

PACS numbers: 62.20.Qp, 62.25.-g, 68.37.Lp, 73.20.-r, 81.07.Bc, 81.16.Rf, 81.40.Pq

## **Влияние активных элементов рабочей среды на электронную структуру и механизм деформации поверхностных слоёв металла при трении**

В. В. Тихонович, В. Н. Уваров

*Институт металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины,  
бульв. Акад. Вернадского, 36,  
03680, ГСП, Киев-142, Украина*

Приведены результаты комплексных исследований изменения локального химического состава и структурно-фазовых превращений в зонах контактного взаимодействия сталей при трении в разных средах. Показано, что деформация поверхностных слоёв металла при трении на воздухе приводит к насыщению приграничных областей структурных фрагментов преимущественно атомами углерода, которые находятся в октапорах ОЦК-железа. Атомы углерода образуют прочные ковалентные связи с окружающими их атомами металла и снижают подвижность атомов на границах. Это способствует деформационному упрочнению поверхностных слоёв трущегося на воздухе металла и препятствует его наслоению на поверхности трения. Установлено, что пластическая деформация поверхностных слоёв металла при трении в воде приводит к насыщению приграничных областей структурных фрагментов также атомами кислорода, которые образуют метастабильные атомные кластеры Fe–O–C. Показано, что эти кластеры и атомы металла кристаллической решётки разделяют области с пониженной электронной плотностью, которые являются результатом ограниченного участия валентных электронов в формировании ковалентных связей между атомами металла и атомами кластеров. Показано, что скопление атомных кластеров Fe–O–C на границах структурных фрагментов приводит к их смещению друг относительно друга при малых напряжениях сдвига и способствует переходу металла взаимодействующих микронеровностей в новое структурно-неустойчивое состояние, при котором реализуется его гидродинамическое течение без потери сплошности. Это приводит к формированию на поверхностях трущихся в воде тел износостойких сверхмелкозернистых слоёв, благодаря которым контактная пара переходит в установившийся режим работы с минимальными износом и коэффициентом трения.

Подано результати комплексних досліджень зміни локального хемічного складу та структурно-фазових перетворень у зонах контактної взаємодії

сталей при терті в різних середовищах. Показано, що деформація поверхневих шарів металу при терті на повітрі призводить до насичення примезових областей структурних фрагментів переважно атомами вуглецю, які знаходяться в октапорах ОЦК-заліза. Атоми вуглецю утворюють міцні ковалентні зв'язки з оточуючими їх атомами металу та знижують рухливість атомів на межах. Це сприяє деформаційному зміцненню поверхневих шарів металу при терті на повітрі та запобігає його нашаруванню на поверхні тертя. Встановлено, що пластична деформація поверхневих шарів металу при терті у воді призводить до насичення примезових областей структурних фрагментів також атомами кисню, який утворює метастабільні атомні кластери Fe–O–C. Показано, що ці кластери та атоми металу кристалічної ґратниці розділяють області зі зниженою електронною густиною, які є результатом обмеженої участі валентних електронів у формуванні ковалентних зв'язків між атомами металу та атомами кластерів. Показано, що скупчення атомних кластерів Fe–O–C на межах структурних фрагментів призводить до їх зміщення один відносно одного при малих напруженнях зсуву та сприяє переходу металу взаємодіючих мікроступів у новий структурно-нестійкий стан, при якому реалізується його гідродинамічний плин без втрати суцільності. Це призводить до формування на поверхнях тіл, що труться у воді, зносостійких наддрібнозернистих шарів, завдяки яким контактна пара переходить у стаціонарний режим роботи з мінімальними зносом і коефіцієнтом тертя.

The article presents the results of complex studies of changes in local chemical composition and structural–phase transformations within the areas of contact interaction of steels in sliding in different environments. As shown, the deformation of the metal surface layers during a friction in air leads to saturation of the boundary areas of structural fragments with the carbon atoms, which are in octahedral interstices of b.c.c. iron. The carbon atoms form strong covalent bonds with the surrounding metal atoms and reduce the mobility of atoms at the boundaries. This one contributes to deformation hardening of surface layers of metal rubbing in the air and prevents its stratification under the surface friction. Plastic deformation of the surface layers of metal during a friction within the water leads to saturation of the boundary areas of structural fragments with oxygen atoms, which form the metastable atomic Fe–O–C clusters. These clusters and metal atoms of the crystal lattice separate regions with low electron density, which are the result of limited participation of valence electrons in the formation of covalent bonds between the metal atoms and the atoms of clusters. Aggregation of atomic Fe–O–C clusters at the boundaries of structural fragments leads to their displacement of one with respect to another at the low transverse shift stresses and contributes to the transition of a metal of the interacting asperities into the new structurally unstable state, in which it is involved in the hydrodynamic flow without the loss of continuity. This one leads to the formation of nanostructured wear-resistant layers on the surfaces of friction of bodies in water.

**Ключевые слова:** пластическая деформация, распределение примесных атомов, электронная структура, атомные кластеры, трение.

*(Получено 12 января 2011 г.)*

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Практически любое влияние на материал при его эксплуатации и обработке передается через поверхность твердого тела, поэтому свойства его поверхностных слоев, как правило, определяют поведение и эксплуатационные характеристики всего изделия. Особенно важную роль поверхностные слои играют в системах трения, где микрообъемы металла взаимодействующих микронеровностей подвергаются интенсивным импульсным внешним воздействиям. Структурно-фазовые превращения в этих микрообъемах могут коренным образом отличаться от традиционных механизмов физико-химических взаимодействий металлов в условиях близких к равновесным. Существенное влияние на эти процессы оказывают активные химические элементы рабочей среды, которые проникая в деформируемый металл, изменяют химический состав, электронную структуру и характер межатомных связей в приграничных областях структурных фрагментов [1–4].

В работах [2, 5–8] была показана важная роль активных химических элементов рабочей среды в формировании на поверхностях трения новых износостойких ультрадисперсных и наноструктурных материалов, которые образуются в результате высокоэнергетических импульсных воздействий в точках контакта трущихся тел и не могут быть получены в обычных условиях. Однако до сих пор отсутствует достаточное количество знаний о механизме влияния этих активных элементов на процесс формирования, природу и свойства упомянутых выше материалов.

Поэтому более детальное комплексное исследование влияния активных химических элементов рабочей среды и примесных элементов исходных металлов на закономерности формирования износостойких сверхмелкозернистых слоев трения имеет большое значение как для развития наших знаний в области фундаментальной и прикладной физики, так и для научно-обоснованного выбора трибосистем и смазочно-охлаждающих жидкостей при заданных условиях эксплуатации.

## 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЙ

В качестве материалов для исследования были выбраны стали 120X15 и 20X13. Их выбор был обусловлен тем, что эти высокохромистые стали используются для изготовления работающих в активных средах узлов трения насосного оборудования энергетической, нефтедобывающей и горнообогатяющей отраслей хозяйства.

Испытания материалов на трение проводились на стандартной машине трения 2070СМТ-1 в условиях трения скольжения при

нормальной нагрузке  $5 \cdot 10^6$  Н/м<sup>2</sup> и скорости скольжения 1 м/с по схеме колодка (сталь 120X15)–диск (20X13). Отношение площади колодки к площади диска (коэффициент взаимного перекрытия)  $k \approx 0,08$ . Испытания проводились в воде и на воздухе (в условиях трения без смазки).

Для исследования влияния рабочей среды на эволюцию структурно-фазовых превращений поверхностных слоев металла при трении использовались методы трансмиссионной и растровой электронной микроскопии, оптической микроскопии, спектроскопии оже-электронов и локального рентгеноспектрального анализа.

Трансмиссионные электронно-микроскопические исследования микроструктуры и фазового состава материала контактной зоны трения сталей проводились на электронных микроскопах BS-540 (TESLA), JEM-200CX (JEOL Ltd.) при ускоряющих напряжениях 120 и 200 кВ. С целью получения образцов, позволяющих изучать контактную зону трения по всей глубине, использовалась методика, описанная в работе [9].

Морфология поверхностей трения и локальный химический состав материала зон контактного взаимодействия сталей изучались с помощью сканирующего микроскопа JSM-6490LV (JEOL Ltd.). Прибор был дополнительно оборудован энергодисперсионным спектрометром (ЭДС) INCA Energy 350 Premium с кремниевым дрейфовым детектором, спектрометром с волновой дисперсией INCA Wave 500 и детектором дифракции отраженных электронов HKL Channel 5 EBSD (OXFORD Instruments Analytical Ltd.). Исследования проводились при ускоряющем напряжении 20 кВ и токе пучка 7 нА. Для изучения морфологии поверхности трения регистрировались изображения в режиме вторичных электронов. Вычисление концентраций элементов с помощью полученных спектров проводилось методом матричных исправлений (XPP-метод, OXFORD Instruments Analytical Ltd.).

Анализ химического состава границ структурных фрагментов осуществлялся с помощью оже-электронной спектроскопии. Исследования проводились на приборе LAS-2000 ('RIBER'). Для определения содержания химических элементов на границах зерен или фрагментов непосредственно в приборе осуществлялось хрупкое разрушение образцов при температуре  $-196^\circ\text{C}$  и вакууме  $1,3 \cdot 10^{-8}$  Па. Вязкость металла не всегда позволяла достичь чисто интеркристаллитного разрушения, поэтому при оже-анализе поверхностей излома специально выбирались участки, соответствующие именно границам структурных фрагментов. Время регистрации спектров оже-электронов было выбрано так, чтобы исключить возможность влияния на них адсорбции на анализируемую поверхность примесей из остаточных газов или диффузии примесных элементов из объема тела.

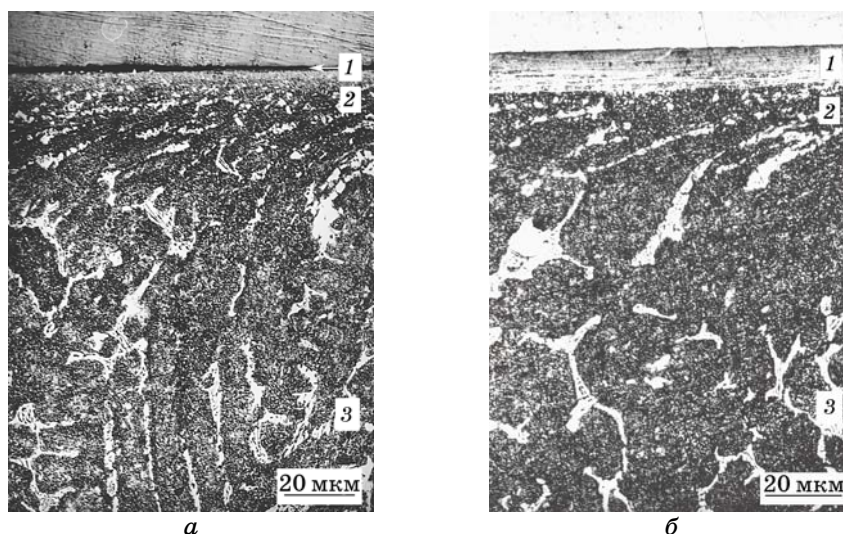
Для понимания физического механизма многокомпонентной внутренней адсорбции, которая развивается в условиях трения при насыщении поверхностных слоев тел активными химическими элементами рабочей среды, исследовалось индивидуальное ближайшее атомное окружение атомов примеси на границах зерен и фрагментов. С этой целью проводился анализ протяженной тонкой структуры спектров потери энергии рассеянных электронов [10, 11]. Протяженную тонкую структуру спектров потери энергии электронов от сегрегаций на границах структурных фрагментов регистрировали на приборе ESCALAB-MK-II фирмы VG. Исследовались участки границ структурных фрагментов, хрупко разрушенных в камере прибора образцов. Гармонический анализ амплитудных модуляций, присутствующих в электронных спектрах, позволил идентифицировать ближайшее окружение в сегрегации и получить информацию о межатомных расстояниях.

Металлографические исследования торцевых шлифов контактных зон трения сталей проводились на оптическом микроскопе Neophot-30 (Carl Zeiss). Для защиты поверхностного слоя трения от возможных повреждений при приготовлении торцевых шлифов на их поверхность предварительно электролитическим методом осаждался слой никеля толщиной около 300 мкм.

### 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рисунке 1 приведены фотографии торцевых шлифов зоны контактного взаимодействия стали 120X15 после трения на воздухе и в воде. Независимо от вида рабочей среды физико-химические процессы, происходящие в зонах контактного взаимодействия сталей 120X15 и 20X13, были аналогичными. Поэтому в дальнейшем для исключения повторений мы сосредоточимся лишь на описании структурно-фазовых превращений стали 120X15. По структурным признакам показанный на фотографиях материал можно разделить на три зоны. Зоне 3 соответствует недеформированный исходный металл, расположенный в глубине тела. Зона 2 образована деформированным в начальный период трения (на стадии приработки) исходным металлом. Зоне 1 соответствуют поверхностные слои, которые образуются в результате физико-химических процессов, имеющих место в приповерхностной зоне контактирующих тел в начальный период трения на стадии приработки. Микроструктура, химический и фазовый состав зон 1 существенно отличаются от соответствующих характеристик зон 2 и 3 [2, 5–7].

Из рисунка 1, а и данных табл. 1 видно, что в случае трения на воздухе на поверхности сильно деформированного исходного металла (зона 2) образуются тонкие пленки оксидов  $Me_2O_3$  (зона 1). Физико-механические свойства металла зон 2 в условиях данной работы



**Рис. 1.** Структура торцевых шлифов зоны контактного взаимодействия стали 120X15 после трения на воздухе (а) и в воде (б).

не могут обеспечить упругий контакт металлических поверхностей, а высокая хрупкость и малая толщина окислов способствуют их разрушению. В результате этого на многих участках поверхности трения возникал непосредственный контакт пластически деформируемых металлических поверхностей, приводящий к образованию сильного адгезионного взаимодействия. Как следствие, в ходе испытаний регистрировались большие всплески значения коэффициента трения, высокий износ трущихся тел и высокая температура поверхностей контакта. Подобная картина наблюдалась на протяжении всего времени испытания образцов на воздухе.

Переход от трения на воздухе к трению в воде существенно менял характер работы контактной пары. Если в начальный период, на стадии приработки, поведение пар трения на воздухе и в воде было похоже, то в дальнейшем в результате физико-химических процессов, происходящих в приповерхностной зоне контактирующих в воде тел, рабочая пара переходила в установившийся режим работы с минимальными значениями износа и коэффициента трения. В условиях данной работы интенсивность изнашивания снижалась с  $0,759 \text{ г/м} \cdot 10^3$  до  $0,365 \text{ г/м} \cdot 10^3$ , а величина коэффициента трения падала от 0,52 до 0,36.

Анализ динамики структурно-фазовых превращений в зонах контактного взаимодействия сталей свидетельствовал о том, что переход работающей в воде пары в стационарный режим работы обусловлен формированием на поверхностях трения обоих тел слоев,

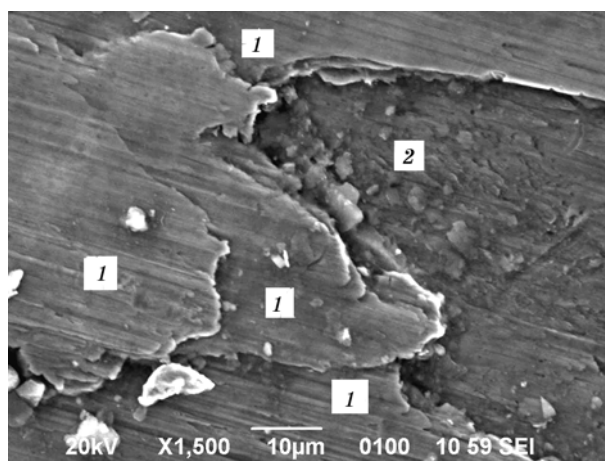
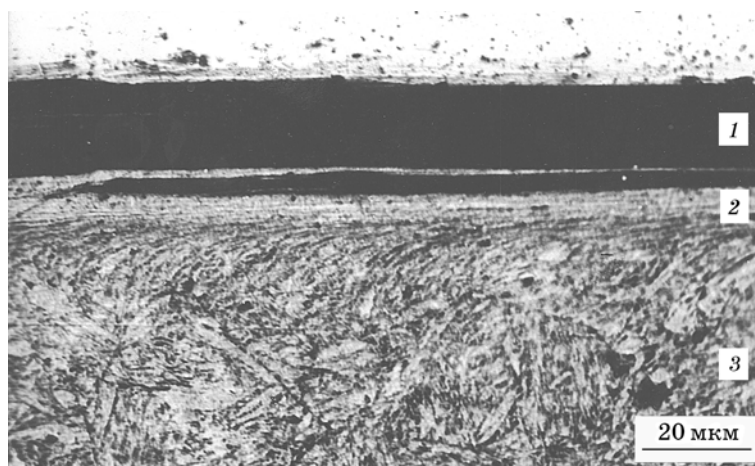


Рис. 2. Структура поверхности трения стали 120X15 после трения в воде.

обозначенных на рис. 1, б цифрой 1. Эти слои располагались поверх деформированного исходного металла (рис. 1, б, зона 2), имели с ним четкую границу и отличались степенью травимости. Они занимали в разных случаях от 45 до 85 процентов поверхности трения и располагались таким образом, что полностью экранировали при взаимодействии контактирующих тел деформированный исходный металл.

Анализ с помощью растровой электронной микроскопии морфологии поверхностей трения и структуры боковых границ полученных в воде зон 1 (рис. 2) свидетельствовал о том, что эти зоны состояли из большого количества отдельных слоев и являлись продуктом многоэтапного наслоения на поверхности трения прилегающих к пятнам контакта микрообъемов металла. В работах [2, 5–7] было показано, что формирование на поверхностях контакта слоев трения связано с переходом металла микровыступов в квазижидкое структурно-неустойчивое состояние, при котором реализовывалось его гидродинамическое течение без потери сплошности при малом напряжении сдвига.

На рисунке 3 приведен торцевой шлиф контактной зоны трения стали 20X13. Лежащие на его поверхности слои трения (зона 1) окрашены в черный цвет из-за большей по сравнению с исходным металлом скорости травимости. Это позволило хорошо видеть, как происходит наслоение исходного деформированного металла микронеровностей на рабочую поверхность в процессе формирования слоев трения (зон 1). Анализ структуры торцевых шлифов контактных зон трения сталей свидетельствовал о том, что относительная пластическая деформация металла микронеровностей в этих случаях могла достигать 1600%, но при этом не наблюдались какие-либо признаки разрушения металла. В обычных случаях, описыва-



**Рис. 3.** Структура торцевого шлифа зоны контактного взаимодействия стали 20X13 после трения в воде.

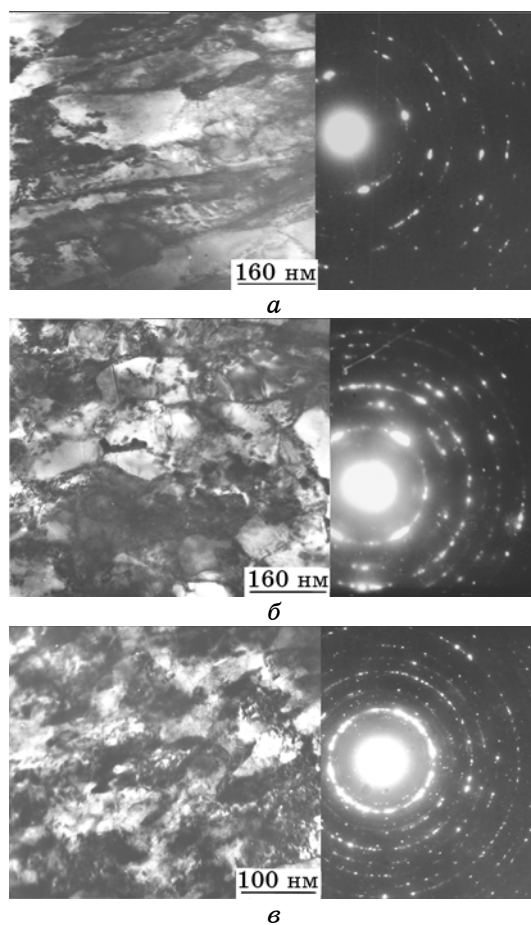
емых традиционными механизмами пластической деформации, это вряд ли могло бы стать возможным.

О возможности возникновения при резких сменах режима нагружения структурной неустойчивости металла с последующей самоорганизацией структуры, способствующей продолжению пластической деформации, говорится в работах [12, 13]. Такими структурами обычно являются каналы с жидкоподобной структурой внутри, связанные между собой на разных масштабных уровнях и обеспечивающие макроскопическое формоизменение образца путем гомогенного массопереноса. В работе [14] была предложена модель образования таких каналов, в основе которой лежит самоорганизация вакансионных кластеров. В работах [15, 16] теоретически рассмотрен механизм роста каналов в деформируемом образце под нагрузкой.

Таким образом, переход от трения на воздухе к трению в воде менял механизм пластической деформации микронеровностей поверхностей сталей. Не смотря на то, что поверхностные слои металла при трении на воздухе подвергались большим, чем при трении в воде, термомеханическим воздействиям, они не переходили в квазижидкое структурно-неустойчивое состояние. Для выяснения причин этого в данной работе было проведено комплексное локальное исследование влияния типа рабочей среды на микроструктуру, химический и фазовый состав поверхностных слоев металла при трении.

Для исследования микроструктуры и фазового состава металла зон контактного взаимодействия сталей использовалась трансмиссионная электронная микроскопия. Полученные с ее помощью микроструктура и электронограммы расположенного на разной глубине от поверхностей трения деформированного металла стали





**Рис. 4.** Микроструктура и электронограммы расположенного на разной глубине от поверхностей трения деформированного исходного металла стали 120X15 после трения в воде. *а)* — нижняя часть зоны 2, прилегающая к недеформированному металлу; *б)* — средняя часть зоны 2; *в)* — верхняя часть зоны 2, прилегающая к слоям трения.

120X15 приведены на рис. 4. Контраст светлопольного изображения микроструктуры может иметь [17] как дифракционную природу, зависящую от расположения кристаллографических плоскостей, находящихся в отражающем положении, так и адсорбционную природу, вызванную разными плотностями соседних участков образца. Существенное изменение контраста, формирующегося в темном поле при действии разных рефлексов дифракционного кольца, говорит о том, что в данном случае он имел дифракционный характер, обусловленный разной пространственной ориентацией структурных элементов.

Для обеих сред в нижних частях зон 2 (рис. 1), непосредственно прилегавших к недеформированным исходным металлам (зона 3, рис. 1), наблюдались относительно малые степени остаточной пластической деформации. Образующиеся в них фрагменты зерен имели вытянутую вдоль направления деформации форму (рис. 4, а), а их максимальный размер достигал 1100 нм. Рефлексы на электронограммах соответствовали ОЦК-железу и карбидам типа  $Me_7C_3$ . На электронограммах наблюдалось небольшое азимутальное расщепление отдельных дифракционных рефлексов на группы. Это свидетельствовало о том, что даже на начальной стадии пластической деформации коллективные формы движения дислокационных ансамблей приводили не только к трансляционным пластическим сдвигам соседних частей кристалла, но и к их ротационным разворотам. Вместе с тем, на этой стадии пластической деформации пространственная разориентация фрагментов оставалась небольшой. Максимальное азимутальное расщепление рефлексов на участках микродифракции (1 мкм) не превышало 6 градусов. Границы имели достаточно правильную форму.

Средняя часть зон 2 (рис. 1) для каждой из рабочих сред имела значительно более фрагментированную структуру с линейным размером структурных элементов не превышающим 400 нм, для трения на воздухе, и 500 нм, для трения в воде (рис. 4, б). Максимальное азимутальное расщепление рефлексов ОЦК-железа на участках микродифракции (1 мкм) в этом случае достигало 30 и 28 градусов для трения на воздухе и в воде соответственно. Кроме дислокаций и границ двойникования, характерными элементами дефектной структуры становились замкнутые петлеобразные, оборванные и проходящие через весь кристалл разветвленные дислокационные границы (рис. 4, б). Сказанное свидетельствует [18] об увеличении в этой части зон 2 ротационной составляющей пластической деформации.

Величина структурных фрагментов прилегающей к поверхностям трения верхней части зон 2 (рис. 1) зависела от расположения участков на поверхности контакта. Для случая трения на воздухе размер фрагментов менялся от 280 до 120 нм, а для случая трения в воде от 300 до 130 нм (рис. 4, в). Металл верхней части зон 2 во всех случаях имел решетку ОЦК-железа (рис. 4, в). На микродифрактограммах кроме рефлексов, соответствующих ОЦК-железу, присутствовали также рефлексы карбидов типа  $Me_7C_3$ . Однако их количество существенно уменьшалось при переходе от центральной части зоны 2 к поверхностям трения. Это свидетельствовало о том, что интенсивная пластическая деформация металла приводила к частичному растворению карбидной фазы.

О растворении карбидов в ходе развитой пластической деформации железа при прокатке свидетельствуют также данные работы [19]. Пропорциональной степени фрагментации структуры была

пространственная разориентация ее структурных элементов. Азимутальное расщепление рефлексов ОЦК-железа на участках микродифракции (1 мкм) менялось вдоль поверхности трения от 25 до 41 градусов в случае трения на воздухе и от 24 до 39 градусов для трения в воде.

В отличие от исходного и слабо деформированного металла границы структурных фрагментов поверхностной части зоны 2 были образованы ветвящимися дислокационными ансамблями и имели пространственно протяженную форму (рис. 4). Экспериментальные доказательства существования при больших степенях пластической деформации зернограницной фазы и связанной с ней физической шириной границ зерен, как приграничной области с более высокими динамическими свойствами атомов, были так же описаны в работах [20, 19].

Из приведенных выше данных следует, что при переходе от трения на воздухе к трению в воде характер изменения микроструктуры деформированного исходного металла (зоны 2 на рис. 1) отличался незначительно. Фазовый состав металла при этом оставался постоянным. Поэтому они не могли стать причиной влияния типа рабочей среды на механизм пластической деформации микронеровностей поверхностей трения сталей.

Одним из факторов, способных оказывать влияние на процессы, происходящие при развитой пластической деформации, является локальное изменение химического состава материала. Оно может происходить за счет его насыщения активными химическими элементами рабочей среды и перераспределения в объеме зерен присутствовавших в исходном металле примесей. Поэтому после трения в каждой из сред с помощью локального рентгеноспектрального анализа исследовалось изменение химического состава сталей по глубине зон их контактного взаимодействия. В таблице 1 приведены химические составы слоев трения (зона 1), деформированного (зона 2) и недеформированного (зона 3) исходных металлов стали 120X15 после трения на воздухе и в воде. Так как, при трении в воде зона 1 состояла из совокупности слоев, каждый из которых формировался в результате отдельного акта взаимодействия микронеровностей, в таблице приведен химический состав начальной части одного из наиболее характерных слоев.

Из данных табл. 1 видно, что пластическая деформация металла при трении на воздухе не сопровождалась изменением его химического состава. Частичное растворение карбидов  $Me_7C_3$  в верхней части зоны 2 способствовало переходу углерода из карбидной фазы в твердый раствор, но общее его количество не менялось. Состав зоны 1 соответствовал окислам  $Me_2O_3$ . Наличие активных химических элементов рабочей среды в деформированном исходном металле обнаружено не было. По-видимому, это связано с экранирующим дей-

**ТАБЛИЦА 1.** Химический состав (ат.%) слоев трения (зона 1), деформированного (зона 2) и недеформированного (зона 3) исходных металлов стали 120X15 после испытаний на трение в воде и на воздухе.

	Трение на воздухе				Трение в воде			
	Зона 1	Зона 2, на границе с зоной 1	Зона 2, середина	Зона 3	Зона 1, начало слоя	Зона 2, на границе с зоной 1	Зона 2, середина	Зона 3
Fe	37,73	78,34	78,52	78,41	74,31	76,62	78,36	78,32
Cr	2,57	15,48	15,39	15,45	14,58	15,03	15,41	15,36
Si	0,00	0,39	0,48	0,42	0,41	0,52	0,48	0,56
Mn	0,02	0,34	0,25	0,30	0,17	0,19	0,28	0,22
P	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
S	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
O	59,68	0,00	0,00	0,00	5,02	2,02	0,00	0,00
C	0,00	5,43	5,34	5,40	5,49	5,60	5,45	5,52

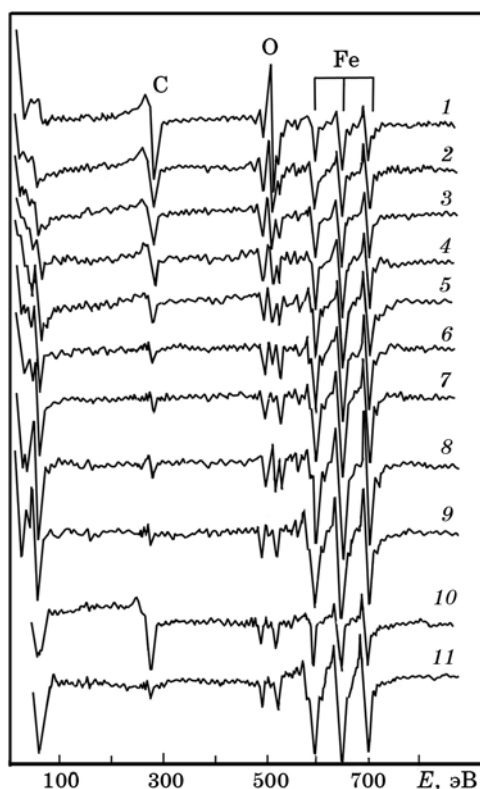
ствием оксидных слоев, интенсивно образующихся на поверхностях контакта при трении на воздухе.

При трении в воде окисление поверхностей контакта не было таким интенсивным, и развитая пластическая деформация металла, помимо частичного растворения карбидов, приводила также к насыщению поверхностных слоев кислородом, который выделялся в активном состоянии в районе пятен контакта трущихся поверхностей в результате термомеханической деструкции молекул воды. Из данных табл. 1 видно, что с ростом степени пластической деформации металла содержание в нем кислорода увеличивалось.

Так как в результате термомеханической деструкции молекул воды, кроме атомов кислорода, выделялись также атомы водорода, их наличие в поверхностных слоях образцов контролировалось с помощью масс-спектрального анализа. Результаты исследований свидетельствовали об отсутствии насыщения поверхностных слоев металла атомами водорода.

Для анализа химического состава приграничных областей структурных элементов, а также перераспределения примесных атомов по глубине зерен и фрагментов был выбран метод спектроскопии оже-электронов, с помощью которого можно определить состав химических элементов в области глубиной 1–3 атомных слоя [21]. Хрупкое разрушение образцов непосредственно в приборе при температуре  $-196^{\circ}\text{C}$  в вакууме  $1,3 \cdot 10^{-8}$  Па позволило исследовать фазовые сетки скола, соответствующие границам структурных элементов.

Спектры оже-электронов (рис. 5) от расположенных на разной



**Рис. 5.** Спектры оже-электронов от границ структурных фрагментов деформированного исходного металла (зоны 2) стали 120X15, тертой в воде (1–9) и на воздухе (10, 11), расположенных на расстоянии 4 (1–7, 10, 11) и 16 мкм (8, 9) от границы со слоями трения (зоны 1), без травления ионным пучком (1, 8, 10) и с травлением на протяжении 2 (2), 5 (3), 10 (4, 9), 15 (5), 20 (6) и 35 (7, 11) минут.

глубине от поверхности трения границ зерен и фрагментов деформированных исходных металлов (зон 2, рис. 1) свидетельствовали о том, что интенсивная пластическая деформация металла на стадии приработки пар трения, как на воздухе, так и в воде, приводила к насыщению границ атомами углерода. Использование в качестве рабочей среды воды дополнительно насыщало границы атомами кислорода. Причем, если атомы кислорода обогащали границы за счет их проникновения из рабочей среды, то атомы углерода выходили на границы из-за перераспределения элементов в объеме самих зерен. Количество углерода и кислорода на границах зерен и фрагментов увеличивалось при движении от объема образцов к поверхностям трения (рис. 5). Глубина зоны обогащения границ этими элементами менялась вдоль поверхностей трения от 25 до 45 мкм.

Анализ распределения примесных атомов по глубине структурных элементов проводился путем регистрации спектров оже-электронов при стравливании поверхностных слоев границ ионным пучком. На рисунке 5 представлены спектры от участков границ структурных элементов зоны 2 (рис. 1), расположенных на глубине 4 и 16 мкм от границы со слоями трения (зоной 1). Результаты исследований свидетельствовали о том, что химический состав приграничных областей зерен и фрагментов существенно отличался от химического состава их объема. Приграничные области при трении на воздухе содержали большое количество атомов углерода. При трении в воде, помимо атомов углерода в них так же появлялось большое количество атомов кислорода. Ширина приграничных областей, обогащенных атомами углерода и кислорода, возрастала при движении от объема образцов к поверхностям трения и почти совпадала с шириной дислокационных скоплений, образующих границы структурных элементов (рис. 4 и 5).

Анализ формы пика углерода в спектрах оже-электронов свидетельствовал о том, что у структурных элементов, расположенных недалеко от поверхности трения (до 20 мкм от границы раздела зон 1 и 2, рис. 1), атомы углерода в приграничных областях находились преимущественно в твердом растворе, а в объеме — в карбидах. В более глубоких слоях металла углерод, как в объеме зерен, так и в приграничных областях находился преимущественно в карбидной фазе.

Для понимания физического механизма многокомпонентной внутренней адсорбции, которая развивается в приграничных областях структурных элементов в условиях трения, исследовали индивидуальное ближайшее атомное окружение атомов примеси. С этой целью в работе применили анализ протяженной тонкой структуры спектров потери энергии рассеянных электронов. Этот метод, подробно изложенный в работе [10], позволяет с высокой точностью представить геометрию ближнего порядка, а в предельном случае — получить парциальные радиальные функции и определить межатомные расстояния с точностью до 0,2 Å.

Спектры снимались от границ структурных элементов деформированного исходного металла (зон 2, рис. 1), расположенных в непосредственной близости от слоев трения (зон 1, рис. 1), так как именно этот металл в результате столкновения микронеровностей переходил в квазизидкое структурно-неустойчивое состояние. Также как и в предыдущем случае, в камере образцов спектрометра при температуре  $-196^{\circ}\text{C}$  и вакууме  $10^{-9}$  Па проводилось хрупкое разрушение образцов.

Протяженная тонкая структура спектров потери энергии электронов от сегрегаций на границах структурных элементов фиксировалась в области низких энергий в диапазоне до 200 эВ от линии

**ТАБЛИЦА 2.** Пары атомов, встречающихся на границах структурных фрагментов, и расстояния между ними.

Номер п/п	Трение на воздухе		Трение в воде	
	Пары атомов	Расстояние, Å	Пары атомов	Расстояние, Å
1	Fe–Fe	2,45	Fe–Fe	2,45
2	Fe–Cr	2,47	Fe–Cr	2,47
3	Fe–C	1,42	Fe–C	1,42
4	Fe–S	2,68	Fe–S	2,68
5	Fe–P	2,64	Fe–P	2,64
6			Fe–C	2,52
7			Fe–O	2,00
8			C–O	1,45

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 2 приведены различные пары атомов, которые встречались на границах структурных элементов, и расстояния между ними. Из данных табл. 2 видно, что в сегрегациях атомы серы и фосфора замещали атомы железа. При трении на воздухе, атомы углерода находились в октапорах с расстоянием C–Fe, равным 1,42 Å. При трении в воде, атомы углерода уже находились не в одной, а в двух различных позициях. Одна из них с расстоянием C–Fe, равным 1,42 Å, соответствовала октапоре.

Всесторонний анализ приведенных в табл. 2 данных позволил предположить, что вторая позиция углерода с расстоянием C–Fe, равным 2,52 Å, соответствовала кластеру, представляющему собой октапору, в центре которой находился атом кислорода, а два атома железа на вершинах были замещены атомами углерода (рис. 6).

Для проверки этого предположения, в рабочей камере спектрометра исследуемые образцы отжигали в вакууме при 200°C в течение 1 часа, после чего от границ структурных элементов повторно регистрировали спектры оже-электронов. При отжиге поверхность границ структурных элементов обеднялась кислородом, что приводило к исчезновению окружения атомов углерода атомами железа с расстояниями 2,52 Å. На рисунке 7 представлены результаты реконструкции ближайшего атомного окружения атомов углерода в приграничных областях структурных элементов тертых в воде образцов до и после отжига. Реконструкция проводилась с помощью фурье-преобразования протяженной тонкой структуры спектров по-

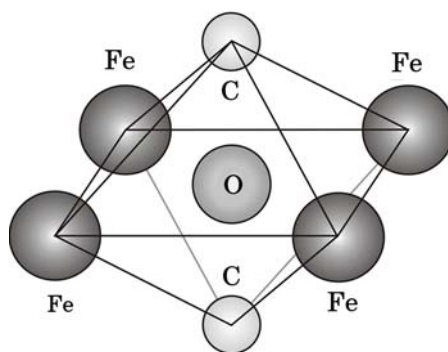


Рис. 6. Метастабильный кластер Fe–O–C.

тери энергии рассеянных электронов по методике, изложенной в работе [10]. Полученные с ее помощью фурье-трансформанты  $F(R)$  характеризуют ближайшее окружение атомов углерода в сегрегации.

Для неотожженного образца (рис. 7, а) первый максимум на функции  $F(R)$  соответствует положению углерода с расстоянием до ближайших соседей порядка 1,42 Å, второй — положению углерода с расстоянием до ближайшего атомного окружения в 2,52 Å.

Из рисунка 7, б видно, что отжиг образца приводит к исчезновению второго пика, в то время как первый остается. По-видимому, это связано с тем, что формирующиеся при трении в воде на границах структурных элементов кластеры Fe–O–C являются метастабильными, при отжиге они распадаются, в результате чего кислород уходит в атмосферу, а атомы углерода переходят в октапоры.

Многокомпонентная адсорбция примесей в сталях является конкурентной по диффузионному механизму и характеризуется вза-

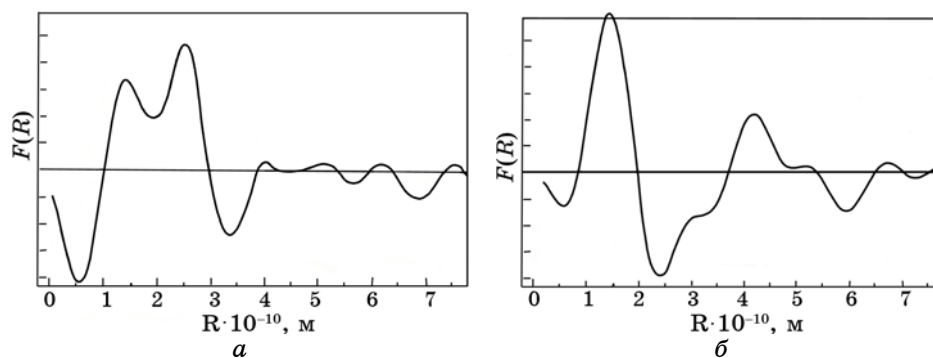


Рис. 7. Фурье-трансформанты спектров потери энергии электронов вблизи края поглощения углерода, снятые от границ структурных фрагментов до (а) и после (б) отжига.



имной борьбой за место, как между примесями внедрения, так и замещения [10, 11, 19]. По-видимому, более подвижные атомы углерода и кислорода в первую очередь выносятся потоком дислокаций в приграничные области структурных элементов, образуя кластеры в зоне сегрегаций и блокируя междоузлия на поверхности раздела. Атомы фосфора и серы обладают большими атомными радиусами. Поэтому они сегрегируют в приграничных областях структурных элементов вслед за легкоподвижными углеродом и кислородом и замещают атомы железа.

Таким образом, из приведенных выше данных следует, что на стадии приработки в поверхностном слое трущихся тел образуются дисперсные системы с сильно фрагментированной структурой и ориентированными в пространстве структурными элементами, границы которых состоят из пространственно протяженных структурно-дезорганизованных областей, насыщенных атомами углерода и кислорода, которые не образуют химических соединений с атомами исходных металлов.

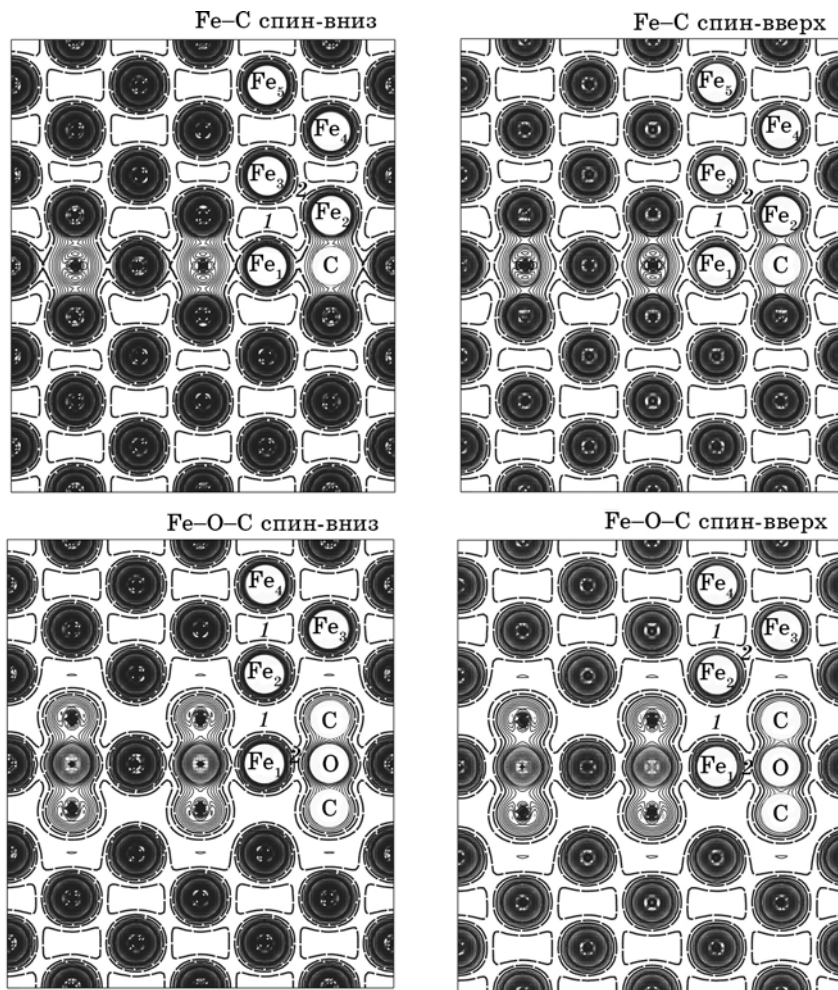
При трении на воздухе атомы углерода в приграничных областях структурных элементов находятся преимущественно в октапорах. Использование в качестве рабочей среды воды приводит к возникновению на границах малых атомных комплексов (кластеров) Fe–C–O, взаимная координация атомов в которых и соответствующие межатомные расстояния существенно отличаются от тех, что имеют место в массивных решетках соответствующих химических соединений этих элементов. Электронное строение материала в этих областях, характер и сила межатомных связей также могут существенно отличаться от тех, что можно было бы представить исходя из традиционных представлений. Следствием этого могут стать необычные, непредвиденные с классических позиций физико-механические свойства насыщенного примесными элементами ультрадисперсного материала.

#### **4. РЕЗУЛЬТАТЫ ТЕОРЕТИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ**

Для анализа влияния примесных элементов на электронную структуру и характер межатомных связей в приграничных областях структурных фрагментов использовались зонные расчеты в LAPW-приближении [22] с градиентной аппроксимацией электронной плотности (GGA—generalized gradient approximation) в форме [23]. Для расчета полной и парциальных плотностей электронных состояний использовался спин-поляризованный вариант LAPW-метода [24]. В качестве необходимых для расчетов исходных структурных параметров были использованы данные о фазовом составе металлов, межатомных расстояниях и ближайших окружениях различ-

ных атомов в приграничных областях структурных фрагментов, полученные из электронограмм и гармонического анализа амплитудных модуляций спектров потери энергии рассеянных электронов [10, 11], подробно описанные в предыдущем разделе работы.

Радиусы МТ(muffin-tin)-сфер выбирались из соображения минимизации размеров межсферной области. При расчетах плотностей состояний использовалось 100 точек в неприводимой части зоны Бриллюэна. Произведение радиуса МТ-сферы минимального



**Рис. 8.** Карты изолиний пространственного распределения электронной плотности модельных границ структурных фрагментов, образованных атомами углерода, находящимися в октапорах кристаллической решетки, и атомными кластерами Fe–O–C. Изолинии строились на плоскости (110).

объема ( $R_{\text{MT}}$ ) и максимального значения волнового вектора плоских волн ( $K_{\text{макс}}$ ) 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.

Моделировались две границы структурных фрагментов ОЦК-железа. Одна из них была образована атомами углерода, которые находились в октапорах кристаллической решетки. Постоянные ячейки тетрагональной симметрии  $P4/mmm$  и координаты неэквивалентных атомов в долях соответствующих ребер ячейки для этого случая принимали следующие значения:  $a = b = 2,866 \text{ \AA}$  и  $c = 11,464 \text{ \AA}$ ; C (0,5, 0,5, 0,5), Fe<sub>1</sub> (0,0, 0,0, 0,5), Fe<sub>2</sub> (0,5, 0,5, 0,36), Fe<sub>3</sub> (0,0, 0,0, 0,25), Fe<sub>4</sub> (0,5, 0,5, 0,125), Fe<sub>5</sub> (0,0, 0,0, 0,0). Другая граница была образована атомными кластерами, представляющими собой октапору, в центре которой находился атом кислорода, а два атома Fe на вершинах были замещены атомами углерода (рис. 6). Структура и межатомные расстояния этого кластера подробно описаны в предыдущем разделе. Постоянные ячейки тетрагональной симметрии  $P4/mmm$  и координаты неэквивалентных атомов в долях соответствующих ребер ячейки для этого случая принимали следующие значения:  $a = b = 2,866 \text{ \AA}$  и  $c = 11,464 \text{ \AA}$ ; O (0,5, 0,5, 0,5), C (0,5, 0,5, 0,375), Fe<sub>1</sub> (0,0, 0,0, 0,5), Fe<sub>2</sub> (0,0, 0,0, 0,25), Fe<sub>3</sub> (0,5, 0,5, 0,125), Fe<sub>4</sub> (0,0, 0,0, 0,0).

На рисунке 8 представлены карты изолиний пространственного распределения электронной плотности для двух типов границ. Карты изолиний строились на плоскости (110), которая была перпендикулярна границам и проходила через расположенные на границах атомы углерода и кислорода. Межатомное пространство в объеме структурных фрагментов можно условно разделить на две части, обозначенные на рис. 8 цифрами 1 и 2. В области 1 значение пространственно делокализованной электронной плотности минимально. Ее величина меняется в диапазоне от 0,025 до 0,046  $e^-/\text{\AA}^3$ . Для области 2 характерны большие значения электронной плотности. В этом случае ее величина меняется в диапазоне от 0,046 до 0,088  $e^-/\text{\AA}^3$ .

Из рисунка 8 видно, что вдоль всей границы, образованной атомами углерода, внедренными в октапоры, возникает область с повышенным значением пространственно делокализованной электронной плотности, обведенная на рис. 8 штрихпунктирными линиями. Эта область формируется находящимися на границах атомами C, Fe<sub>1</sub> и Fe<sub>2</sub>. Во всем ее объеме значение электронной плотности превышает максимальные значения пространственно делокализованной электронной плотности в объеме фрагментов зерен (0,088  $e^-/\text{\AA}^3$ ). Это свидетельствует о том, что между атомами C, Fe<sub>1</sub> и Fe<sub>2</sub> возникают относительно сильные связи, что препятствует подвижности атомов на границах.

Противоположная картина наблюдается на границе, образованной кластерами Fe<sub>1</sub>-O-C. В этом случае вдоль границы возникает

пространственно протяженная область 1, разделяющая кластеры  $\text{Fe}_1\text{-O-C}$  с принадлежащими структурным фрагментам атомами железа ( $\text{Fe}_2$ ,  $\text{Fe}_3$  и  $\text{Fe}_4$ ). В этой области значение пространственно локализованной электронной плотности минимально (от 0,025 до 0,046  $e^-/\text{\AA}^3$ ), что свидетельствует об относительно слабом взаимодействии атомов структурных фрагментов ( $\text{Fe}_2$ ,  $\text{Fe}_3$  и  $\text{Fe}_4$ ) с образующими границу атомами кластеров  $\text{Fe}_1\text{-O-C}$ . В случае развитой пластической деформации, это может обуславливать смещение структурных элементов друг относительно друга вдоль их границы при относительно 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. 3. Расположение относительно границы атомов  $\text{Fe}_1$ ,  $\text{Fe}_2$ ,  $\text{Fe}_3$ ,  $\text{Fe}_4$  и  $\text{Fe}_5$  указано на рис. 8.

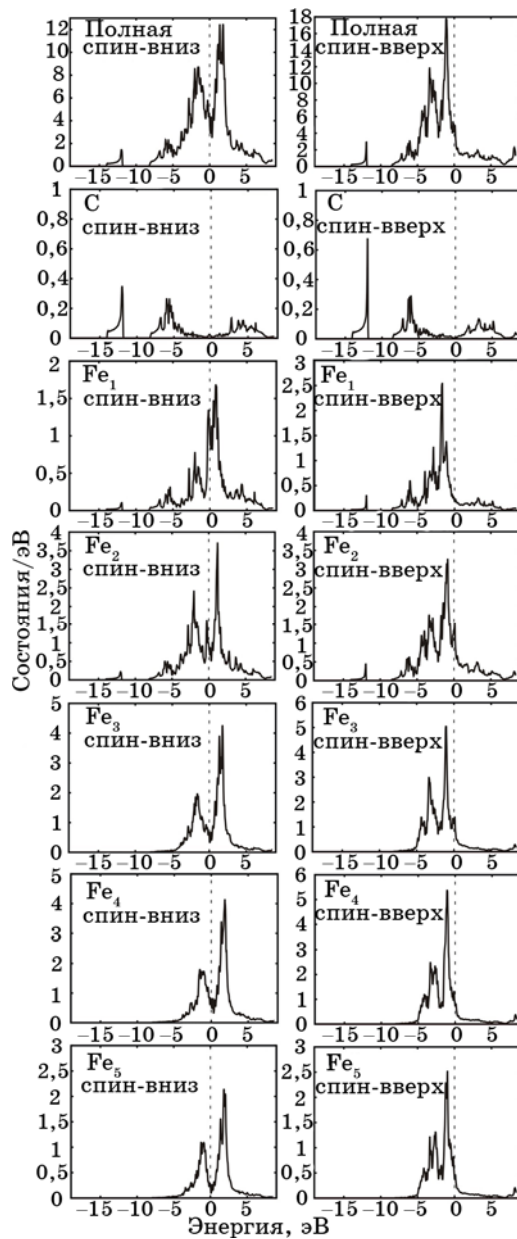
Из данных табл. 3 видно, что в случае границ образованных только атомами углерода полный заряд валентных электронов атомов железа увеличивается при движении от объема структурных элементов к их границам. Максимальный заряд валентных электронов наблюдается у атомов железа  $\text{Fe}_2$ , расположенных в непосредственной близости от атомов углерода.

Зарядовое состояние атомов существенно меняется при переходе к модельным границам, образованным атомными кластерами  $\text{Fe}_1\text{-O-C}$ . В этом случае, полный заряд валентных электронов атомов железа  $\text{Fe}_2$ , находящихся в непосредственной близости от кластеров  $\text{Fe}_1\text{-O-C}$ , уменьшается по сравнению с аналогичным зарядом атомов железа  $\text{Fe}_3$  и  $\text{Fe}_4$ , которые расположены в отдалении от границы.

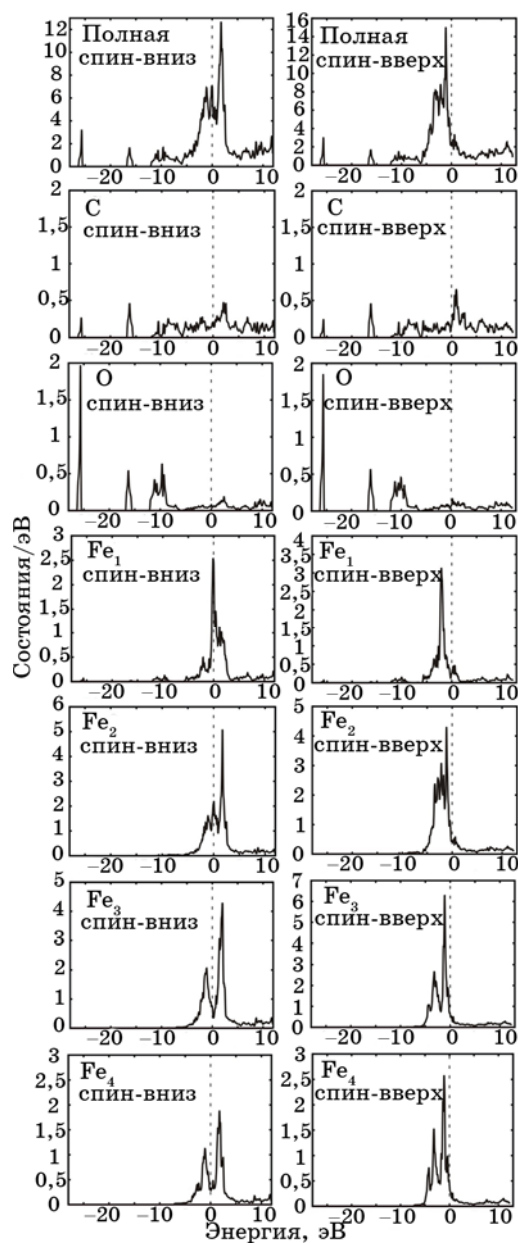
**ТАБЛИЦА 3.** Полный заряд валентных электронов ( $Q$ ) и формирующие его парциальные заряды (в единицах  $e^-$ ) для каждого типа атомов, неэквивалентно расположенных относительно модельных границ.

	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	
$\text{Fe}_1$	6,1842	0,2089	0,2056	5,7697	6,1990	0,1265	0,1048	5,9677
$\text{Fe}_2$	6,3762	0,2798	0,2424	5,8540	6,0485	0,2018	0,1205	5,7262
$\text{Fe}_3$	6,1571	0,2530	0,1823	5,7218	6,1221	0,2406	0,1643	5,7172
$\text{Fe}_4$	6,1262	0,2415	0,1720	5,7127	6,1212	0,2382	0,1700	5,7130
$\text{Fe}_5$	6,1212	0,2382	0,1700	5,7130				

Это происходит из-за оттока  $s$ - и  $p$ -электронов от атомов железа  $\text{Fe}_2$  к расположенным на границе атомам кислорода и углерода.



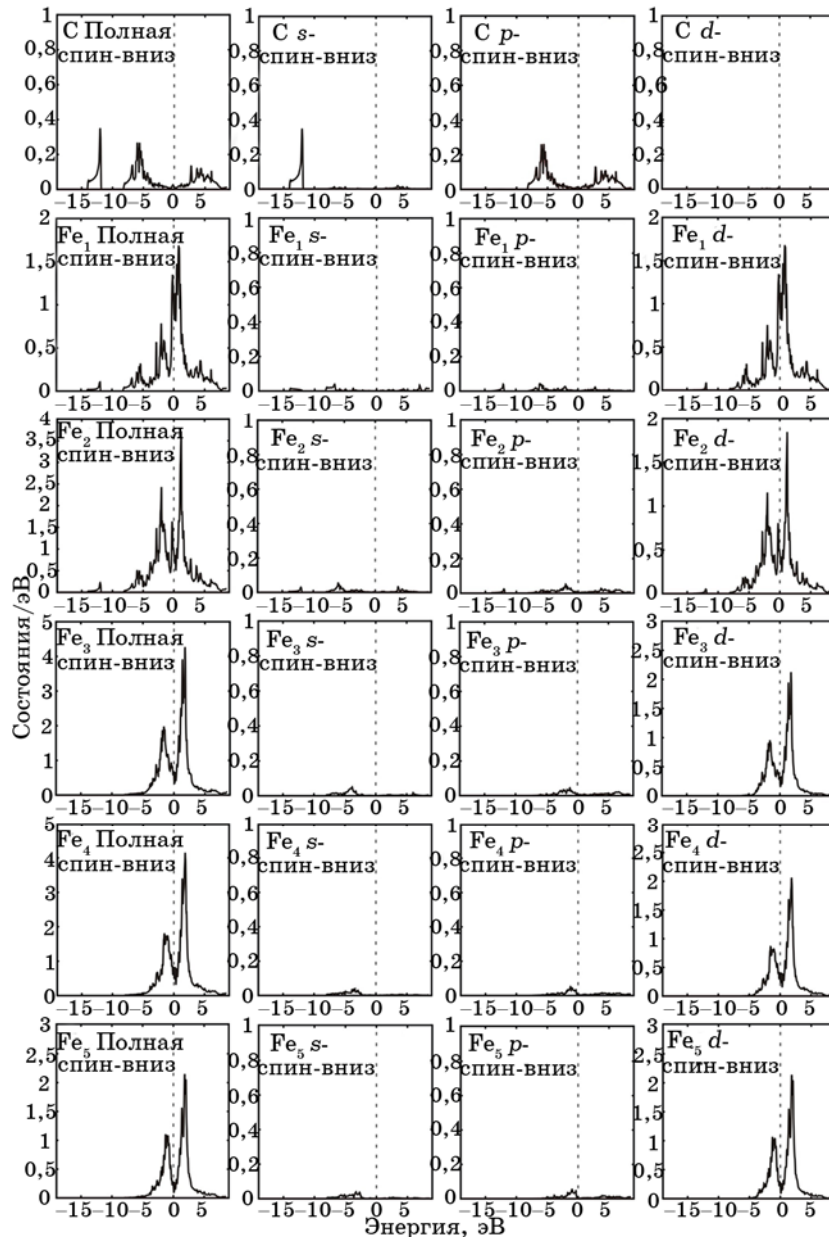
**Рис. 9.** Полные спин-зависимые электронные плотности приграничной области и образующих ее атомов для модельной границы, образованной атомами углерода, находящимися в октапорах кристаллической решетки.



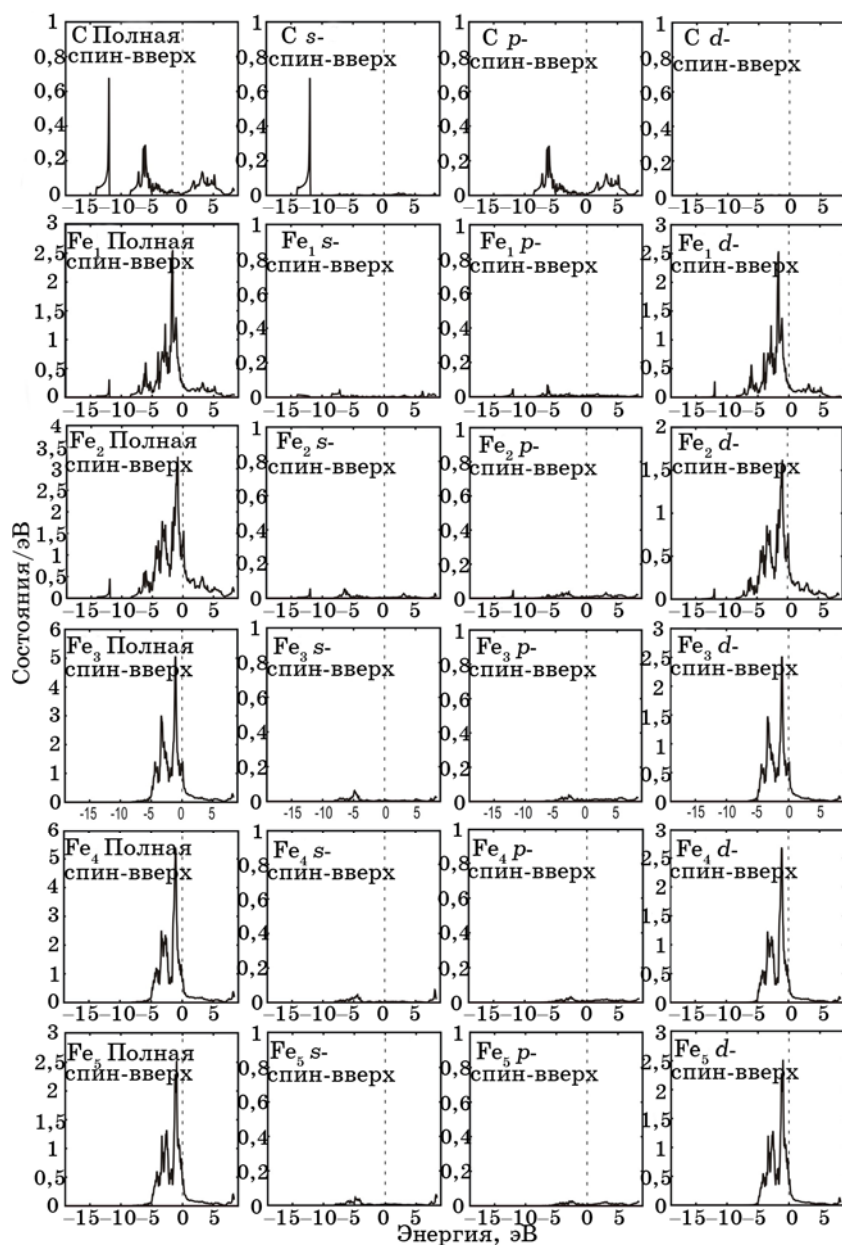
**Рис. 10.** Полные спин-зависимые электронные плотности приграничной области и образующих ее атомов для модельной границы, образованной атомными кластерами Fe–O–C.

Еще больший перенос *s*- и *p*-электронов к атомам O и C наблюдается для входящих в состав кластеров атомов железа Fe<sub>1</sub>.

Особенно сильно этот эффект наблюдается для валентных Fe $s$ -



**Рис. 11.** Полные и парциальные электронные плотности с направленным вниз спином каждого типа атомов, формирующих приграничную область модельной границы, образованной атомами углерода, находящимися в октапорах кристаллической решетки.

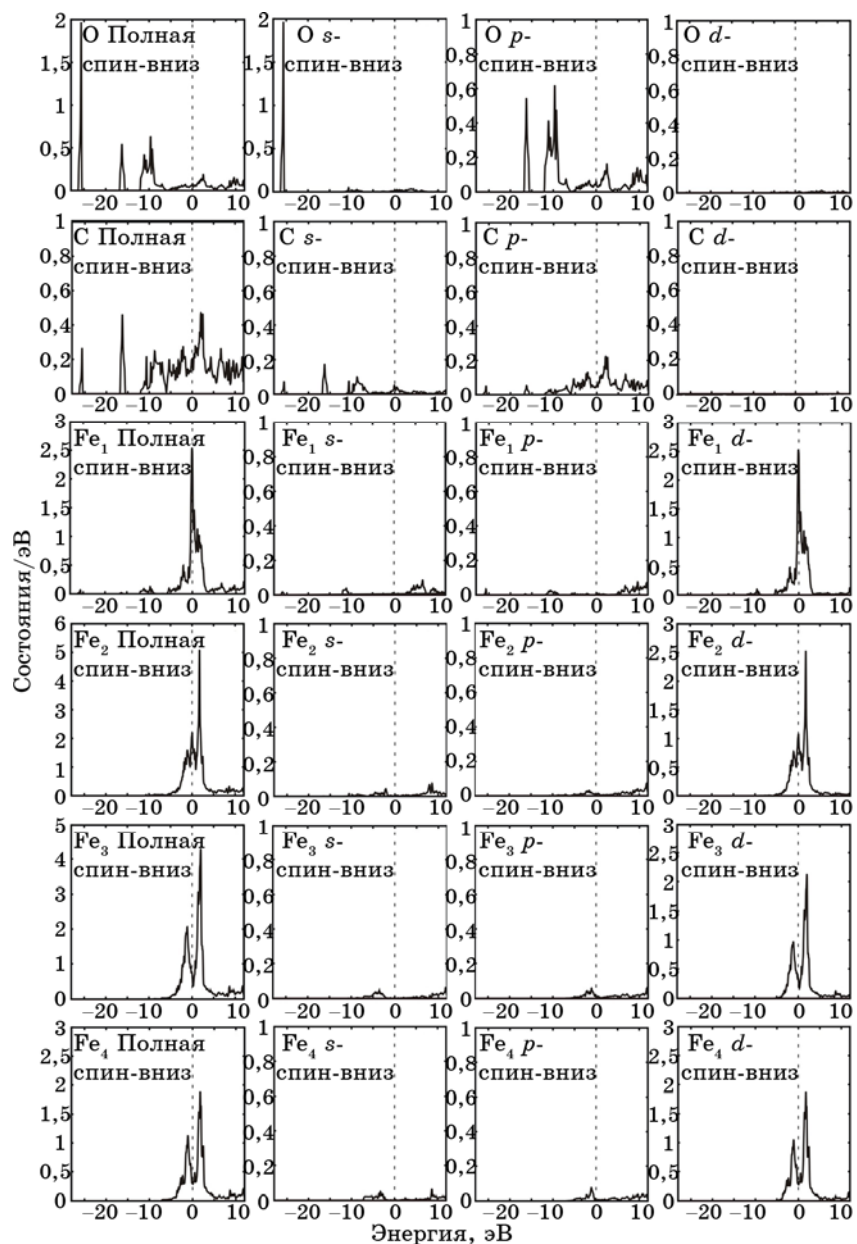


**Рис. 12.** Полные и парциальные электронные плотности с направленным вверх спином каждого типа атомов, формирующих приграничную область модельной границы, образованной атомами углерода, находящимися в октапорах кристаллической решетки.

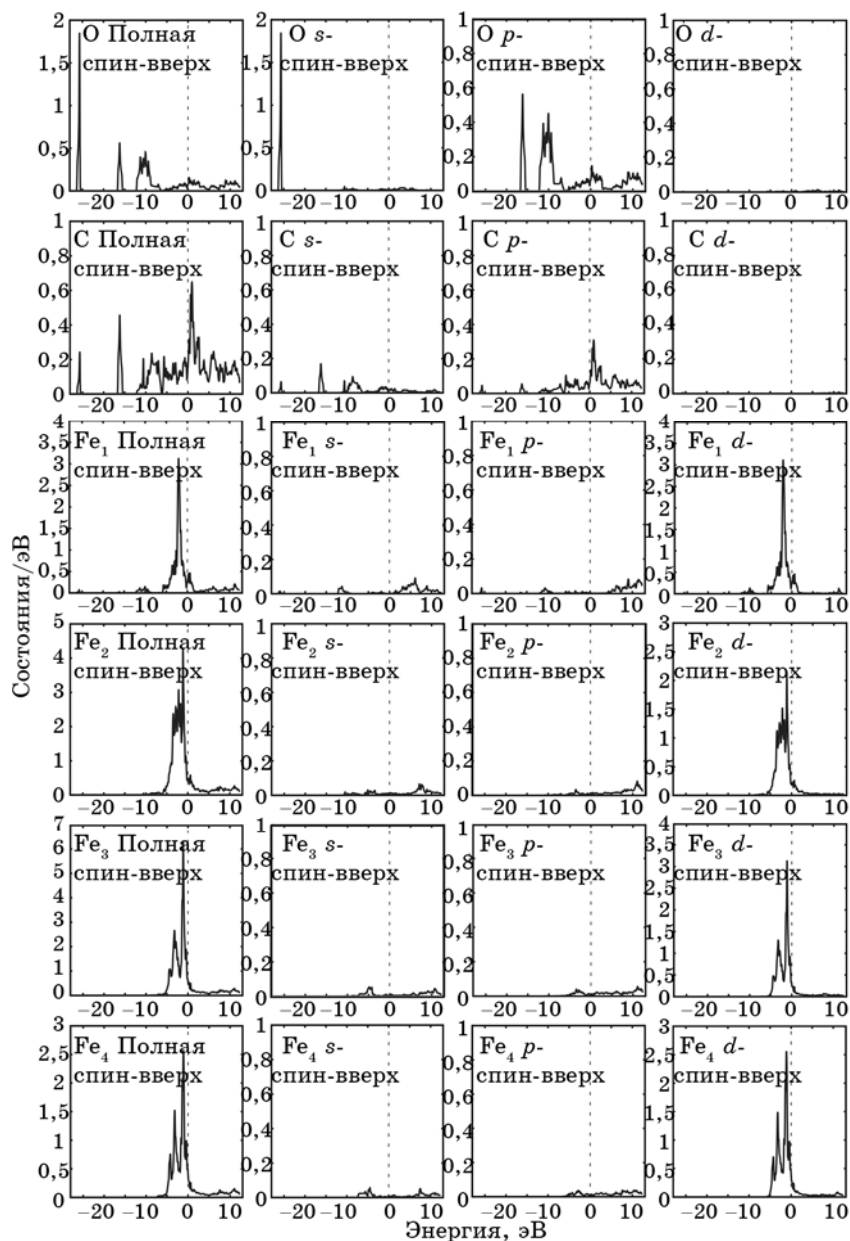
электронов.



Уменьшение плотности *s*- и *p*-электронов на атомах железа  $Fe_1$  и  $Fe_2$  приводит к меньшему экранированию этими электронами ва-



**Рис. 13.** Полные и парциальные электронные плотности с направленным вниз спином каждого типа атомов, формирующих приграничную область модельной границы, образованной атомными кластерами Fe–O–C.



**Рис. 14.** Полные и парциальные электронные плотности с направленным вверх спином каждого типа атомов, формирующих приграничную область модельной границы, образованной атомными кластерами Fe–O–C.

лентных *d*-электронов и пространственному смещению электронных оболочек к центру атомов, что видно на рис. 8.

Полные электронные плотности приграничных областей модельных границ и образующих их атомов представлены на рис. 9 и 10. Полные и парциальные электронные плотности каждого типа атомов, формирующих приграничные области модельных границ, приведены на рис. 11–14.

Анализ данных (рис. 9, 11, 12) энергетического распределения электронных плотностей в приграничной области модельной границы, сформированной только атомами углерода, свидетельствует о том, что атомы углерода образуют гибридизированные состояния с атомами железа  $Fe_1$  и  $Fe_2$ . Состояния, расположенные на рис. 9 в области энергий  $-11,5$ – $-14,5$  эВ, являются результатом гибридизации валентных электронов  $Cs$ -,  $(Fe_1)s$ -,  $(Fe_1)p$ -,  $(Fe_1)d$ -,  $(Fe_2)s$ -,  $(Fe_2)p$ - и  $(Fe_2)d$ -состояний (рис. 11 и 12). Состояния, расположенные на рис. 9 в области энергий  $-4,0$ – $-9,0$  эВ, являются результатом гибридизации валентных электронов  $Cp$ -,  $(Fe_1)s$ -,  $(Fe_1)p$ -,  $(Fe_1)d$ -,  $(Fe_2)s$ - и  $(Fe_2)d$ -состояний (рис. 11 и 12). Из сказанного следует, что атомы железа  $Fe_1$  и  $Fe_2$  образуют сильные ковалентные связи с атомами углерода. Атомы железа  $Fe_3$ ,  $Fe_4$  и  $Fe_5$  участия в формировании ковалентных связей с атомами углерода не принимают.

В отличие от предыдущего случая, анализ данных (рис. 10, 13, 14) энергетического распределения электронных плотностей в приграничной области модельной границы, сформированной кластерами  $Fe_1-O-C$ , свидетельствует о том, что находящиеся в непосредственной близости от кластеров атомы железа  $Fe_2$  вносят малый вклад в формирование гибридизированных состояний с участием атомов кластеров. Так, состояния, расположенные на рис. 10 в области энергий  $-25,1$ – $-26,1$  эВ, являются результатом гибридизации валентных электронов  $Os$ -,  $Cs$ -,  $Cp$ -,  $(Fe_1)s$ - и  $(Fe_1)p$ -состояний (рис. 13, 14). Состояния, расположенные на рис. 10 в области энергий  $-15,1$ – $-17,0$  эВ, являются результатом гибридизации валентных электронов  $Op$ -,  $Cs$ -,  $Cp$ -состояний (рис. 13, 14). Состояния, расположенные на рис. 10 в области энергий  $-6,0$ – $-12,5$  эВ, являются результатом гибридизации валентных электронов  $Op$ -,  $Cs$ -,  $Cp$ -,  $(Fe_1)s$ -,  $(Fe_1)p$ - и  $(Fe_1)d$ -состояний (рис. 13, 14). Атомы железа  $Fe_2$  могут участвовать только в гибридизированных состояниях, расположенных в валентной зоне ( $0,0$ – $-6,0$ ) и полосе проводимости, которые являются результатом гибридизации валентных электронов  $Op$ -,  $Cp$ -,  $(Fe_1)d$ - и  $(Fe_2)d$ -состояний (рис. 13, 14). Отсутствие  $(Fe_2)s$ - и  $(Fe_2)p$ -валентных электронов в формировании гибридизированных состояний с участием атомов кластеров ( $Fe_1$ , O и C), а также пространственная локализация валентных  $(Fe_2)d$ -электронов на атомах железа (рис. 8) свидетельствуют об ограниченном участии валентных электронов атомов железа  $Fe_2$  в ковалентных взаимодействиях с расположенными на границе атомами кластеров  $Fe_1-O-C$ . Атомы железа  $Fe_3$  и  $Fe_4$  участия в формировании ковалентных связей с атомами кластеров  $Fe_1-O-C$

не принимают.

Локализация валентных электронов со спином направленным вниз у атомов железа  $Fe_1$ , входящих в состав кластеров  $Fe_1-O-C$ , на уровне Ферми (рис. 13) свидетельствует о неустойчивости межатомных связей, сформированных этими электронами. Так как, деформация кристаллической решетки может привести к расщеплению вырожденных электронных состояний, в результате снижения симметрии октаэдрических кластеров  $Fe_1-O-C$ , 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 [25].

Таким образом, из сказанного выше следует, что атомы углерода в октапорах ОЦК-железа образуют прочные ковалентные связи с окружающими их атомами железа. А это снижает подвижность атомов в приграничных областях структурных фрагментов, сформированных с участием атомов углерода, препятствуя тем самым самоорганизации структуры и релаксации, возникающих при пластической деформации микронапряжений, что должно способствовать деформационному упрочнению материала.

В случае, когда границы структурных элементов образованы атомными кластерами  $Fe-O-C$ , эти кластеры и окружающие их атомы железа разделяют области с пониженной электронной плотностью, которые возникают в результате снижения электронной плотности  $s$ - и  $p$ -электронов и увеличения пространственной локализации валентных  $d$ -электронов на атомах железа, окружающих атомы кислорода и углерода. Это приводит к ограниченному участию валентных электронов атомов железа в формировании связей с атомами кластеров и, как следствие, относительно легкому их разрушению при смещении структурных элементов вдоль образованной кластерами границы. Этому так же способствует неустойчивость относительно внешних деформаций межатомных связей, сформированных локализованными на уровне Ферми валентными электронами атомов железа, входящих в состав кластеров.

## 5. ВЫВОДЫ

Формирование на поверхностях трения износостойких сверхмелкозернистых слоев, благодаря которым контактная пара сталь 120X15–сталь 20X13 переходит в установившийся режим работы с минимальными износом и коэффициентом трения, происходит только в водной среде и не наблюдается на воздухе, хотя во втором случае поверхностные слои металла подвергаются большим термо-

механическим воздействиям. Износостойкие сверхмелкозернистые слои трения являются продуктом многоразового наслоения на контактирующие поверхности прилегающих к пятнам контакта микрообъемов металла, которые переходят в новое квазижидкое структурно-неустойчивое состояние, при котором реализуется их гидродинамическое течение без потери сплошности.

Деформация поверхностных слоев металла при трении на воздухе в условиях данной работы приводит к насыщению приграничных областей структурных фрагментов преимущественно атомами углерода, которые выносятся к границам дислокационными потоками в результате растворения в процессе деформации мелкодисперсной карбидной фазы. Атомы углерода в приграничных областях находятся в октапорах ОЦК-железа и не образуют каких-либо химических соединений с атомами исходных металлов. Они создают прочные ковалентные связи с окружающими их атомами железа, снижают подвижность атомов в приграничных областях, препятствуя тем самым самоорганизации структуры. Это способствует деформационному упрочнению поверхностных слоев трущегося на воздухе металла и препятствует его наслоению на поверхности трения.

При трении в воде деформация поверхностных слоев металла сопровождается насыщением приграничных областей структурных фрагментов не только атомами углерода, но и атомами кислорода, которые проникают в металл из рабочей среды, за счет термомеханической деструкции молекул воды в точках контакта микронеровностей. Это приводит к возникновению в приграничных областях структурных фрагментов метастабильных атомных кластеров Fe–O–C, представляющих собой октапору ОЦК-железа, в центре которой находится атом кислорода, а два атома железа на вершинах замещены атомами углерода.

Эти кластеры и атомы железа кристаллической решетки разделяют области с пониженной электронной плотностью, которые возникают в результате снижения электронной плотности *s*- и *p*-электронов и увеличения пространственной локализации валентных *d*-электронов на атомах железа, окружающих атомы кислорода и углерода. Это приводит к ограниченному участию валентных электронов в формировании связей между атомами железа кристаллической решетки и атомами кластеров и, как следствие, относительно легкому их разрушению при смещении структурных элементов вдоль образованной кластерами границы. Этому так же способствует неустойчивость к деформации межатомных связей, сформированных локализованными на уровне Ферми валентными электронами атомов железа, принадлежащих кластерам.

Таким образом, скопление атомных кластеров Fe–O–C на границах структурных фрагментов может привести к их смещению друг относительно друга при малых напряжениях сдвига и способство-

вать переходу металла взаимодействующих при трении микронеровностей в новое структурно-неустойчивое состояние, при котором реализуется его гидродинамическое течение без потери сплошности.

Отсутствие атомов кислорода в поверхностных слоях деформированного на воздухе металла объясняется высокой средней температурой поверхностей трения, при которой происходит их интенсивное окисление, что приводит к экранированию металла от проникновения кислорода из атмосферы.

Конечно, дезорганизованная структура приграничных областей структурных фрагментов имеет гораздо более сложное строение, чем это представлено в модельных расчетах. При этом атомы взаимодействующих микронеровностей подвергаются интенсивным импульсным термомеханическим воздействиям, что дополнительно усложняет прогнозирование их поведения. Поэтому, проведенные в работе расчеты носят качественный характер и указывают на одну из существенных причин, которая может вызвать изменение механизма деформации микровыступов.

Авторы работы выражают большую благодарность за помощь в проведении экспериментов О. Д. Смьяну и А. И. Ковалеву, без которых выполнение этой работы стало бы затруднительным.

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Тихонович, Л. М. Шелудченко, В. В. Горский, *Металлофизика*, **9**, № 4: 27 (1987).
2. В. В. Горский, В. В. Тихонович, Б. С. Шаповал и др., *Трение и износ*, **7**, № 2: 308 (1986).
3. В. В. Тихонович, Л. М. Шелудченко, В. В. Горский, *Металлофиз. новейшие технол.*, **16**, № 7: 13 (1994).
4. В. В. Горский, В. В. Тихонович, Л. М. Шелудченко и др., *Трение и износ*, **14**, № 6: 1041 (1993).
5. В. В. Горский, А. Н. Грипачевский, В. В. Тихонович и др., *Успехи физ. мет.*, **4**, № 4: 271 (2003).
6. В. В. Тихонович, А. Н. Грипачевский, В. И. Тихонович, *Металлознавство та обробка металів*, № 3: 51 (2008).
7. V. V. Gorsky, A. N. Gripachevsky, V. V. Nemoshkalenko et al., *NanoStructured Materials*, **5**, No. 6: 965 (1995).
8. V. V. Gorsky, A. N. Gripachevsky, V. V. Nemoshkalenko et al., *NanoStructured Materials*, **5**, No. 6: 976 (1995).
9. В. В. Немошкаленко, В. В. Горский, В. В. Тихонович и др., *Металлофизика*, **6**, № 6: 93 (1984).
10. А. И. Ковалев, Г. В. Щербединский, *Современные методы исследования поверхности металлов и сплавов* (Москва: Металлургия: 1989).
11. А. И. Ковалев, В. П. Мишина, Г. В. Щербединский, *Металлофизика*, **9**, № 3: 112 (1987).
12. Е. Э. Засимчук, Л. И. Маркашова, Т. В. Турчак и др., *Физическая мезоме-*

- ханика, **12**, № 2: 77 (2009).
13. В. А. Лихачев, В. Е. Панин, Е. Э. Засимчук и др. *Кооперативные деформационные процессы и локализация деформации* (Киев: Наукова думка: 1989).
  14. Yu. G. Gordienko and E. E. Zasimchuk, *Phil. Mag. A*, **70**, No. 1: 99 (1994).
  15. Е. Э. Засимчук, Ю. Г. Гордиенко, В. И. Засимчук, *Металлофиз. новейшие технол.*, **24**, № 9: 1161 (2002).
  16. Е. Э. Засимчук, В. И. Засимчук, *Металлофиз. новейшие технол.*, **28**, № 6: 803 (2006).
  17. С. С. Горелик, Л. Н. Расторгуев, Ю. А. Скаков, *Рентгенографический и электроннооптический анализ* (Москва: Металлургия: 1970).
  18. В. В. Рыбин, *Физические основы развитой пластической деформации и вязкого разрушения поликристаллов* (Автореф. дисс. ... д-ра физ.-мат. н.) (Киев: Институт металлофизики АН УССР: 1979).
  19. В. В. Немошкаленко, В. В. Тихонович, В. В. Горский и др., *Металлофизика*, **15**, № 4: 45 (1993).
  20. Р. З. Валиев, А. В. Корзников, Р. Р. Мулюков, *Физ. мет. металловед.*, № 4: 70 (1992).
  21. Д. Бриггс, М. П. Сих, *Анализ поверхности методами оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии* (Москва: Мир: 1987).
  22. D. Singh, *Plane Waves, Pseudopotentials and LAPW Method* (Boston: Kluwer Academic: 1994).
  23. J. P. Perdew, S. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Let.*, **77**: 3865 (1996).
  24. P. Blaha, K. Schwarz, G. K. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luits, *WIEN2k: An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculation of Crystal Properties* (Karlheinz Schwarz—Techn. Universität Wien, Austria: ISBN 3-9501031-1-2: 2001).
  25. Р. Нокс, А. Голд, *Симметрия в твердом теле* (Москва: Мир: 1970).