10$ для парциальных волн внутри сфер, и $l = 4$ в вычислениях non-muffin-tin матричных элементов.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ ТЕОРЕТИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В первой части статьи было показано, что использование при прокатке железа вместо воды водных растворов концентратов СОЖ «Аквол-15П» с серосодержащей активной присадкой, «Синтал-2» с хлорсодержащей активной присадкой и модельного концентрата СОЖ с фосфорсодержащей активной присадкой приводит к насыщению приграничных областей зёрен и их фрагментов атомами углерода и, в зависимости от вида используемой СОЖ, атомами фосфора, серы или хлора. Поэтому для анализа влияния концентратов СОЖ на электронную структуру и характер межатомных связей металла моделировались три приграничные области структурных фрагментов, где атомы фосфора, серы или хлора занимают позиции замещения ОЦК-железа, а атомы углерода находятся в октапорах ОЦК-железа.

Постоянные ячейки тетрагональной симметрии $P4/mmm$ и координаты неэквивалентных атомов в долях соответствующих рёбер ячейки для этого случая принимают следующие значения: $a = b = 2,866 \text{ \AA}$ и $c = 14,330 \text{ \AA}$; С (0,50; 0,50; 0,20); Р, S или Cl (0,50; 0,50; 0,50); Fe1 (0,00; 0,00; 0,00); Fe2 (0,00; 0,00; 0,20); Fe3 (0,00; 0,00;

0,40); Fe4 (0,50; 0,50; 0,08); Fe5 (0,50; 0,50; 0,32).

На рисунке 1 представлены карты изолиний пространственного распределения электронной плотности для этих приграничных областей. Карты изолиний строились на плоскости (110), которая была расположена перпендикулярно границам и проходила через находящиеся в позициях замещения ОЦК-железа атомы фосфора, серы или хлора, а так же находящиеся в октапорах атомы углерода. Так как пространственное распределение электронной плотности несущественно зависело от направления спина, в целях экономии объема статьи на рис. 1 приведены карты пространственного рас-

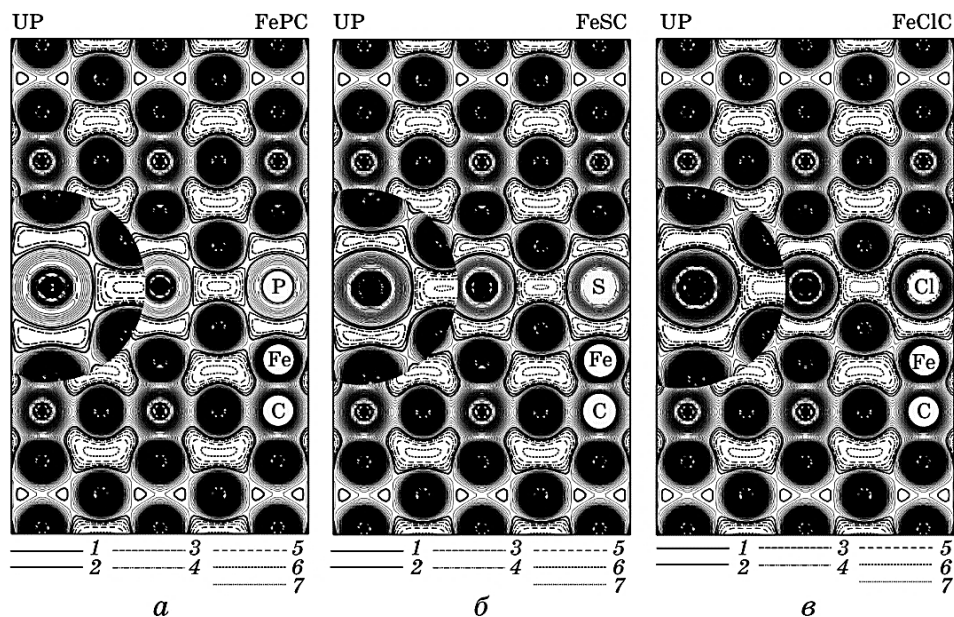


Рис. 1. Карты пространственного распределения электронной плотности границ структурных фрагментов, образованных атомами P (а), S (б) и Cl (в), которые находятся в позициях замещения ОЦК-железа, и атомами углерода, расположенными в октапорах кристаллической решётки. Изолинии строились в плоскости (110). Выделенные на рисунке изолинии соответствуют следующим значениям электронной плотности: 1 — $0,060 e^-/\text{Å}^3$; 2 — $0,055 e^-/\text{Å}^3$; 3 — $0,050 e^-/\text{Å}^3$; 4 — $0,045 e^-/\text{Å}^3$; 5 — $0,040 e^-/\text{Å}^3$; 6 — $0,035 e^-/\text{Å}^3$; 7 — $0,030 e^-/\text{Å}^3$.

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

пределения плотности электронов с направленным вверх спином.

Из рисунка видно, что находящиеся в октапорах ОЦК-железа атомы углерода образуют сильные ковалентные связи с атомами железа. Плотность электронного заряда, локализованного между этими атомами, меняется в диапазоне от $0,085 e^-/\text{Å}^3$ до $0,235 e^-/\text{Å}^3$, в то время как, плотность электронного заряда, локализованного между атомами железа, меняется в диапазоне от $0,060 e^-/\text{Å}^3$ до $0,070 e^-/\text{Å}^3$. Минимальное значение электронной плотности наблюдается в местах скопления атомов фосфора, серы и хлора. Также видно, что плотность электронного заряда, локализованного между атомами примеси и железа, меняется в диапазоне: от $0,055 e^-/\text{Å}^3$ до $0,060 e^-/\text{Å}^3$ для атомов фосфора, от $0,050 e^-/\text{Å}^3$ до $0,055 e^-/\text{Å}^3$ для атомов серы и от $0,045 e^-/\text{Å}^3$ до $0,050 e^-/\text{Å}^3$ для атомов хлора.

Из сказанного выше следует, что наиболее благоприятными участками для локальной деформации металла являются места скопления в приграничных областях зёрен и их фрагментов атомов фосфора, серы и хлора. Электронный заряд, формирующий ковалентную составляющую связи между этими атомами и атомами железа, максимальный для атомов фосфора и минимальный для атомов хлора.

Для более детального анализа влияния атомов фосфора, серы и хлора на подвижность атомов металла моделировался сдвиг кристаллической решётки вдоль образованных этими атомами модельных границ, расположенных в плоскости (002). Атомы фосфора, серы и хлора находились в позициях замещения ОЦК-железа. Атомы железа с разных сторон от границ сдвигались в направлениях [100] и [-100] таким образом, чтобы степень их деформации постепенно уменьшалась при удалении от атомов примеси и равнялась нулю для наиболее удалённых атомов элементарной ячейки. Такой сдвиг атомов элементарной ячейки позволил получить трансляционную периодичность кристаллической решётки вдоль всех осей координат.

Постоянные ячейки симметрии P и координаты неэквивалентных атомов в долях соответствующих рёбер ячейки для разных степеней деформации решётки $\Delta a/a$ принимали следующие значения: $a = b = 2,866 \text{ Å}$ и $c = 14,330 \text{ Å}$;

1. $\Delta a/a = 0,00$; P, S или Cl (0,50; 0,50; 0,50); Fe1 (0,00; 0,00; 0,00); Fe2 (0,00; 0,00; 0,20); Fe3 (0,50; 0,50; 0,10); Fe4 (0,00; 0,00; 0,40); Fe5 (0,50; 0,50; 0,30);

2. $\Delta a/a = 0,05$; P, S или Cl (0,500; 0,500; 0,500); Fe1 (0,000; 0,000; 0,000); Fe2 (0,025; 0,000; 0,200); Fe3 (0,513; 0,500; 0,100); Fe4 (0,050; 0,000; 0,400); Fe5 (0,538; 0,500; 0,300);

3. $\Delta a/a = 0,10$; P, S или Cl (0,500; 0,500; 0,500); Fe1 (0,000; 0,000; 0,000); Fe2 (0,050; 0,000; 0,200); Fe3 (0,525; 0,500; 0,100); Fe4 (0,100; 0,000; 0,400); Fe5 (0,575; 0,500; 0,300);

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

Так как при смещении атомов железа вдоль оси X уменьшается межатомное расстояние между атомами примеси (P, S или Cl) и ближайшими к ним атомами железа (Fe4), то для того, чтобы все расчёты производились в одинаковых условиях, пришлось выбрать меньшие значения радиусов МТ-сфер. Они выбирались таким образом, чтобы можно было обеспечить деформацию решётки железа с минимальной потерей внутри МТ-сфер «хвостов» волновых функций атомов примеси (P, S или Cl) и железа. Радиусы МТ-сфер равнялись 1,09 Å для атомов железа и 1,01 Å для атомов примеси (P, S или Cl), что практически совпадало с ковалентными радиусами данных элементов.

Анализ влияния смещения вдоль границ атомов железа на пространственное распределение в объёме металла электронной плотности показал, что её изменение происходит только в области, локализованной между атомами примеси (P, S или Cl) и ближайшими к ним атомами железа (Fe4). С увеличением степени смещения атомов железа ($\Delta a/a$) увеличивается плотность электронов, формирующих ковалентную составляющую связи между этими атомами. Причём максимальное увеличение электронной плотности наблюдается для атомов фосфора, а минимальное — для атомов хлора. Подтверждением этому служат данные рис. 2, где приведены карты

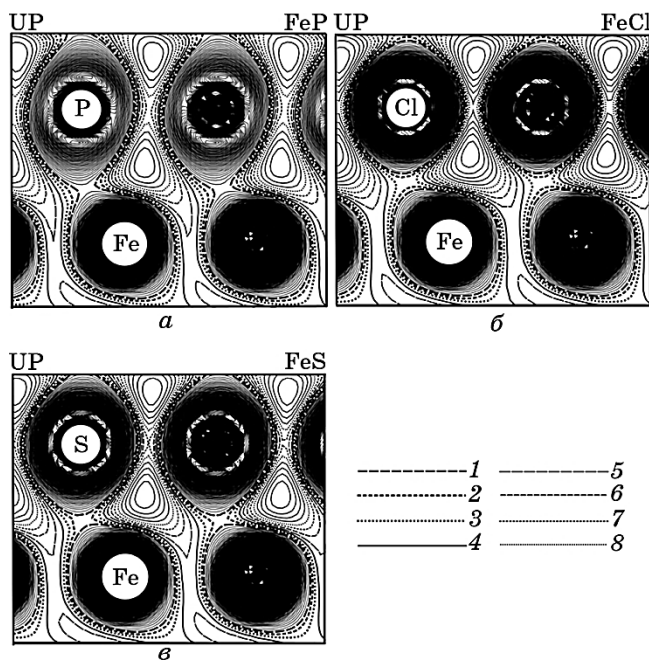


Рис. 2. Карты пространственного распределения электронной плотности деформированных границ структурных фрагментов ($\Delta a/a = 40\%$), образованных атомами P (*a*), S (*б*) и Cl (*б*), которые находятся в позициях замещения ОЦК-железа. Изолинии строились в плоскости (020). Выделенные на рисунке изолинии соответствуют следующим значениям электронной плотности: 1 — $0,042 e^-/\text{\AA}^3$; 2 — $0,040 e^-/\text{\AA}^3$; 3 — $0,038 e^-/\text{\AA}^3$; 4 — $0,036 e^-/\text{\AA}^3$; 5 — $0,034 e^-/\text{\AA}^3$; 6 — $0,032 e^-/\text{\AA}^3$; 7 — $0,030 e^-/\text{\AA}^3$; 8 — $0,028 e^-/\text{\AA}^3$.

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

пространственного распределения электронной плотности между атомами P, S и Cl и ближайшими к ним атомами железа (Fe4), степень относительного смещения которых $\Delta a/a$ вдоль оси X равнялась 40%. Изолинии строились в плоскости (020). Так как пространственное распределение электронной плотности практически не зависит от направления спина, в целях экономии объема статьи на рисунке приведены результаты для пространственного распределения плотности электронов с направленным вверх спином.

Из рисунка видно, что электронный заряд, формирующий кова-

лентную составляющую связи между атомами фосфора и железа, имеет максимальное значение и пространственно более делокализован. Электронный заряд, формирующий ковалентную составляющую связи между атомами хлора и железа, имеет минимальное значение и пространственно более локализован на атомах.

При смещении атомов железа вдоль границы уменьшается расстояние между МТ-сферами атомов примеси и атомов железа (Fe_4), расположенных рядом с ними. С ростом степени деформации $\Delta a/a$ МТ-сферы «захватывают» электронный заряд межсферного пространства, участвующий в формировании ковалентных связей между этими атомами. При этом с ростом степени деформации $\Delta a/a$ расстояние между атомами железа меняется мало и не может оказать заметное влияние на изменение заряда валентных электронов внутри МТ-сфер атомов железа (Fe_4), расположенных рядом с атомами примеси. Поэтому анализ изменения заряда валентных электронов внутри МТ-сфер атомов примеси (P, S или Cl) и ближайших к ним атомов железа (Fe_4) позволит косвенно оценить влияние деформации решётки $\Delta a/a$ на количество и тип электронов, формирующих ковалентную составляющую связи между атомами примеси и железа на границе.

Из представленных на рис. 3 графиков видно, что с ростом степени деформации решётки максимальное увеличение количества валентных электронов внутри МТ-сфер происходит у атомов фосфора и ближайших к ним атомов железа (Fe_4). Для этих атомов с ростом степени деформации решётки максимально увеличивается заряд валентных s -, p - и d -электронов.

Увеличение количества валентных электронов внутри МТ-сфер атомов серы и ближайших к ним атомов железа (Fe_4) с ростом степени деформации решётки происходит более плавно. Это связано с тем, что при сдвиге атомов внутри МТ-сфер атомов серы уменьшается заряд валентных s -электронов, а у МТ-сфер атомов железа (Fe_4) заряд валентных d -электронов увеличивается не так сильно.

Минимальное увеличение с ростом степени деформации решётки полного заряда валентных электронов внутри МТ-сфер происходит у атомов хлора и взаимодействующих с ними атомов железа (Fe_4). В этом случае при сдвиге атомов внутри МТ-сфер атомов хлора уменьшается заряд валентных s -электронов, а увеличение заряда валентных p -электронов является минимальным. У МТ-сфер атомов железа (Fe_4) заряд валентных d -электронов вначале падает, а потом минимально увеличивается.

При переходе от P к S и далее к Cl изменение полного заряда валентных электронов ΔQ слабее реагирует на деформацию, что коррелирует с фактом локализации заряда на атомах. Показательно уменьшение Fed -компоненты, которая в наибольшей степени ответственна за формирование ковалентной составляющей химиче-

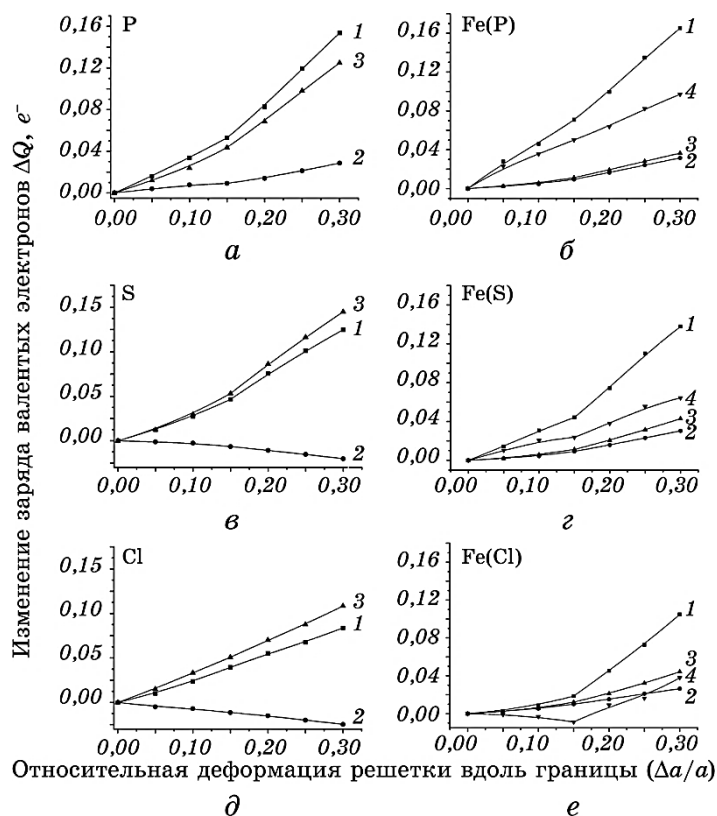


Рис. 3. Зависимости изменения полного заряда валентных электронов (1) и формирующих его зарядов *s*- (2), *p*- (3) и *d*-электронов (4) (в единицах e^-) внутри МТ-сфер атомов примеси (P, S и Cl) и расположенных рядом атомов железа (Fe4) от степени относительной деформации решётки $\Delta a/a$ вдоль границы, образованной атомами примеси.

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

ской связи. В случае связи с Cl её реакция на деформацию практически не отличается от *s*- и *p*-электронов Fe.

Анализ данных энергетического распределения электронных плотностей атомов деформированных модельных границ свидетельствует о том, что атомы примеси (P, S или Cl) образуют гибридные состояния только с ближайшими атомами железа (Fe4).

Для границ образованных атомами фосфора состояния, располо-

женные в области энергий -9 — 14 эВ, являются результатом гибридизации валентных электронов Ps -, Fes - и Fep -состояний. С увеличением степени деформации решётки вклад в эти состояния валентных электронов Ps -, Fes - и Fep -состояний увеличивается. Состояния, расположенные в области энергий $0,0$ — $8,0$ эВ, являются результатом гибридизации валентных электронов Ps -, Pr -, Fes -, Fep - и Fed -состояний. С увеличением степени деформации решётки вклад в эти состояния валентных электронов Pr -, Fep - и Fed -состояний увеличивается.

Для границ образованных атомами серы состояния, расположенные в области энергий $-13,0$ — $16,5$ эВ, являются результатом гибридизации валентных электронов Ss -, Fes - и Fep -состояний. С увеличением степени деформации решётки вклад в эти состояния валентных электронов Ss -, Fes - и Fep -состояний увеличивается. Состояния, расположенные в области энергий $0,0$ — $9,5$ эВ, являются результатом гибридизации валентных электронов Ss -, Sp -, Fes -, Fep - и Fed -состояний. С увеличением степени деформации решётки вклад в эти состояния валентных электронов Sp -, Fep - и Fed -состояний увеличивается, а Ss -состояний — уменьшается. При этом вклад валентных электронов Fe d -состояний увеличивается менее интенсивно по сравнению с границами, образованными атомами фосфора.

Для границ образованных атомами хлора состояния, расположенные в области энергий $0,0$ — $10,8$ эВ, являются результатом гибридизации валентных электронов Cl_s -, Cl_p -, Fes -, Fep - и Fed -состояний. С увеличением степени деформации решётки вклад в эти состояния валентных электронов Cl_p -, Fes -, Fep - и Fed -состояний увеличивается, а Cl_s -состояний уменьшается. При этом вклад валентных электронов Cl_p -, Fes -, Fep - и Fed -состояний увеличивается с ростом деформации решётки менее интенсивно по сравнению с границами, образованными атомами фосфора и серы.

Следует отметить, что эти результаты хорошо согласуются с приведёнными выше на рис. 3 зависимостями изменения заряда валентных электронов внутри МТ-сфер атомов примеси (P , S или Cl) и ближайших к ним атомов железа (Fe_4) от степени деформации решётки.

Таким образом, из представленных выше результатов следует, что при деформации решётки в местах скопления атомов фосфора, серы или хлора наиболее слабые межатомные связи между атомами примеси и железа образуются у атомов хлора, а наиболее сильные — у атомов фосфора.

О более лёгком сдвиге решётки в местах скопления атомов хлора свидетельствуют приведённые на рис. 4 зависимости изменения полной энергии выбранной для расчётов элементарной ячейки от степени относительной деформации решётки вдоль границы. Вид-

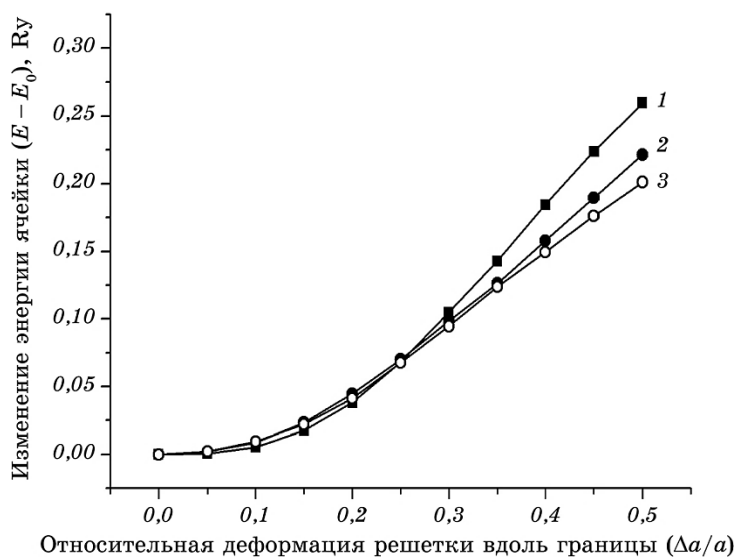


Рис. 4. Зависимости изменения полной энергии выбранной для расчётов элементарной ячейки от степени относительной деформации решётки вдоль границы, образованной атомами фосфора (1), серы (2) и хлора (3).

Fig. 4. Dependences of change of the total energy of the unit cell on the relative degree of lattice strain along the boundary formed by phosphorus (1), sulphur (2) and chlorine (3) atoms.

но, что количество энергии необходимой для сдвига атомов железа вдоль границы, образованной атомами примеси, максимально для атомов фосфора и минимально для атомов хлора.

Из приведённых выше результатов следует, что самые слабые межатомные связи в объёме металла образуются в местах скопления в приграничных областях зёрен и их фрагментов проникающих из рабочей среды атомов фосфора, серы и хлора. Поэтому эти участки являются наиболее предрасположенными к локальной деформации металла. Причём наименьшее сопротивление сдвигу атомов оказывают места скопления атомов хлора, а наибольшее — места скопления атомов фосфора.

В первой части статьи было экспериментально показано, что в случаях прокатки железа в воде и водных растворах концентратов СОЖ с фосфор- и серосодержащими активными присадками атомы углерода в приграничных областях зёрен и их фрагментов находятся только в октапорах ОЦК-железа. При прокатке железа в водном растворе концентрата СОЖ с хлорсодержащей активной присадкой атомы углерода в сегрегациях могут располагаться в двух различных кристаллоструктурных позициях. Одна из них с расстоянием С-Fe, равным 1,42 Å, соответствует октапоре ОЦК-железа, вторая

— с расстоянием С–Fe, равным 2,52 Å, соответствует метастабильному атомному кластеру Fe–C–O, представляющему собой октапору, в центре которой находится кислород, а два атома железа на вершинах замещены атомами углерода. Подобные метастабильные атомные кластеры Fe–C–O были ранее обнаружены в поверхностных слоях трения сталей [6], которые образуются в результате многократного наслоения на рабочие поверхности микрообъёмов металла, прилегающих к пятнам контакта микронеровностей. Наслаивающийся на поверхности трения металл подвергается интенсивной скоростной деформации. В нашем случае метастабильные атомные кластеры Fe–C–O образуются только при прокатке железа в водном растворе концентрата СОЖ с хлорсодержащей активной присадкой. Именно в этом случае в местах скопления в приграничных областях зёрен и их фрагментов атомов хлора возникают участки наиболее предрасположенные к интенсивной локальной деформации металла. Поэтому можно предположить, что одной из возможных причин возникновения метастабильных атомных кластеров Fe–C–O является интенсивная локальная пластическая деформация металла. Однако выяснение механизма образования данных кластеров не является целью данной работы и требует дальнейших комплексных исследований.

Индивидуальное атомное окружение атомов примеси во многом определяет характер межатомных взаимодействий в приграничных областях зёрен и их фрагментов, влияет на подвижность атомов и дефектов. Поэтому можно предположить, что атомы углерода, находящиеся в двух различных кристаллоструктурных позициях, могут оказывать разное влияние на свойства металла.

С целью выяснения этого моделировались две границы структурных фрагментов ОЦК-железа. Одна из них была образована атомами углерода, которые находились в октапорах кристаллической решётки. Постоянные ячейки тетрагональной симметрии $P4/mmm$ и координаты неэквивалентных атомов в долях соответствующих рёбер ячейки для этого случая принимали следующие значения: $a = b = 2,866 \text{ \AA}$ и $c = 11,464 \text{ \AA}$; С (0,5; 0,5; 0,5), Fe1 (0,0; 0,0; 0,5), Fe2 (0,5; 0,5; 0,36), Fe3 (0,0; 0,0; 0,25), Fe4 (0,5; 0,5; 0,125), Fe5 (0,0; 0,0; 0,0). Другая граница была образована атомными кластерами, представляющими собой октапору, в центре которой находится атом кислорода, а два атома железа на вершинах замещены атомами углерода. Структура и межатомные расстояния этого кластера подробно описаны в предыдущей части статьи. Постоянные ячейки тетрагональной симметрии $P4/mmm$ и координаты неэквивалентных атомов в долях соответствующих рёбер ячейки для этого случая принимали следующие значения: $a = b = 2,866 \text{ \AA}$ и $c = 11,464 \text{ \AA}$; О (0,5; 0,5; 0,5), С (0,5; 0,5; 0,375), Fe1 (0,0; 0,0; 0,5), Fe2 (0,0; 0,0; 0,25), Fe3 (0,5; 0,5; 0,125), Fe4 (0,0; 0,0; 0,0).

На рисунке 5 представлены карты пространственного распределения электронной плотности для двух типов границ. Изолинии строились в плоскости (110), которая была перпендикулярна границам и проходила через расположенные на границах атомы углерода и кислорода. Так как пространственное распределение электронной плотности практически не зависит от направления спина, в целях экономии объёма статьи на рис. 5 приведены результаты только для пространственного распределения плотности электронов с направленным вверх спином.

Из рисунка видно, что вдоль всей границы, образованной атомами углерода, внедрёнными в октапоры, возникает область с повышенным значением электронной плотности, обведённая на рис. 5

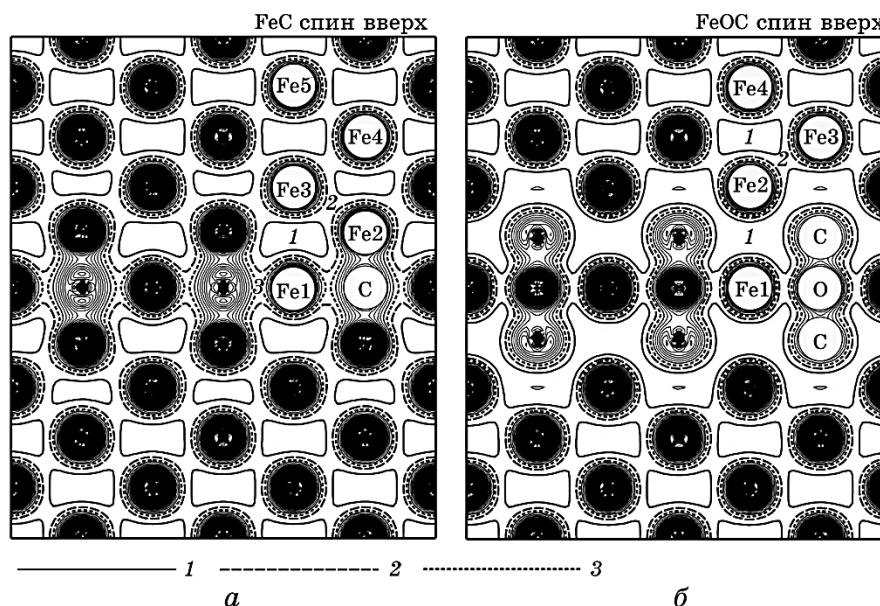


Рис. 5. Карты пространственного распределения плотности электронов с направленным вверх спином для модельных границ структурных фрагментов, образованных атомами углерода (*a*), находящимися в октапорах кристаллической решётки, и атомными кластерами Fe–O–C (*б*). Изолинии строились в плоскости (110). Выделенные на рисунке изолинии соответствуют следующим значениям электронной плотности: 1 — $0,046 e^-/\text{Å}^3$; 2 — $0,067 e^-/\text{Å}^3$; 3 — $0,088 e^-/\text{Å}^3$.

Fig. 5. The maps of the spatial distribution of the electron density for the model of boundaries of structural fragments. Model boundaries were formed by carbon atoms (*a*) in the octahedral interstices of the crystal lattice and atomic clusters Fe–O–C (*б*). Isolines were built in the plane (110). Contours marked in figure correspond to the following values of the electron density: 1— $0.046 e^-/\text{Å}^3$, 2— $0.067 e^-/\text{Å}^3$, 3— $0.088 e^-/\text{Å}^3$.

штриховой и пунктирной линиями. На рисунке эта область обозначена цифрой 3. Она формируется находящимися на границе атомами С, Fe1 и Fe2. Плотность электронного заряда, локализованного между этими атомами, меняется в интервале от $0,067 e^-/\text{Å}^3$ до $0,235 e^-/\text{Å}^3$, что значительно превышает значение плотности электронного заряда между атомами железа, которая в данном случае меняется в интервале от $0,046 e^-/\text{Å}^3$ до $0,067 e^-/\text{Å}^3$ (рис. 5, область 2). Это свидетельствует о том, что между атомами С, Fe1 и Fe2 возникают относительно сильные связи, что препятствует подвижности атомов на границах.

Противоположная картина наблюдается на границе, образованной кластерами Fe1–O–C (рис. 5). В этом случае вдоль границы возникает пространственно протяжённая область 1, разделяющая кластеры Fe1–O–C с окружающими их атомами железа (Fe2, Fe3 и Fe4). Плотность электронного заряда, локализованного в этой области, имеет минимальную величину, меняясь в интервале от 0,025 до $0,046 e^-/\text{Å}^3$. А это свидетельствует об относительно слабом взаимодействии атомов кластеров Fe1–O–C с окружающими их атомами железа (Fe2, Fe3 и Fe4). В случае развитой пластической деформации, это может привести к смещению структурных элементов друг относительно друга вдоль границ, образованных скоплением кластеров Fe1–O–C, при малых напряжениях сдвига.

С целью анализа зарядовых состояний атомов на модельных границах структурных фрагментов рассмотрим полный заряд валентных электронов (Q) и формирующие его парциальные заряды для каждого типа атомов, неэквивалентно расположенных относительно границы. Эти данные приведены в табл. 1. Расположение относительно границы атомов Fe1, Fe2, Fe3, Fe4 и Fe5 указано на рис. 5.

Из данных таблицы видно, что в случае границ образованных только атомами углерода полный заряд валентных электронов атомов железа увеличивается при движении от объёма структурных элементов к их границам. Максимальный заряд валентных электронов наблюдается у атомов железа Fe2, расположенных в непосредственной близости от атомов углерода.

Зарядовое состояние атомов существенно меняется при переходе к модельным границам, образованным атомными кластерами Fe1–O–C. В этом случае, полный заряд валентных электронов атомов железа Fe2, находящихся в непосредственной близости от кластеров Fe1–O–C, уменьшается по сравнению с аналогичным зарядом атомов железа Fe3 и Fe4, которые расположены в отдалении от границы. Это происходит из-за оттока *s*- и *p*-электронов от атомов железа Fe2 к расположенным на границе атомам кислорода и углерода. Ещё больший перенос *s*- и *p*-электронов к атомам кислорода и углерода наблюдается для входящих в состав кластеров атомов железа Fe1. Особенно сильно этот эффект наблюдается для валентных

ТАБЛИЦА 1. Полный заряд валентных электронов (Q) и формирующие его парциальные заряды (в единицах e^-) для каждого типа атомов, неэквивалентно расположенных относительно модельных границ.

TABLE 1. The total charge of the valence electrons (Q) and its partial components (in units of e^-) for each type of atoms with non-equivalent locations in regard to the model boundaries.

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

Fe-электронов. Уменьшение заряда валентных s - и p -электронов на атомах железа Fe1 и Fe2 приводит к меньшему экранированию этими электронами валентных d -электронов, в результате чего электронный заряд пространственно локализуется на этих атомах, что видно из рис. 5.

Анализ данных энергетического распределения электронных плотностей атомов модельной границы, сформированной только атомами углерода, свидетельствует о том, что атомы C образуют гибридные состояния с атомами железа Fe1 и Fe2. Состояния, расположенные в области энергий $-11,5$ – $-14,5$ эВ являются результатом гибридизации валентных электронов Cs -, $(Fe1)s$ -, $(Fe1)p$ -, $(Fe1)d$ -, $(Fe2)s$ -, $(Fe2)p$ - и $(Fe2)d$ -состояний. Состояния, расположенные в области энергий $-4,0$ – $-9,0$ эВ, являются результатом гибридизации валентных электронов Cp -, $(Fe1)s$ -, $(Fe1)p$ -, $(Fe1)d$ -, $(Fe2)s$ - и $(Fe2)d$ -состояний. Из сказанного следует, что атомы железа Fe1 и Fe2 образуют сильные ковалентные связи с атомами углерода. Атомы железа Fe3, Fe4 и Fe5 участия в формировании ковалентных связей с атомами углерода не принимают.

В отличие от предыдущего случая, анализ данных энергетического распределения электронных плотностей атомов модельной границы, сформированной кластерами Fe1–O–C, свидетельствует о том, что находящиеся в непосредственной близости от кластеров атомы железа Fe2 вносят малый вклад в формирование гибридных состояний с участием атомов кластеров. Так, состояния, расположенные в области энергий $-25,1$ – $-26,1$ эВ, являются ре-

зультатом гибридизации валентных электронов Os -, Cs -, Sp -, $(Fe1)s$ - и $(Fe1)p$ -состояний. Состояния, расположенные в области энергий $-15,1$ – $-17,0$ эВ являются результатом гибридизации валентных электронов Op -, Cs -, Sp -состояний. Состояния, расположенные в области энергий $-6,0$ – $-12,5$ эВ являются результатом гибридизации валентных электронов Op -, Cs -, Sp -, $(Fe1)s$ -, $(Fe1)p$ - и $(Fe1)d$ -состояний. Атомы железа $Fe2$ могут участвовать только в гибридизованных состояниях, расположенных в валентной зоне $0,0$ – $-6,0$ эВ и полосе проводимости, которые являются результатом гибридизации валентных электронов Op -, Sp -, $(Fe1)d$ - и $(Fe2)d$ -состояний. Отсутствие $(Fe2)s$ - и $(Fe2)p$ -валентных электронов в гибридизованных состояниях с участием атомов кластеров $(Fe1, O$ и $C)$, а также пространственная локализация валентных $(Fe2)d$ -электронов на атомах железа (рис. 5) свидетельствуют об ограниченном участии валентных электронов атомов железа $Fe2$ в формировании связей с расположенными на границе атомами кластеров $Fe1-O-C$. Атомы железа $Fe3$ и $Fe4$ участия в формировании связей с атомами кластеров $Fe1-O-C$ не принимают.

Так же из энергетического распределения электронных плотностей атомов кластеров $Fe1-O-C$ видно, что у атомов железа $Fe1$ валентные электроны со спином направленным вниз локализованы на уровне Ферми, что приводит к неустойчивости межатомных связей, сформированных этими электронами. Это связано с тем, что деформация кристаллической решётки может привести к расщеплению вырожденных электронных состояний, в результате снижения симметрии октаэдрических кластеров $Fe1-O-C$, либо смещению энергии невырожденных электронных состояний в область более низких значений. В общем случае одна из потенциальных поверхностей опустится ниже энергии высокосимметричной конфигурации. А это будет означать, что минимум на потенциальной поверхности отвечает не наиболее высокой по симметрии конфигурации, а менее симметричной [7].

Таким образом, атомы углерода, находящиеся в двух различных кристаллоструктурных позициях, оказывают разное влияние на свойства металла. Атомы углерода расположенные в октапорах ОЦК-железа образуют прочные ковалентные связи с окружающими их атомами железа. Это снижает подвижность атомов в приграничных областях зёрен и их фрагментов, препятствуя самоорганизации структуры и релаксации возникающих при пластической деформации напряжений. При этом пластичность металла снижается.

В случае, когда в приграничных областях зёрен и их фрагментов образуются скопления атомных кластеров $Fe-O-C$, эти кластеры и окружающие их атомы железа разделяют области с пониженной электронной плотностью, что приводит к ограниченному участию валентных электронов в формировании связей между атомами же-

леза и атомами кластеров и, как следствие, относительно лёгкому их разрушению при смещении структурных фрагментов вдоль границ. Этому так же способствует неустойчивость относительно внешних деформаций межатомных связей, сформированных локализованными на уровне Ферми валентными электронами атомов железа кластеров. Таким образом, скопление атомных кластеров Fe–O–C в приграничных областях зёрен и их фрагментов может привести к их смещению друг относительно друга при малых напряжениях сдвига и способствовать увеличению пластичности материала.

В первой части статьи было показано, что введение при прокатке железа в воду концентратов СОЖ с противозадирными органическими присадками, содержащими в молекуле активные атомы фосфора и серы, приводит к дополнительному насыщению приграничных областей зёрен и их фрагментов атомами углерода, фосфора и серы. Атомы углерода в этих случаях находятся в октапорах ОЦК-железа, образуя прочные ковалентные связи с окружающими их атомами железа. Скопления атомов фосфора и серы создают участки, предрасположенные к локальной пластической деформации. Однако их количества недостаточно, чтобы нейтрализовать отрицательный эффект атомов углерода. По-видимому, этим можно объяснить тот факт, что прокатка железа в фосфор- и серосодержащих СОЖ снижает предел текучести ($\sigma_{0,2}$), предел прочности (σ_u), напряжение разрушения (σ_f) и относительное сужение (ψ) материала [8].

Введение при прокатке железа в воду концентрата СОЖ с противозадирной органической присадкой, содержащей в молекуле активные атомы хлора, приводит к дополнительному насыщению приграничных областей зёрен и их фрагментов атомами углерода и хлора. В этом случае атомы углерода в сегрегациях находятся не только в октапорах ОЦК-железа, но также создают метастабильные атомные кластеры Fe–O–C, скопления которых увеличивают пластичность материала. Увеличению пластичности материала так же способствуют скопления атомов хлора, находящихся в позициях замещения ОЦК-железа. Эти атомы создают наиболее слабые ковалентные связи с окружающими их атомами железа. Поэтому, прокатка железа в хлорсодержащей СОЖ способствует увеличению перемещенных выше механических характеристик [8]. В этом случае смещается в область более низких значений температура вязкохрупкого перехода. При -196°C относительное сужение (ψ) железа, прокатанного в хлорсодержащей СОЖ, составляет 17%, тогда как у железа, прокатанного в воде и в других СОЖ, при этой температуре оно близко к нулю [8].

Эти результаты подтверждает анализ микрорельефа поверхностей разрушения образцов [9]. Показано, что введение в воду кон-

центратов СОЖ меняет характер их разрушения в приповерхностном слое глубиной до 80 мкм. Прокатка железа в фосфор- и серосодержащих СОЖ приводит к появлению при +20°C участков с более хрупким характером разрушения, в то время как использование хлорсодержащей СОЖ вызывают появление зон вязкого (ямочного) разрушения даже при -196°C.

4. ВЫВОДЫ

Использование при прокатке железа вместо воды водных растворов концентратов СОЖ с органическими антизадирными фосфор-, серо- и хлорсодержащими присадками приводит к дополнительному насыщению поверхностных слоёв металла (до 300 мкм) атомами С, Р, S и Cl, которые находятся преимущественно в структурно-дезорганизованных приграничных областях фрагментов и на поверхности границ зёрен.

Насыщение приграничных областей границ зёрен и их фрагментов атомами углерода, которые находятся в октапорах ОЦК-железа, приводит к образованию прочных ковалентных связей между атомами углерода и окружающими их атомами железа. Это снижает подвижность атомов в приграничных областях зёрен и их фрагментов, препятствуя самоорганизации структуры и релаксации возникающих при пластической деформации микронапряжений, что должно способствовать деформационному упрочнению материала и снижению его пластичности.

Самые слабые межатомные связи в объёме металла образуются в местах скопления в приграничных областях зёрен и их фрагментов проникающих из рабочей среды атомов фосфора, серы и хлора. Поэтому эти участки являются наиболее предрасположенными к локальной пластической деформации металла. Причём наименьшее сопротивление сдвигу атомов оказывают места скопления атомов хлора, а наибольшее — места скопления атомов фосфора.

Интенсивная локальная пластическая деформация металла в местах скопления атомов хлора приводит к тому, что при прокатке железа в водном растворе концентрата СОЖ с хлорсодержащей активной присадкой атомы углерода в сегрегациях могут находиться в двух различных позициях. Одна из них с расстоянием С-Fe, равным 1,42 Å, соответствует октапоре ОЦК-железа, вторая — с расстоянием С-Fe, равным 2,52 Å, соответствует метастабильному атомному кластеру Fe-C-O, представляющему собой октапору, в центре которой находится кислород, а два атома железа на вершинах замещены атомами углерода. Эти кластеры и окружающие их атомы железа разделяют участки с пониженной электронной плотностью, которые возникают в результате снижения электронной плотности *s*- и *p*-электронов и увеличения пространственной лока-

лизации валентных d -электронов на атомах железа, окружающих атомы кислорода и углерода. Это приводит к ограниченному участию валентных электронов в формировании связей между атомами железа и атомами кластеров и, как следствие, относительно лёгкому их разрушению при смещении структурных элементов вдоль границ, образованных этими кластерами. Этому так же способствует неустойчивость относительно внешних деформаций межатомных связей, сформированных локализованными на уровне Ферми валентными электронами атомов железа, входящих в состав кластеров.

Поэтому, скопление атомных кластеров Fe–O–C в приграничных областях зёрен и их фрагментов может привести к их смещению друг относительно друга при малых напряжениях сдвига и способствовать возникновению приповерхностных участков с увеличенной пластичностью материала.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. D. Singh, *Plane Waves, Pseudopotentials and LAPW Method* (Boston: Kluwer Academic: 1994).
2. J. P. Perdew, S. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Let.*, **77**: 3865 (1996).
3. P. Blaha, K. Schwarz, G. K. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luits, *WIEN2k: An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculation Crystal Properties* (Vienna: Vienna University of Technology: 2001).
4. А. И. Ковалёв, Г. В. Щербединский, *Современные методы исследования поверхности металлов и сплавов* (Москва: Металлургия: 1989).
5. А. И. Ковалев, В. П. Мишина, Г. В. Щербединский, *Металлофизика*, **9**, № 3: 112 (1987).
6. В. В. Тихонович, В. Н. Уваров, *Успехи физики металлов*, **12**, № 2: 209 (2011).
7. R. S. Knox and A. Gold, *Symmetry in the Solid State* (New York: W. A. Benjamin Inc.: 1964).
8. 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).
9. Л. М. Шелудченко, В. В. Тихонович, В. В. Горский, О. Д. Смиян, С. О. Антонов, А. Д. Драчинская, *Металлофизика*, **14**, № 4: 75 (1992).

REFERENCES

1. D. Singh, *Plane Waves, Pseudopotentials and LAPW Method* (Boston: Kluwer Academic: 1994).
2. J. P. Perdew, S. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Let.*, **77**: 3865 (1996).
3. P. Blaha, K. Schwarz, G. K. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luits, *WIEN2k: An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculation Crystal Properties* (Vienna: Vienna University of Technology: 2001).

4. A. I. Kovalev and G. V. Shcherbedinskiy, *Sovremennye Metody Issledovaniya Poverkhnosti Metallov i Splavov* [Modern Methods of Investigation of Surface of Metals and Alloys] (Moscow: Metallurgiya: 1989) (in Russian).
5. A. I. Kovalev, V. P. Mishina, and G. V. Shcherbedinskiy, *Metallofizika*, **9**, No. 3: 112 (1987) (in Russian).
6. V. V. Tykhonovych and V. M. Uvarov, *Uspehi Fiziki Metallov*, **12**, No. 2: 209 (2011) (in Russian).
7. R. S. Knox and A. Gold, *Symmetry in the Solid State* (New York: W. A. Benjamin Inc.: 1964).
8. V. V. Gorskiy, V. V. Tykhonovych, Yu. Ya. Meshkov, V. P. Temnenko, B. S. Shapoval, L. M. Sheludchenko, and A. V. Shevchenko, *Metallofizika*, **12**, No. 2: 53 (1990) (in Russian).
9. L. M. Sheludchenko, V. V. Tykhonovych, V. V. Gorskiy, O. D. Smiyan, S. O. Antonov, and A. D. Drachinskaya, *Metallofizika*, **14**, No. 4: 75 (1992) (in Russian).