

УДК: 533.951, 538.6, 539

О.О. Міщук, О.В. Телемко, Ю.Г. Горпинко  
**Тонкоплівкові властивості приповерхневих мікрооб'єктів металу,  
сформованих тертям**

УкрНДІНП "МАСМА", проспект Академіка Палладіна, 46, МСП, Київ-142,  
03680, Україна,  
E-mail: [ukrndimasma@svitonline.com](mailto:ukrndimasma@svitonline.com).

Виявлено, що внаслідок тривалої деформації високоміцної сталі силами тертя в середовищі поверхнево-активної речовини в приповерхневій зоні металу утворилася шарувата тонкоплівкова структура, в якій однозеренні за товщиною нано- та субмікросталічні шари різної природи перемежуються аморфними прошарками. Підтверджується нетепловий характер насичення аустеніту сталі Карбоном, дифузія якого відбувається при відносно низьких температурах під впливом пружної деформації під час тертя. Експериментально обґрунтовується модель деформаційно утвореної аморфної фази, в якій кожен з атомів Феруму та Карбону, що не взаємодіє з Оксигеном, йонізується внаслідок передачі свого електрона сусідньому дефектові структури. Результати роботи ілюструють нові можливості Оже-спектроскопії як методу структурного аналізу кристалоаморфних твердих тіл.

**Ключові слова:** нетеплова дифузія, електронна Оже-спектроскопія, йонний заряд, наноструктура, аморфний прошарок.

*Стаття постуила до редакції 7.09.2002; прийнята до друку 21.09.2002*

## I. Вступ

Останнє десятиріччя стало періодом ретельних досліджень субмікросталічних (СМК) та нанокристалічних (НК) твердих тіл і виявило суттєву роль нерівноважної аморфної зернограничної фази в формуванні їх незвичайних властивостей [1,2]. Серед перспективних методів створення таких матеріалів інтенсивна пружно-пластична деформація дозволяє отримувати найщільніші, без мікропор СМК- та НК-структури [1].

Подібна ж деформація спричинює й виникнення кристалоаморфної структури поверхневих шарів моно- та звичайних полікристалічних зразків металу в зоні механічного контакту в момент тертя. Зародження та стабілізація цієї структури відбуваються під впливом домішок, які внаслідок механохімічних реакцій вилучаються з найближчого оточення та легують поверхню металу [3,4]. На сьогодні закономірності цих процесів набувають фундаментальнішого значення у зв'язку з виявленням підвищеної стабільності керамічних (оксидних) НК-структур [2], можливістю створення потрібних механічних, магнітних, електричних властивостей тонких прошарків на контактних матеріалах, проблемою пасивації поверхні металу.

Дана робота спрямована на отримання оригінальної просторової конфігурації відносно тонких кристалоаморфних прошарків поверхні тертя металу і, зокрема, на конкретизацію властивостей нерівноважної аморфної фази. Набуває подальшого розвитку методичний підхід [4,5], що базується на використанні специфічних можливостей Оже-спектроскопії. В основу методу покладено дослідження профілів розподілу як концентрації елементів, так і їх заряду, який є суттєво структурно-чутливішим параметром.

## II. Оже-спектроскопія для структурного аналізу тонких поверхневих прошарків металу

Відомо [6,7], що інтенсивності мультиплетних ліній на Оже-спектрах перехідних металів різним чином змінюються при втраті валентних електронів (наприклад, внаслідок окиснення). Отже, у співвідношеннях інтенсивностей відповідних Оже-ліній металу закладена інформація про заряд його атомів.

Визначимо ефективний заряд  $\rho_i$  атомів  $i$ -го елемента в поверхневому шарі металу, перерахований в середньому на один атом об'єму:

$$\rho_i = \frac{q_i}{n} = \frac{Z_i n_i}{n} = Z_i C_i \quad (1)$$

Це дозволяє записати умову електро-нейтральності поверхневого шару як:

$$\rho_{Fe} + \rho_O + \rho_{\Delta} = Z_{Fe} C_{Fe} + Z_O C_O + \rho_{\Delta} = 0, \quad (2)$$

де  $\rho_{Fe}$  та  $\rho_O$  – заряди Феруму та Оксигену згідно з (1);  $\rho_{\Delta}$  – заряд компенсації, фізичний зміст якого розкривається;  $q_i$  – густина заряду  $i$ -го елемента;  $Z_i$ ,  $Z_{Fe}$  та  $Z_O$  – ефективний заряд атому  $i$ -го елемента, Феруму та Оксигену відповідно;  $n$  – середня об'ємна (в  $\text{nm}^{-3}$ ) концентрація атомів матеріалу;  $n_i$  – об'ємна концентрація (в  $\text{nm}^{-3}$ ) атомів  $i$ -го елемента;  $C_i$ ,  $C_{Fe}$  та  $C_O$  – відносна атомарна концентрація  $i$ -го

елемента ( $0 \leq C_i \leq 1$ ), Феруму та Оксигену відповідно.

Величини  $\rho_i$  характеризують зарядовий стан атомів досліджуваної поверхні через величини  $C_i$  та  $Z_i$ , що можуть розраховуватися з її Оже-спектрів.

Відносні концентрації  $C_i$  визначимо за допомогою загальновідомих рівнянь:

$$C_i = \frac{I_i}{g_i} / \sum_{k=1}^m \frac{I_k}{g_k}, \quad \sum_{i=1}^m C_i = 1 \quad (3)$$

де  $I_i$  та  $g_i$  – інтенсивність Оже-лінії та фактор відносної чутливості  $i$ -го елемента відповідно;  $m$  – кількість всіх виявлених елементів.

Охарактеризуємо зарядовий стан йонів Оксигену  $O^{2-}$  та врахуємо, що густина заряду, стягненого цими

йонами Оксигену з оточення, буде пропорційна концентрації Оксигену в поверхневих шарах матеріалу. Тоді:

$$Z_O = -2e, \quad \rho_O = \frac{q_O}{n} = \frac{Z_O n_O}{n} = Z_O C_O = -2e C_O. \quad (4)$$

Для заряду атомів Феруму експериментально

було визначено [4,5]:

$$Z_{Fe} = ke\Delta(I_1/I_2) = ke \left( \frac{I_1}{I_2} - \frac{I_{1,0}}{I_{2,0}} \right), \quad \rho_{Fe} = ke C_{Fe} \left( \frac{I_1}{I_2} - \frac{I_{1,0}}{I_{2,0}} \right), \quad (5)$$

де  $e$  – елементарний заряд;  $k = 8,70$  – коефіцієнт пропорційності, що враховує як наближення (4), так і особливості реєстрації та режими запису Оже-спектрів;  $I_1$ ,  $I_{1,0}$  та  $I_2$ ,  $I_{2,0}$  – інтенсивності диференціальних  $L_{23}M_{23}M_{23}$  – та  $L_{23}M_{45}M_{45}$  – Оже-ліній Феруму для досліджуваного шару сталі та для чистого заліза відповідно.

Підставивши величини  $Z_{Fe}$  та  $Z_O$  з рівнянь (5) та (4) в (2), отримаємо:

$$\rho_{\Delta} = e \left( 2C_O - kC_{Fe} \left( \frac{I_1}{I_2} - \frac{I_{1,0}}{I_{2,0}} \right) \right) \quad (6)$$

У звичайних полікристалічних двокомпонентних системах  $Fe_xO_y$  величина  $\rho_{\Delta}$  дорівнює нулю. В багатокомпонентних сполуках Феруму  $\rho_{\Delta}$  набуває як позитивних, так і негативних значень і характеризує заряд, який мають треті компоненти

внаслідок розподілу зарядів у різних структурних фазах.

Отже, величини  $\rho_{Fe}$  і  $\rho_{\Delta}$  є структурно-чутливими характеристиками сполук на основі Феруму і можуть використовуватися для структурного аналізу приповерхневих мікрооб'ємів металу, видозмінених внаслідок деформації тертям.

### III. Методика експерименту

Досліди проведено на полірованих кулях зі сталі ШХ15 (діаметр 12,7 мм, HRC 62±1, ГОСТ-3722). Контрольовані умови деформації куль під час тертя забезпечували за допомогою машини тертя Falex. Тертя відбувалося в колоїдному розчині поверхнево-активної речовини - 12-гідроксистеарату літію (ПАР).

Форма кулі зменшує вимоги до вихідної поверхні

металу внаслідок швидкого зношування точкового механічного контакту. Після цього формується значно стабільніша площинна ділянка (діаметром близько 1 мм), властивості якої далі вивчаються. Досліджені в роботі поверх

ні були отримані впродовж 1 год. тертя при навантаженні  $F_n = 97$  Н, швидкості ковзання 0,8 м/с, кімнатній температурі, що призводило до встановлення на кінцевий момент тертя величини нормального тиску в контактній зоні  $300 \pm 20$  МПа і сили тертя  $F_T = -F_\phi = 8 \pm 1$  Н.

Поверхні тертя досліджували методами електронної растрової мікроскопії та Оже-спектроскопії, поєднаними з йонним розпиленням поверхні, на растровому Оже-мікрозонді JEOL JAMP-10S. Диференціальні ( $EdN/dE$ ) Оже-спектри реєстрували при визначеній функції пропускання спектрометра для: енергії первинних електронів 5 кеВ, діаметра променя  $1 \pm 0,2$  мкм, роздільної здатності спектрометра  $\Delta E/E = 0,7\%$ , амплітуди модуляції 4 еВ. Концентрації розраховували за інтенсивністю  $L_{23}M_{23}M_{23}$  – лінії Феруму (598 еВ), KLL – лінії Оксигену (598 еВ) та Карбону (272 еВ). Фактори  $g_i$  визначали з попередніх експериментів з урахуванням форми Оже-ліній для оксидів і карбідів Феруму.

Для побудови профілів розподілу поверхню металу ступінчасто розпилювали йонами  $Ag^+$ . Щоб зменшити ефекти динамічної сегрегації, нерівномірного розпилення та перемішування елементів, на полікристалічних оксидах та карбідах Феруму підібрали оптимальний режим розпилення та далі використовували: енергію йонів  $Ag^+$  2,2 кеВ, щільність променя  $0,5 \pm 0,2$  А/м<sup>2</sup>, діаметр не менше 1 мм, час одного розпилення не більше 1 хв, час між двома розпиленнями 3 хв. Швидкість неперервного розпилення складала  $3 \pm 1$  нм/хв.

#### IV. Результати досліджень та їх обговорення

За Оже-спектрами характерної ділянки поверхні тертя визначили, що елементний склад поверхневих мікрооб'ємів сталі після тертя в колоїдному розчині ПАР суттєво відрізняється від об'ємного лише вмістом трьох елементів: Феруму, Оксигену та Карбону. Сегрегації будь-якої з вихідних домішок сталі ШХ 15 (Cr, Mn, Si, Ni, Cu) у досліджених прошарках не виявлено. Їх розподіл зберігся близьким до об'ємного. Якихось слідів Літію, що є катіоном карбоксильної групи використаної ПАР, у поверхневих шарах металу також не зафіксовано. Тому, конкретизуємо суму концентрацій в рівнянні (3) як:

$$C_{Fe} + C_O + C_C = 1. \quad (7)$$

Похибка від впливу інших елементів при визначенні концентрацій в такому випадку не перевищуватиме  $\pm 0,012$ .

Профілі розподілу концентрацій елементів

(рис. 1,а) свідчать, що в напрямку  $h$  від поверхні до об'єму концентрація Феруму збільшується, а Оксигену та Карбону, загалом, зменшується від поверхневих до об'ємних значень. Однак, максимум концентрації Оксигену досягається після певного періоду йонного бомбардування. Це пояснюється існуванням залишкового адсорбційного шару, що перешкоджає емісії Оже-електронів з істинної поверхні металу  $S_0$ .

На поверхні відношення концентрацій Феруму та Оксигену близьке до одиниці, а MVV-лінія Оксигену має розщеплену форму з максимумами на 47 та 54 еВ, що характерно для оксидів [8]. Оксидний характер MVV-лінії та концентрація Оксигену зберігається в межах площин  $S_0$  та  $S_A$ . Концентрація ж Карбону в цьому прошарку зменшується від величини  $C_C \approx 0,25$ , що відповідає значенню його концентрації в цементиті, до величини  $C_C \approx 0,14$ , характерної для карбіду  $(Fe,Cr)_6C$ . Отже, на поверхні металу існує оксокарбідний шар  $S_0S_A$ .

Особливістю профілю концентрації Карбону на відміну від Оксигену є наявність досить протяжної ділянки зі сталим значенням  $C_C = C_M = 0,078 \pm 0,005$  ( $2,0 \pm 0,1$  % мас.) між площинами  $S_1$  та  $S_B$ . Ця концентрація є характеристичною для рівноважної фазової діаграми двокомпонентної системи Fe-C [9] і відповідає межі, до якої здатен насичуватися Карбоном аустеніт. За цією ж концентрацією поділяють сплави Феруму з Карбоном на дві групи: сталі та чавуни.

Сталість концентрації Карбону в поверхневому шарі  $S_1S_B$  є доказом нетермічної активації дифузійного процесу. Дійсно, за першим законом Фіка потік  $J_T$  пропорційний градієнтові концентрації, який в межах шару дорівнює нулю:

$$J_T = DVC_C = D \frac{\partial C_C}{\partial h} e_h = 0,$$

де  $D$  – коефіцієнт дифузії,  $e_h$  – орт у напрямку  $h$ ), що унеможливує ріст цієї фази внаслідок чисто термічної активації.

Окрім того, насичення  $C_C = C_M$  досягається при температурі  $T = 1147$  °С [9]. За нижчих температур відбувається утворення двофазної системи аустеніт-цементит і зникають причини стабілізації концентрації  $C_C = C_M$ . Температури ж, виміряні термпарою на межі зони тертя, не перевищували 70 °С.

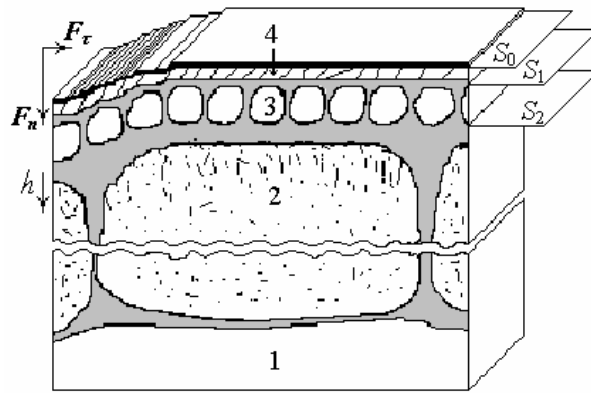
Отже, формування шару окисненого і насиченого Карбоном аустеніту  $S_1S_B$  потребує окремого пояснення і коректніше може описуватися дифузиею під впливом градієнта напружень  $\sigma$ . Для цього випадку дифузійний потік йонів Карбону запишеться як:  $J_y = \frac{D}{kT} C_C \nabla u$ , де коефіцієнт  $D \rightarrow 0$  при  $C_C > C_M$ .

Процес цементації сталі визначається механізмом уведення йонів Карбону в ґратку  $\gamma$ -заліза [10].

Тобто, значення  $C_C = C_M$  в шарві  $S_1S_B$  є непрямым підтвердженням наявності поліморфного  $\alpha \rightarrow \gamma$  переходу в кристалічній структурі сталі. Ми вважаємо, що для йонів Карбону має місце своєрідний “ефект кулька”, коли під впливом пружної деформації ОЦК гратка вихідного мартенситу в поверхневому шарі здатна збільшити свою щільність за рахунок трансформації в ГЦК гратку аустеніту, після чого її октаедричні пори заповнюються Карбоном до максимальної концентрації  $C_C = C_M$ . Такий висновок є новим, оскільки в попередніх роботах (наприклад, [11]) карбонування (науглецювання) сталі під час тертя вважалось, на відміну від окиснення, чисто термічним процесом.

Перший з них припадає на істинну поверхню металу  $S_0$ . Другий та третій – локалізовані на площинах  $S_1$  та  $S_2$ . У відповідності з ними розташовані і мінімуми негативної величини заряду  $\rho_\Delta$ . Виникає питання про його носія.

Можливість значного негативного заряду йонів Карбону викликає сумнів. Відомо [10], що в карбідах 3d-металів взаємодія 3d- та 2p-орбіталей відбувається практично без перерозподілу щільності електронного заряду між металом і Карбоном. Тобто, величина  $\rho_\Delta$  має бути близькою до нуля. З іншого ж боку, значний позитивний заряд  $\rho_\Delta$  на межі  $S_A$  (рис.1,б) належить атомам Карбону, що окиснюються, відновлюючи



**Рис. 1.** Профілі розподілу концентрацій  $C_i$  (а) та зарядів  $\rho_i$  (б) Феруму, Оксигену, Карбону, а також заряду компенсації  $\rho_\Delta$  у поверхневих шарах високоміцної сталі, що сформувалися внаслідок тривалої деформації тертям у середовищі поверхнево-активної речовини. Позначення в тексті.

Дифузія Оксигену відбувається за іншим механізмом – механізмом заміщення [10]. Цьому сприяють нерівноважні вакансійні потоки, що виникають під час тертя внаслідок швидкісного деформування [2,3]. Йони Оксигену розташовуються у вакантних вузлах гратки, витискуючи з них Карбон.

Отже, згідно з наведеними вище міркуваннями площина  $S_1$  відмежовує фазово однорідні (в момент деформації тертям) аустенітні поверхневі шари від структурної суміші аустеніту та цементиту в перехідному шарі  $S_A S_1$ . На поверхні перехідного шару формується оксокарбідний шар  $S_0 S_A$ .

Профілі розподілу зарядів елементів, що конкретизують кристалоаморфну структуру поверхні тертя металу, наведено на рис. 1,б. Перш за все, слід відзначити наявність трьох максимумів на профілі величини  $\rho_{Fe}$ :

$$\rho_{Fe,max} = e. \tag{8}$$

Ферум, у структурі карбіду  $(Fe,Cr)_6C$  (див. вище).

Якщо відкинути Оксиген, Карбон, вихідні мікродомішки сталі та Гідроген, котрий теж може бути присутнім у прошарках, але не має потрібних акцепторних властивостей (Гідроген Оже-методом не реєструється), то носіями негативного заряду  $\rho_\Delta$  в межах площин  $S_0$ ,  $S_1$  та  $S_2$  слід визначити структурні дефекти, концентрація яких стрибком збільшується в аморфних фазах.

Проаналізуємо умови, за яких стає можливим вираз (8). Підставивши значення  $\rho_{Fe}$  з (8) в рівняння електронейтральності поверхневого шару (2), а також скориставшись нормуванням концентрацій (7), рівнянням (4) та вважаючи  $\rho_\Delta \approx \rho_d$ , отримаємо:

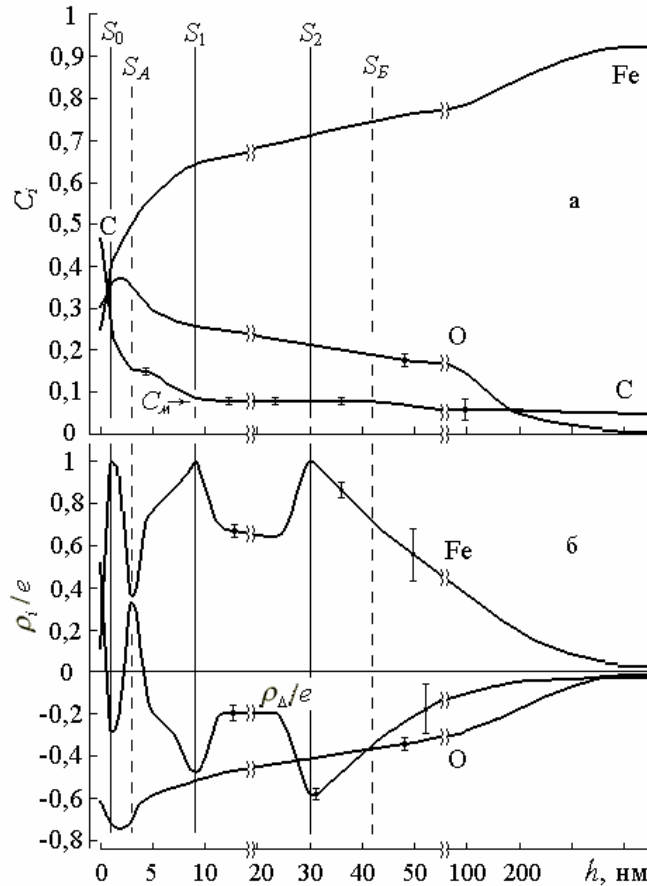
$$e(C_{Fe} + C_O + C_C) - 2eC_O + \rho_d = 0. \text{ Звідси:}$$

$$\rho_d = -e(C_{Fe} + C_C - C_O) = -e(C_{Fe} - (C_O - C_C)). \tag{9}$$

Вираз (9) означає, що кожен непов'язаний з Оксигеном атом у аморфній структурі сталі віддає один свій електрон сусіднім структурним дефектам ближнього порядку (також своєрідним вакансіям, бівакансіям тощо). Атоми Карбону відновлюють і звільняють атоми Феруму від зв'язків з Оксигеном. Така модель враховує особливості пружно-пластичної (нетеплової) активації аморфізаційних процесів, коли втрата далекого порядку супроводжується не

можливість зниження концентрації електронів провідності в міжзеренному просторі порівняно з їх концентрацією в зерні СМК-зразків заліза.

Звернімо увагу на те, що задана в експерименті енергія йонного променя аргону є характерною, зокрема, й для методу низькоенергетичної йонної спектроскопії. Цей метод, у якому використовуються, наприклад, йони неону, відчуває на поверхні структуру тільки одного шару атомів [16] товщиною



**Рис. 2.** Схема перерізу приповерхневих мікроб'ємів високоміцної сталі, що ілюструє (в реальному масштабі) їх тонкоплівкову структуру, сформовану внаслідок деформації тертям. Позначення: 1 – фрагмент вихідного зерна сталі; 2 – субмікросталічне зерно сталі; 3 – нанокристалічне зерно (фаза насиченого аустеніту); 4 – оксокарбідний шар; інші – в тексті.

знищенням, а лише видозміною ближнього порядку структури.

Подібна модель може бути застосована також для вивчення нерівноважної зернограничної фази металевих НК-структур і пояснити різку втрату ними незвичайних властивостей при нагріванні всього лише до 250 °C [12]. Очевидно, навіть відносно незначне відхилення від рівноважного положення в структурі викликає локальну поляризацію атомів [13], що відчувається Оже-спектрально.

Відзначимо, що в літературі вже не раз обговорювалась можливість виникнення структурного заряду. Так, ряд авторів (наприклад, [14]), досліджуючи електропровідність НК-матеріалів, розвивають гіпотезу про захоплення вільних електронів на аморфних границях зерен. В [15] методом магнітного резонансу підтверджується

близько 0,2 нм. У нашому випадку йони в 2 рази важчі і здатні розпилувати та аморфізувати цей поверхневий шар. Але справа в тому, що Оже-електрони виходять із значно більшого шару товщиною до 2 нм. Тому, зареєстровані в межах площин  $S_0$ ,  $S_1$  та  $S_2$  аморфні прошарки, що мають товщину в декілька нанометрів, не є наслідком йонного перемішування поверхні під час побудови профілів, а реально існують у деформованих тертям поверхневих шарах металу.

Отже, величина  $\rho_d$  за рівнянням (9) характеризує заряд дефектів у аморфній структурі з ближнім порядком, а також визначає умову аморфізації кристала. Звідси, зокрема, виникає можливість оцінки розмірів зернограничної фази.

Оскільки вихід Оже-електронів відбувається з шару товщиною до 2 нм, то навіть для НК-структури

Оже-спектрально досліджується не зерно в цілому, а лише його переріз у площині, що досягається внаслідок йонного розпилення поверхні. Будемо вважати, що цей переріз має форму кола діаметром  $d$ , а товщина аморфного прошарку між зернами  $\delta$ . Тоді доля  $\varepsilon$  аморфної фази за найщільнішої упаковки атомів складе:  $\varepsilon = \delta(2d + \delta)/d^2$ . З урахуванням виразу (9) заряд зернограничної фази в НК- та СМК-структурі буде дорівнювати  $\rho_{зф} = \varepsilon\rho_d$ :

$$\rho_{зф} = -e(C_{Fe} - (C_O - C_C)) \frac{\delta(2d + \delta)}{d^2}. \quad (10)$$

Між площинами  $S_1$  та  $S_2$  (рис. 1), зважаючи на меншу за модулем величину  $\rho_d$  та на товщину шару  $S_1S_2$ , що дорівнює 21 нм, слід очікувати наявність НК-структури. Прирівняємо:  $\rho_{зф} = \rho_d \approx -0,2e$  (рис. 1,б). Товщину шару використаємо для оцінки діаметра зерна:  $d = 21$  нм. Врахуємо характерні для центру шару  $S_1S_2$  величини  $C_{Fe}$ ,  $C_O$  та  $C_C$  (рис. 1, а). Тоді, розв'язуючи квадратне відносно  $\delta$  рівняння (10) і вважаючи негативний розв'язок таким, що не має фізичного змісту, знаходимо:  $\delta \approx 3,6$  нм. Тобто, товщина зернограничної фази в межах НК-шару  $S_1S_2$  дорівнює товщині аморфного прошарку в межах площини  $S_1$ .

Аналогічно за рівнянням (10) обчислимо розмір об'ємного зерна, що обмежується площиною  $S_2$ , задавши товщину зернограничної фази рівною товщині аморфного прошарку в межах  $S_2$ :  $\delta = 11$  нм. Отримаємо діаметр  $d$  зерна близько 120 нм, що вже суттєво наближується до розміру вихідного зерна сталі.

Тобто, аморфний прошарок  $S_2$  відмежовує утворений під час тертя окиснений аустенітний НК-шар  $S_1S_2$  від зменшеного до СМК-розмірів вихідного зерна сталі. За межами цього СМК-зерна концентрація Карбону в напрямкові об'єму наближується до

характерної для сталі ШХ15 величини  $C_C = 0,048$ , а концентрація Оксигену – до нуля.

Отже, деформовані тертям приповерхневі мікрооб'єми високоміцної сталі утворили шарувату тонкоплівкову структуру, в якій однозеренні за товщиною та різні за структурою поверхневі НК- та СМК-шари типу  $Fe_xO_yC_z$  перемижуються аморфними прошарками подібного хімічного складу (рис. 2).

Відзначимо, що отримані оцінки для величин  $d$  і  $\delta$  та їх співвідношення досить реальні [2]. Зокрема, методом ядерного гамма-резонансу товщина міжзеренного шару в СМК-зразках заліза була оцінена як 8,4 нм [15].

Підсумуємо результати проведених досліджень.

## V. Висновки

Деформація високоміцної сталі тертям у поверхнево-активній речовині призвела до оригінальної шаруватої тонкоплівкової структури приповерхневої зони, в якій однозеренні за товщиною нано- та субмікроструктурні шари різної структури перемижуються аморфними прошарками.

Виявлено нетепловий процес насичення аустеніту сталі Карбоном. Дифузія відбувається за відносно низьких температур під впливом пружної деформації під час тертя.

Показано, що в аморфній фазі кожен з атомів Феруму та Карбону, який не взаємодіє з Оксигеном, утворює однозарядний йон, очевидно, внаслідок передачі свого електрона сусідньому дефектові структури. Така модель враховує особливості пружно-пластичної активації аморфізаційних процесів: збереження видозміненого ближнього порядку структури та поляризацію атомів у ній.

Результати роботи ілюструють нові можливості Оже-спектроскопії як методу структурного аналізу кристалоаморфних твердих тіл.

- [1] Р.З. Валиев, А.В. Корзников, Р.Р. Мулюков. Структура и свойства металлических материалов с субмикроструктурной структурой // *Физика и химия металлов и металловедение*, **4**, сс. 70-86 (1992).
- [2] А.И. Гусев. Эффекты нанокристаллического состояния в компактных металлах и соединениях // *Успехи физических наук*, **168**(1), сс. 55-83 (1998).
- [3] Н.Б. Костецкая. Механизмы деформирования, разрушения и образования частиц износа при механохимическом трении // *Трение и износ*, **11**(1), сс. 108-115 (1990).
- [4] О.О. Мішук, Ю.Л. Ішук. Поверхнева активність мастильного середовища при терті: її вплив на стан приповерхневих мікрооб'ємів металу // *Каталіз і нефтехімія*, **2**, сс. 50-55 (1996).
- [5] О.А. Мишук, Б.А. Годун. Влияние углерода на изменение структуры поверхностного слоя металлов при трении // *Трение и износ*, **14** (2), сс. 407-411 (1993).
- [6] В.В. Горский. Особенности межатомной связи кислород-металл в быстрозакаленных сплавах Ме-Ме-О // *Доклады АН СССР*, **305** (5), сс. 1112-1116 (1989).
- [7] Л.П. Чупятова, И.А. Комаровский, Л.И. Вороненко, С.И. Иванов, Б.А. Соколов, М.Е. Головчанский. Распределение примесей внедрения в поверхностных слоях ниобия по данным Оже-спектроскопии: толщина окисленного слоя и типы оксидов // *Поверхность. Физика, химия, механика*, **12**, сс. 157-163 (1989).

- [8] R.P. Frankenthal, D.J. Siconolfi, R.B. van Dover, S. Nakahara. Oxidation of an amorphous iron-terbium alloy // *J. Electrochemical Society*, **134** (1), pp. 235-239 (1987).
- [9] О.М. Барабаш, Ю.Н. Коваль. *Структура и свойства металлов и сплавов: Кристаллическая структура металлов и сплавов, Справочник*. Наукова думка, Киев, 600 с. (1986).
- [10] Е.М. Соколовская, Л.С. Гузей. *Металлохимия*. Изд-во Московского ун-та, Москва, 264 с. (1986).
- [11] A.V. Vipper, A.K. Karaulov, O.A. Mishchuk. New data on the mechanism of antiwear action of zink dithiophosphates in lubrication oils // *Lubrication Science*. **7** (1), pp. 93-100 (1994).
- [12] Н.А. Ахмадеев, Р.З. Валиев, Н.П. Кобелев, Р.Р. Мулюков, Я.М. Сойфер. Упругие свойства меди с субмикроскопической структурой // *Физика твердого тела*, **34** (10), сс. 3155-3160 (1992).
- [13] M.J.L. Sangster, D.K. Rowell. Force constant changes around defects in crystals // *Radiation Effects*, **73** (1-4), pp. 247-251 (1983).
- [14] Г.И. Фролов, В.С. Жигалов, А.И. Польский, В.Г. Поздняков. Исследование электропроводности в нанокристаллических пленках кобальта // *Физика твердого тела*, **38** (4), сс. 1208-1213 (1996).
- [15] Р.З. Валиев, Р.Р. Мулюков, В.В. Овчинников, В.А. Шабашов, А.Ю. Архипенко, И.М. Сафаров. О физической ширине межкристаллитных границ // *Металлофизика*, **12** (5), сс. 124-126 (1990).
- [16] A. Atrei, U. Bardi, G. Roviда, A. Blashchuk, O. Mishchuk, M. Vasylyev. Composition of the (110) surface of the Fe-Ni 34 at.% alloy: a study by low-energy ion scattering // *Surface Science*, **478** (1-2), pp. 18-24 (2001).

O.A. Mishchuk, A.V. Telemko, Yu.G. Gorpinko

## Thin film properties of near-surface microvolumes of metal formed by friction

*UkrNDINP "MASMA",  
Acad. Palladin Av., 46, Kyiv-142, 03680, Ukraine,  
E-mail: [ukrndimasma@svitonline.com](mailto:ukrndimasma@svitonline.com)*

The new laminated thin-film structure of a near-surface zone of high strength steel was formed as a result of friction in medium of a surface-active agent. It is revealed, this structure contained nanocrystalline and submicrocrystalline layers of the different nature, disjointed by amorphous interlayers. The depth of each layer did not exceed the size of one grain. Confirms, that the saturation of surface austenite regions of steel by Carbon during friction is a non-thermal process. The diffusion takes place at rather low temperatures under influencing of elastic deformation. Besides the elasto-plastic deformation of metal results in formation of amorphous interlayers. In the amorphous phase each atom of Iron and Carbon which is not polarized in a local bond with Oxygen, is ionized as a result of transfer of the electron to an adjacent defect of structure. Such model of an amorphous phase finds the experimental substantiation. The outcomes of researches illustrate new capabilities: improved Auger electron spectroscopy analysis as a method for structure analysis of crystalline and amorphous solids.