

УДК 621.891, 620.194

О. О. МИЩУК, В. В. ЮДИНА, М. П. ЦАПЛИЙ

*Український науково-дослідний ін-т нафтопереробної промисловості «МАСМА», Україна*

## ПРОБЛЕМИ МЕХАНОХІМІЧНОЇ АКТИВНОСТІ МІКРОДИСПЕРСНОГО ГІДРОСИЛКАТУ В КОНТАКТНІЙ ЗОНІ СТАЛЕВОЇ ПАРИ ТЕРТЯ

*За різних навантажувально-швидкісних та температурних умов тертя досліджено закономірності виникнення та властивості абразивно-зносостійкої поверхневої структури третьової поверхні сталі, що утворюється під впливом дрібнодисперсного мінерального гідросилкату. Виявлено особливу роль магнію, як елементу, що впливає на карбідне перетворення поверхневих шарів сталі, а також критичний вплив підвищеної температури мастильного матеріалу на трибологічну ефективність гідросилкату.*

**Ключові слова:** *тертя, сталь, мікроструктура поверхні, поверхневий шар, наповнювач, мінеральний гідросилкат, карбіди, магній*

Відомо, що в достатньо широких діапазонах енергетики руйнування початкової структури металу нерівноважні перехідні процеси стають причиною різних типів твердофазних перетворень поверхневого шару за умов тертя [1–3]. Здатність мастильного матеріалу ефективно впливати на закономірності цих перетворень зумовлює рейтинги його змащувальної ефективності [4; 5]. Для покращання властивостей мастильного матеріалу на практиці нерідко застосовують у якості наповнювачів дрібнодисперсні порошки мінералів гірської породи, що пов'язано з їх екологічною чистотою та перспективною для розвитку сировинною базою [6–12]. Більша частина цих мінералів належить до природної різновидності гідросилкатів (зокрема, гідросилкатів магнію), які здатні структурно розщеплюватися в контактній зоні тертя та внаслідок відносно низькотемпературної дегідратації перетворюватися на наповнювачі оксидного типу, що впливають на процеси тертя синергетично з багатьма оксидами перехідних металів.

**Постановка проблеми.** Утворення за участі мінерального гідросилкату зносостійкого поверхневого шару конкурує з мікроабразивним руйнуванням поверхні металу як мікроконгломератами частинок самого наповнювача, так й мікронними частинками його включень типу  $Al_2O_3$  та  $SiO_2$ , накопиченням наночастинок зношування металу тощо. Останній процес може суттєво перешкоджати ефективності дії нанодисперсного наповнювача [4]. Водночас, існує твердження, що певний рівень мікроабразивного руйнування третьової поверхні навіть є сприятливим для початкового зчеплення частинок гідросилкату зі сталлю. До цього ж, у площині екологічної та економічної доцільності постає питання про використання у технологіях виготовлення мастильного матеріалу мінеральних наповнювачів з частинками не наноскопічного, а мікронного розміру. Виникає завдання забезпечити модифікування поверхні мікрочастинок такими сполуками, що синергетично сприяли б їх твердофазним механохімічним перетворенням у контактній зоні пар тертя [12–16]. В іншому випадку абразивний вплив мікрочастинок наповнювача може досягати надмірної інтенсивності.

Отже, практичне застосування у змащувальних технологіях порошковатих мінералів відносно «грубої» дисперсності вимагає наукових знань щодо закономірностей їх впливу на утворення поверхневих мікроструктур. Науковий інтерес посилюється актуалізацією вказаного питання в науковому світі [6–18]. Нещода-

вно Російською Академією природничих наук зареєстровано наукове відкриття [17], сформульоване як явище здатності «високо енергощільних мінеральних речовин (серпентинітів, кварцу, магнетиту, бадделеїту тощо) змінювати параметри триботехнічних систем, яке полягає в тому, що за умови нанесення вказаних речовин на контактних поверхнях деталей триботехнічних систем відбувається утворення вторинних трибоструктур, які призводять, зокрема, до зниження тертя, зменшення водневого зношування, зміцнення поверхні у вузлах тертя».

Спостерігаємо певну аналогію визначення «вторинні трибоструктури» [17], що є наслідком впливу «високо енергощільних мінеральних речовин», з відомими вторинними структурами механохімічного походження, виявленими на тертьових поверхнях металу в 50-х роках минулого століття та детально дослідженими за умов граничного тертя науковою школою професора Б.І. Костецького [1]. Можливо «вторинна трибоструктура» [17] є різновидом «вторинних структур» [1] за специфічних умов мікроабразивного руйнування поверхні тертя мікрочастинками мінерального наповнювача? Отже, постає питання про науково обґрунтоване розмежування або об'єднання вказаних термінологічних понять.

Зауважимо, що, не зважаючи на охоплення в формулі відкриття [17] низки мінералів доволі різної природи, переважну більшість запатентованих у Росії та інших країнах нових твердих додатків до мастильних матеріалів складають мінеральні композиції на основі природних гідросилікатів магнію (серпентинітів, азбестів інших типів тощо) [6–8; 10; 19].

**Мета та завдання досліджень.** Метою досліджень було виявлення специфічних закономірностей утворення поверхонь тертя загартованої сталі мартенситного класу під впливом мікродисперсних гідросилікатів.

В роботі вивчено вплив характерного представника подібних наповнювачів (мікродисперсного мінералу – природного комплексного гідросилікату магнію та заліза), ефективні трибологічні властивості якого у складі мастильного матеріалу були частково досліджені в [12], на хімічний склад та закономірності виникнення на поверхнях сталі особливих тертьових структур. Висока міцність матеріалу пари тертя була важлива для зменшення як мікроабразивного впливу частинок наповнювача, так і ефекту «шаржування» поверхні тертя його частинками, що сприяло виявленню закономірностей механохімічних перетворень контактної зони. З іншого боку, подібні пари тертя є типовими в стандартизованих випробуваннях трибологічних характеристик мастильних матеріалів [5; 11; 16], зокрема згідно з широко застосовуваним у практиці розроблення мастильних матеріалів стандартом ГОСТ 9490. Важливою також була наявність попереднього досвіду вивчення впливу мастильних додатків на механохімічні перетворення поверхонь тертя чотирикулькових пар із загартованої сталі ШХ15 [20–23].

**Об'єкти та методи досліджень.** В якості гідросилікатного наповнювача в дослідженнях використано порошок мінералу з групи азбестів дисперсністю 1–2 мкм, модифікований з метою забезпечення можливості синергетичної активації твердофазних перетворень у контактній зоні пар тертя та його стабільної розчинності колоїдного типу в складі нафтової оливи [4; 5; 12; 14–16; 23–27] діалкілдітіофосфатом цинку (зразок МФ). Зразок наповнювача МФ додавали в базову оливу МС20 в мінімальних концентраціях, щоб обмежити можливий мікроабразивний вплив його частинок. За концентрації 0,2 % мас. колоїдний розчин мав кислотне число, характерне для базової оливи (К.Ч. = 0,024 мг КОН/г).

З метою чіткої ідентифікації проведено мікрорентгеноспектральний аналіз зразка наповнювача МФ (рис. 1) та зроблено висновок щодо його катіонного складу (табл.). Катіонний склад усереднили для 8 мікрочастинок зразка МФ.

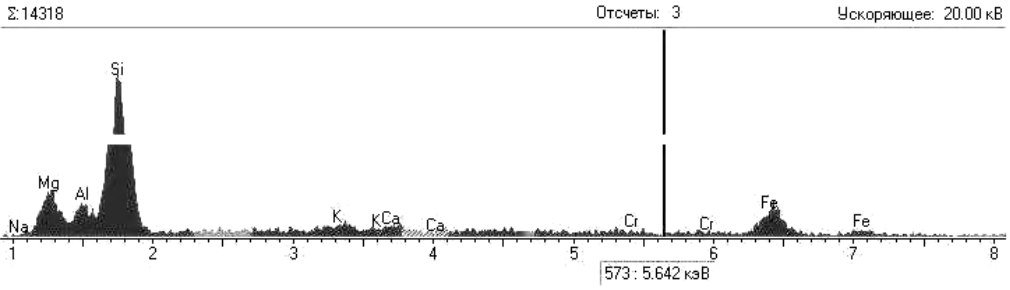


Рис. 1. Рентгенівський спектр типової мікрочастинки мінерального наповнювача МФ.

Таблиця

**Усереднений та прогнозований катіонний склад наповнювача МФ**

Структурний катіон (Kt)	Концентрація, ат. %									Катіони
	Елементи									
	Na	K	Ca	C	Fe	Cr	Mg	Al	Si	
Kt <sup>+</sup>	0,2	1,0		? *						1,2
Kt <sup>2+</sup>			1,0		1,4		18,8			21,2
Kt <sup>3+</sup>					8,2	0,7		6,6		15,5
Kt <sup>4+</sup>									62,1	62,1
Разом	0,2	1,0	1,0	-	9,6	0,7	18,8	6,6	62,1	100

\* Технічні характеристики аналізатора не дозволили дослідити вуглець.

За результатами порівняльного аналізу зроблено висновок, що основою зразка МФ є доволі розповсюджений мінерал крокидоліт-азбест (група амфібол-азбестів). Це комплексний гідросилікат магнію та заліза з домішками катіонів K<sup>+</sup>, C<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, Al<sup>3+</sup>: (Na,K,C)<sub>2</sub>(Mg,Fe<sup>2+</sup>,Ca)<sub>3</sub>(Fe<sup>3+</sup>,Cr<sup>3+</sup>,Al)<sub>2</sub>[Si<sub>8</sub>O<sub>22</sub>](OH)<sub>2</sub>.

Причетність атомів хрому до структурної групи тривалентних катіонів Cr<sup>3+</sup> (таблиця) виявили за результатами подальшого Оже-аналізу механохімічних перетворень контактної зони тертя.

Зразки куль зі сталі ШХ15 діаметром 12,7 мм, твердістю HRC 62–64 випробували в мастильних композиціях у діапазонах навантажень 190–800 Н, швидкостей обертання 100–4000 хв<sup>-1</sup> та температур 25–120 °С на чотирикулькових пристроях тертя типу Falex FB-EP та FB-AW Test Machines.

Мікроструктурні властивості поверхонь тертя вивчали на різних стадіях методами металографії, оптичної та електронної растрової мікроскопії, електронної Оже-спектроскопії та ступінчастого розпорошення поверхневих шарів металу йонами аргону. Для оцінювання елементної щільності зносостійкого третього шару сталі досліджували наступну його характеристику, отримувану за умови сталого діаметру пучка первинних електронів [4; 5; 21]:

$$\text{Характеристика } (t) = (S(t) - S_0) / S_0, \quad (1)$$

де  $S(t)$  – сумарна інтенсивність нормованих на відповідні коефіцієнти відносної чутливості Оже-ліній всіх елементів поверхневого прошарку, розташованого на глибині, що відповідає тривалості  $t$  розпорошення поверхні металу йонами аргону;  $S_0 \cong \text{const}$  є усередненим значенням  $S(t)$  у об'ємі металу.

Окрім стандартних методів випробувань застосували спеціально розроблену методологію трибологічних досліджень мастильних композицій [22], яка забезпечувала режими контролювано-змінюваних нерівноважних умов тертя чотирикулькової пари та прогнозовану мікроструктурну перебудову поверхневих шарів сталі ШХ15.

**Результати досліджень.** Дослідження протизношувальних характеристик мастильних композицій (тривалість випробування 1 год.; швидкість обертання  $1200 \text{ хв}^{-1}$ ; кімнатна температура) виявили суттєву протизадирну ефективність наповнювача МФ (рис. 2, *a*). Він не тільки обумовлює зменшення інтенсивності зношування за низьких навантажень (196 та 392 Н), але й активно сприяє нормалізації процесів тертя за вищих (588 та 784 Н), які вже викликають схоплювання та інтенсивне зношування поверхонь тертя сталі ШХ15 у випадку базової оливи МС20.

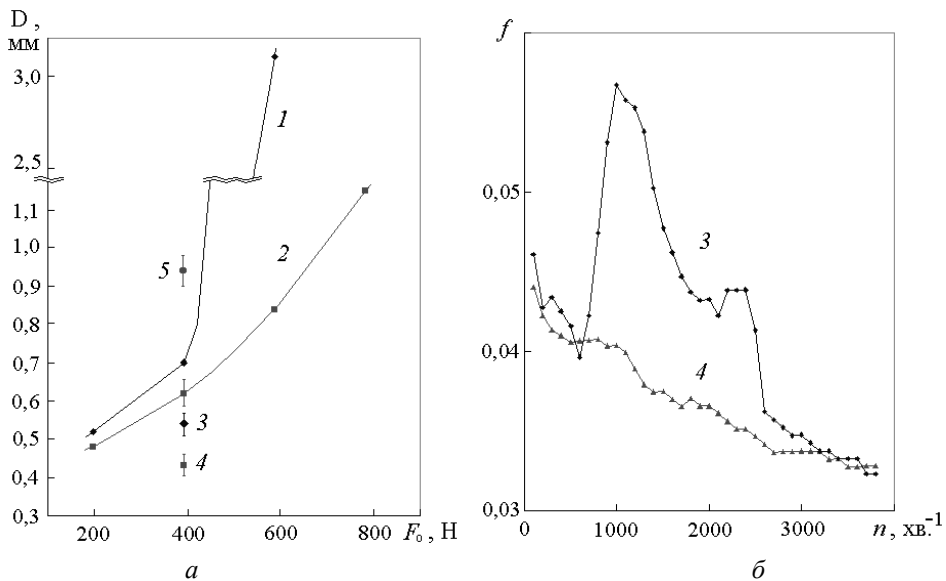


Рис. 2. Залежності середнього діаметру  $D$  сліду зношування стаціонарних куль від осьового навантаження  $F_0$  (*a*), а також коефіцієнту тертя  $f$  від швидкості обертання  $n$  рухомої кулі (*б*) чотирикулькової пари тертя для випадків: базової оливи МС20 (1, 3); МС20 + 0,2 % мас. МФ (2, 4, 5). Температура випробувань – кімнатна (1–4); 120 °С (5). Ступінчасте збільшення  $n$  з середнім прискоренням  $73 \text{ хв}^{-1}/\text{хв}$ . за величини  $F_0 = 392 \text{ Н}$

Зауважимо, що для заданих умов тертя величина навантаження  $F_0 = 390 \text{ Н}$  характеризує критичну межу між нормальним тертям та схоплюванням сталевोї пари у випадку базової оливи МС20 (рис. 2, *a*, крива 1). Тому в наступних дослідженнях для виявлення закономірностей впливу гідросилікату застосували відмінні умови випробувань, підтримуючи вказану критичну для базової оливи величину осьового навантаження.

Для випадку базової оливи МС20 методом періодичної зміни швидкості обертання рухомої кулі чотирикулькової пари виявили ефекти критичного перетворення мікроструктури поверхонь сталі ШХ15 у межах нормальних режимів тертя, досліджені в [22]. Залежності коефіцієнту тертя від швидкості обертання (рис. 2, *б*, крива 3) ілюструють наявність у діапазоні  $500\text{--}600 \text{ хв}^{-1}$  перегинів, пов'язаних зі зміною структурно-фазового стану контактної зони [22]. В околі швидкості  $2600 \text{ хв}^{-1}$  тенденція початкової зміни коефіцієнту тертя поновлюється.

Наповнювач не змінив характерного для МС20 діапазону швидкості обертання, в якому механохімічно активувалось виникнення нового типу мікроструктури поверхонь тертя, але мінімізував амплітуду зростання коефіцієнту тертя (рис. 2, б, крива 4). Це свідчить про синергетичний вплив мікрочастинок наповнювача МФ на характерне критичне перетворення мікроструктури сталі.

Тривалість випробувань за методом змінної швидкості обертання (51 хв) була близькою до попереднього випадку (рис. 2, а). Після досягнення максимальної швидкості обертання величини зношування стаціонарних куль чотирикулькової пари (рис. 2, а, точки 3 та 4) засвідчили значну протизношувальну ефективність мінерального гідросилікату МФ. Ефективна величина об'ємного зношування куль, яка є пропорційною кубу середнього діаметру слідів зношування, зменшувалась за наявності наповнювача МФ у 2 рази:  $(0,54)^3 / (0,43)^3 \approx 2,0$ .

Отже аналіз результатів, наведених на рис. 2, свідчить, що протизадирна, протизношувальна та антифрикційна ефективності гідросилікату проявляються як наслідок після втрати стійкості режиму тертя під впливом базового мастильного середовища та початкової механохімічної активації відповідної мікроструктурної перебудови тертьових поверхневих шарів сталевих пари.

Враховуючи висновки попередніх досліджень [20–23] щодо впливу низькотемпературного розкладу структури мартенситу на структурування за умов тертя поверхневого шару сталі, дослідили вплив гідросилікату за температури термостабілізації пари тертя 120 °С, значення якої перевищує середньостатистичну температуру початку низькотемпературного відпуску сталі на 20–40 град. [20; 28; 29], але мінімально впливає на окиснення оливи МС20, що виробляється на основі високотемпературного нафтового залишкового компоненту селективної очистки, та не досягає характерних температур дегідратації гідросилікату.

За навантаження  $F_0 = 392$  Н зареєстровано різке зростання під впливом температури мастильного матеріалу та, відповідно, пари тертя діаметру слідів зношування куль (рис. 2, а, крива 2 та точка 5):  $(0,94)^3 / (0,62)^3 \approx 3,5$ . Порівняно із зношуванням куль за ступінчастого збільшення швидкості обертання (точка 4) зростання ще більше:  $(0,94)^3 / (0,43)^3 \approx 10,4$ . Ці результати доводять, що вплив об'ємного розігрівання пари тертя, виготовленої із загартованої сталі мартенситного класу, у доволі вузькому інтервалі температур 20–120 °С принципово відрізняється від впливу швидкості обертання (ковзання) [30].

Мікроструктура поверхонь тертя стаціонарних куль чотирикулькової пари для випадку базової оливи МС20 (рис. 3, а), отримана внаслідок збільшення швидкості обертання (рис. 2, б, крива 3), є наслідком послідовного перебігу низької мікропроцесів [22]: початкового припрацювання та виникнення квазіперіодичної мікроструктури поверхонь пари тертя, наступної їх активної перебудови з утворенням мікроструктур стовпчастого типу, відповідного різкого зростання коефіцієнту тертя, подальшого перенесення на поверхню зразка фрагментів мікроструктури поверхні контртіла з утворенням зон нової мікроструктури (рис. 3, а, мікросмуга А) та різкого зменшення коефіцієнту тертя. Відмітимо різницю між останнім перехідним процесом перенесення мікрофрагментів структури та режимом прихоплення мікроділянок спряжених поверхонь. За умов прихоплення сталевих пари тертя, що складається з елементів однієї твердості, відбувається зворотний процес – інтенсивне перенесення (намазування) матеріалу зразка (стаціонарних куль) на поверхню контртіла (рухомої кулі), що супроводжується значним екзотермічним ефектом.

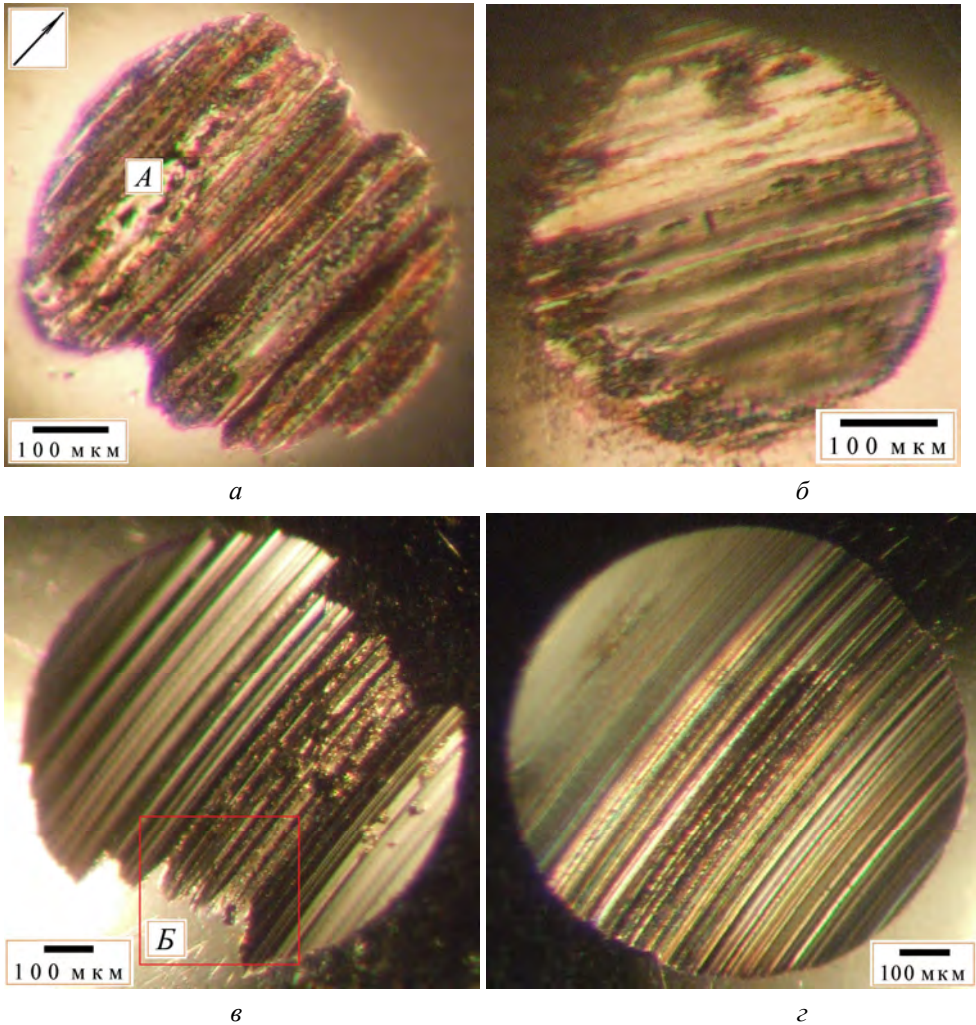


Рис. 3. Мікроструктура поверхонь тертя стаціонарних куль чотирикулькової пари для випадків: базової оливи MC20 (*а*); MC20 + 0,2 % мас. МФ (*б–г*). Стрілкою вказано напрямком обертання рухомої кулі. Навантаження: 392 Н (*а, б, г*); 588 Н (*в*). Швидкість обертання: 100–3800  $\text{хв}^{-1}$  (*а, б*); 1200  $\text{хв}^{-1}$  (*в, г*). Тривалість тертя: 0,85–1 год.

Гідросилікатний наповнювач у мастильній композиції змінює характер мікроструктурної перебудови поверхонь (рис. 3, б). На поверхні тертя спостерігаємо наявність практично аморфної у масштабі оптичних досліджень, зносостійкої та, очевидно, абразивно-стійкої поверхневої плівки. Ця плівка має світлий контраст на тлі темнішої дендритної мікроструктури сліду зношування. Слід відзначити значну площу та однорідність плівки.

Збільшення навантаження зумовлює перебудову мікроструктури поверхонь контактної зони та виникнення неоднорідності рельєфу (рис. 3, в), подібної до попереднього випадку базової оливи MC20 за умови змінної швидкості обертання (рис. 3, а). Вплив гідросилікату перешкоджає схопленню чотирикулькової пари та інтенсивному зростанню зношування (рис. 2, а, криві 1 та 2). На поверхнях топографічних мікрохребтів (рис. 3, в, мікрозона Б) виявляємо абразивно-зносостійку поверхневу структуру (рис. 4, поверхнева мікроструктура В), що на оптичному зображенні (рис. 4, а) має зеленувато-сірий відтінок, а на електронно-

мікроскопічному (рис. 4, б) – темний фазовий контраст порівняно з вихідною поверхнею сталі та іншими тертьовими мікроділянками.

На відміну від впливу швидкості та навантаження підвищення температури експерименту сприяє вигладжуванню рельєфу поверхні тертя (рис. 3, з). Вплив мінерального наповнювача МФ за підвищеної інтенсивності зношування сталевих куль (рис. 2, а, точка 5) створює значний полірувальний ефект. Звідси можна припустити, що неоднорідність зношування поверхонь тертя за вищих навантажень (рис. 3, в) визначена конфігурацією теплових потоків контактної зони та неоднорідністю локальних температур у межах цих поверхонь.

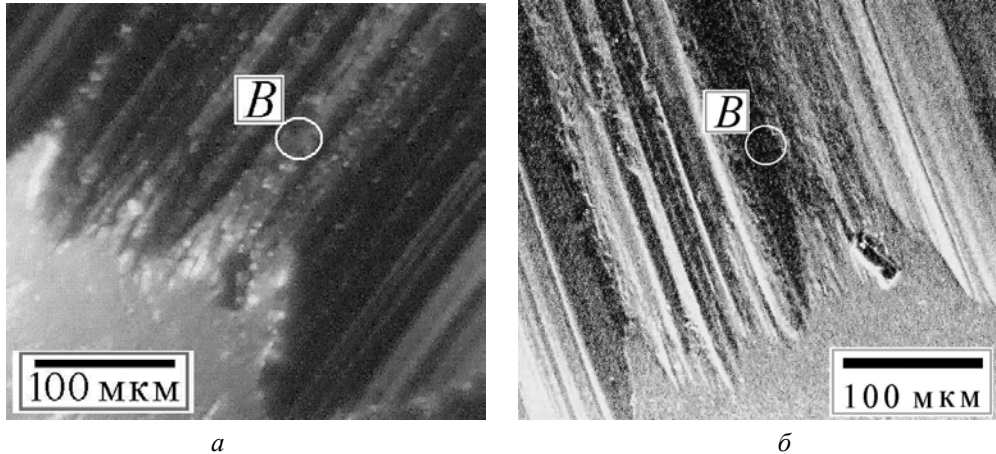


Рис. 4. Мікроструктура вхідної зони сліду зношування (рис. 3, в, мікрозона *B*) стаціонарної кулі чотирикульової пари. Зображення: оптичне (*a*); у вторинних електронах SEI (*б*). Навантаження 588 Н; швидкість обертання 1200 хв<sup>-1</sup>. Мазильна композиція: МС20 + 0,2 % мас. МФ

З метою мінімізації впливу ефекту локальних температур на отримувані результати хімічний склад та тонкоплівкову будову абразивно-зносостійкої плівки, виявленої за вищих навантажень на поверхні топографічних мікрорехтів, дослідили методом Оже-спектроскопії в околі вхідної зони сліду зношування (рис. 3, в, мікрозона *B*). Після йонного розпорощення у вакуумній камері спектрометра впродовж 150 хв. товщина проаналізованого поверхневого шару характерної мікроділянки поверхні тертя сталевого зразка (рис. 4, поверхнева мікроструктура *B*) сягала близько 450 нм. Виявлено, що цей шар складається з декількох характерних прошарків (рис. 5): *0-I* – поверхневого, гіпотетично «захисного», максимально ущільненого та збагаченого елементами С, О, Fe, Si, Al, Mg (товщиною близько 40 нм); *I-II* – приповерхневого абразивно-стійкого, ущільненого та збагаченого на Fe, O, S, Si, Al, Zn та Cr, з практично відсутнім магнієм (таблиця) та мінімальною концентрацією вуглецю (90 нм); *II-III* – перехідного від приповерхневого ущільненого до підповерхневого з розрідженою (за сумарним вмістом усіх елементів на одиницю площі поверхні в порівнянні з об'ємом сталі ШХ15) структурою, з негативним до об'єму градієнтом концентрацій Si, Al, Zn, Cr, O та позитивним градієнтом Fe, C, Ti та Mg, зі значною та практично незмінною в межах прошарку концентрацією сірки (230 нм); *III-450* – підповерхневого зносостійкого, з розрідженою структурою, із зростанням концентрацій заліза та вуглецю та зменшенням концентрацій S, O, Mg (від 90 нм і більше в напрямку об'єму сталі). На профілях (рис. 5, *a*) не відображено наявності у поверхневих прошарках *0-I* та

*I-II* інших зареєстрованих мікродомішок, таких як Ca, K, Na та P, максимальні концентрації яких не перевищували величин 0,3 ат. %.

В межах перехідного прошарку *II-III* слід відзначити додаткові границі *IIA* та *IIIA*. На першій з них елементна щільність прошарку згідно з рівнянням (1) дорівнює об'ємній щільності сталі ШХ15 (рис. 5, б); від цієї границі в напрямку об'єму сталі стабілізується максимальна в межах прошарку концентрація вуглецю та починають різко зростати концентрації магнію та титану. Друга додаткова границя *IIIA* є крайньою межею, до якої вдається зареєструвати в поверхневому шарі наявність таких елементів наповнювача МФ як Si, Al та Zn. З іншого боку, за елементним складом та іншими дослідженими характеристиками (рис. 5 та б) границі *IIA* та *IIIA* близькі до відповідних границь *II* та *III*, тому «істинно» перехідним поверхневим прошарком є прошарок *IIA-III* товщиною близько 70 нм, що має згідно з рівнянням (1) розріджену відносно сталі ШХ15 структуру.

Профілі концентрацій елементів (рис. 5, а) свідчать про механохімічну взаємодію мікрочастинок наповнювача МФ та сталеві поверхні, що відбувається з перерозподіленням одних елементів, накопиченням інших та утворенням наноструктурної суміші сполук переважно оксидного типу (прошарки *0-I* та *I-II*), в якій максимальною є концентрація сполук заліза. Щільність поверхневого шару (рис. 5, б) суттєво змінюється за його товщиною в залежності від елементного складу. Максимальне ущільнення спостерігаємо безпосередньо на поверхні в прошарку з надлишком вуглецю. В межах цього ж прошарку виявили поверхневу сегрегацію магнію. Наступний приповерхневий прошарок сталі *I-II* також ущільнений, відповідає за елементним складом силікатам групи тривалентних катіонів мінерального наповнювача МФ (табл.) та специфічно характеризується відсутністю групи двовалентних катіонів (магнію). Наявність у цьому ж прошарку катіонів цинку (окрім сірки та фосфору) свідчить про певний тип селективної взаємодії молекул модифікатора (діалкілтітіофосфату цинку) з кристалічними структурами гідросилікату та сталеві поверхні тертя.

Характеристика щільності (рис. 5, б) ілюструє наявність між ущільненим приповерхневим прошарком та об'ємом сталі товстого перехідного, а також «глибинного» підповерхневого прошарку з розрідженою до 30 % структурою та збільшеними концентраціями вуглецю, титану та магнію. Досліджений поверхневий шар, загалом, не досягає об'єму сталі (рис. 5), про що свідчать відносно низькі значення концентрації заліза, що є характерними для сполук типу FeX (рис. 5, а), та негативне значення характеристики щільності за рівнянням (1) після 150 хв. розпорошення поверхні зразка в камері спектрометра.

**Обговорення результатів.** Отже, Оже-аналіз (рис. 5) профілів елементного складу та характеристик абразивно-зносостійкої поверхневої структури топографічних мікрорихтів (рис. 4, поверхнева мікроструктура *B*) висвітлює її складну тонкоплівкову будову з зовнішніми ущільненими та внутрішніми розрідженими прошарками, створену внаслідок синергетичного впливу як гідросилікату магнію та заліза (крокидоліт-азбесту), так й діалкілтітіофосфату цинку (модифікатора) на механохімічні процеси мікроструктурної перебудови поверхневих шарів сталі.

Під час дослідження було виявлено особливий характер перерозподілення катіонів магнію в прошарках абразивно-зносостійкої поверхневої структури. Його концентрація змінювалась пропорційно концентрації вуглецю, а в розріджених прошарках *IIA-450* (рис. 5) зростала також водночас із зростанням концентрацій заліза та титану. Накопичення у вказаних прошарках атомів титану, який за своєю концентрацією є



лише незначною легівною мікродомішкою сталі ШХ15, але активно утворює карбідні фази з широкою областю гомогенності (від карбідів типу  $TiC$  до  $Ti_2C$ ), свідчить про карбідну природу субструктур дослідженого підповерхневого прошарку.

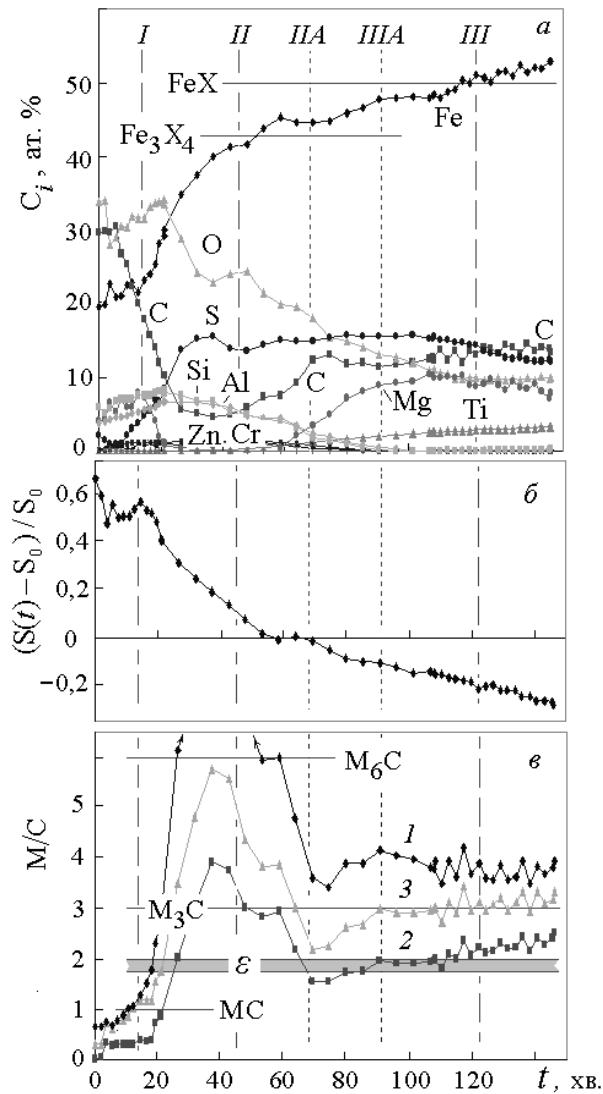


Рис. 5. Профілі концентрації  $C_i$  елементів (а), характеристики щільності прошарків (б) та співвідношення  $M/C$  концентрацій метал/вуглець (в) у абразивно-зносоустійкій поверхневій структурі (рис. 4, поверхнева мікроструктура В) поверхні тертя стаціонарної сталевій кулі чотирикулькової пари.  $M/C$  розраховано для випадку: 1 – всіх атомів Fe; 2 – карбідних атомів Fe; 3 – «чисто карбідної» суми всіх елементів. I, II, IIA, IIIA, III – границі між прошарками різних типів. Мазильна композиція: MC20 + 0,2 % мас. МФ

Під час дослідження було виявлено особливий характер перерозподілення катіонів магнію в прошарках абразивно-зносоустійкої поверхневої структури. Його концентрація змінювалась пропорційно концентрації вуглецю, а в розріджених прошарках IIA-450 (рис. 5) зростала також водночас із зростанням концентрацій заліза та титану. Накопичення у вказаних прошарках атомів титану, який за своєю концентрацією є лише незначною легівною мікродомішкою сталі ШХ15, але

активно утворює карбідні фази з широкою областю гомогенності (від карбідів типу TiC до Ti<sub>2</sub>C), свідчить про карбідну природу субструктур дослідженого підповерхневого прошарку.

Вказана особливість магнію, враховуючи, що цей елемент практично не взаємодіє з залізом, доводить, на нашу думку, його специфічну карбідостабілізуючу роль у поверхневому шарі сталі. Відомо, зокрема, що магній відносно легко в реакціях з вуглеводнями утворює зв'язки безпосередньо з вуглецем Mg-C (магнійорганічні сполуки), у певних випадках здатен реагувати з утворенням нестійких карбідів, серед яких найвідомішим є MgC<sub>2</sub>, але зареєстровано також карбіди типу Mg<sub>3</sub>C та MgC<sub>3</sub>. Відзначимо в зв'язку з цим також принципову здатність і алюмінію (елементу наповнювача МФ) утворювати карбід типу Al<sub>3</sub>C.

Відштовхуючись від зробленого аналізу та підкреслюючи важливість субструктур цементиту та ε-карбіду в механохімічній перебудові мікроструктури поверхні тертя загартованої сталі мартенситного класу [20–23], проаналізуємо наведені на рис. 5 профілі характеристик та елементного складу дослідженої абразивно-зносоустійкої поверхневої структури в залежності від сумарної концентрації в ній карбідотвірних елементів, здатних утворювати карбідні сполуки типу M<sub>3</sub>C та M<sub>2</sub>C. Визначимо (рис. 6):

$$C_{\Sigma} = C_{\text{Fe}} + C_{\text{Cr}} + C_{\text{Ti}} + C_{\text{Al}} + C_{\text{Mg}} \quad (2)$$

Аналіз кореляційних залежностей виявляє лінійні зв'язки (рис. 6, прямі 1 та 2) між характеристикою щільності прошарків та концентраціями кисню і карбідотвірних елементів C<sub>Σ</sub> у них. На границі II спостерігаємо стрибкоподібну втрату щільності структури (рис. 6, а), що свідчить про наявність у цій зоні міжфазної границі між приповерхневим та перехідним прошарками. Ймовірно, що на підповерхневій карбідній структурі зміцнені оксидні прошарки 0–II утримуються адгезійними силами і подібні адгезійному субстрату на поверхні [31].

Характерне для границі II співвідношення між концентрацією C<sub>Σ</sub> карбідотвірних металів та сумарною концентрацією X всіх інших елементів (C, O, S, P, Si, Zn, Ca, K, Na) відповідає стехіометрії сполук типу MX (зокрема, MO та MS), що мають найсприятливішу планарну структуру для ізоморфної заміни в ній елементів з суттєво різними властивостями. Між границями II та III концентрація атомів заліза швидко збільшується в діапазоні значень, характерних для стехіометрії оксидних сполук заліза Fe<sub>3</sub>X<sub>4</sub> та FeX (рис. 5, а).

Характер зворотної лінійної кореляції між концентраціями карбідотвірних металів C<sub>Σ</sub> та кисню C<sub>O</sub> (рис. 6, в, пряма 2) свідчить про ізоморфне заміщення цих металів атомами кисню в межах прошарків I–450 та про зв'язок останніх зі структурами карбідів сталі. Подібні закономірності спостерігали також для випадків додавання в мастильні композиції двооксиду титану та координаційних сполук молібдену [21; 23].

Останній висновок наочно проілюструємо наступним рівнянням, розраховуючи атомні концентрації у відносних одиницях:

$$C_{\Sigma(t)} = C_{O(t)} \approx 0,72 \pm 0,002. \quad (3)$$

Сума відносних концентрацій карбідотвірних металів та кисню (рівняння (3)), що коливається в межах 70–74 ат. % у дослідженому поверхневому шарі I–450, є характерною для заміщеної структури легованого цементиту (M<sub>1-x</sub>O)<sub>3</sub>(C<sub>1-y</sub>X<sub>y</sub>). Отже, утворення прошарку 0–II як окремого адгезійного шару на початку може відбуватися в межах карбідної пластини на поверхні сталі. З огляду на зроблені висновки констатуємо (рис. 6), що в ущільненому приповерхневому прошарку I–II вуг-

лець материнської карбідної пластини (протоструктури) заміщується атомами модифікованого мінерального наповнювача МФ (прошарок  $\theta$ -I), переважно Si, Zn та S. В розрідженому підповерхневому прошарку II–III спостерігаємо переважне заміщення вуглецю сіркою (рис. 6, б), джерелом якої став модифікатор мікрочастинок наповнювача. Тривала механічна деформація в контактній зоні утворює надалі конгломерат різних нанодисперсних структурних фаз у приповерхневому шарі та субмікроевтектики в підповерхневому [32] – абразивно-зносостійку поверхневу структуру сталі.

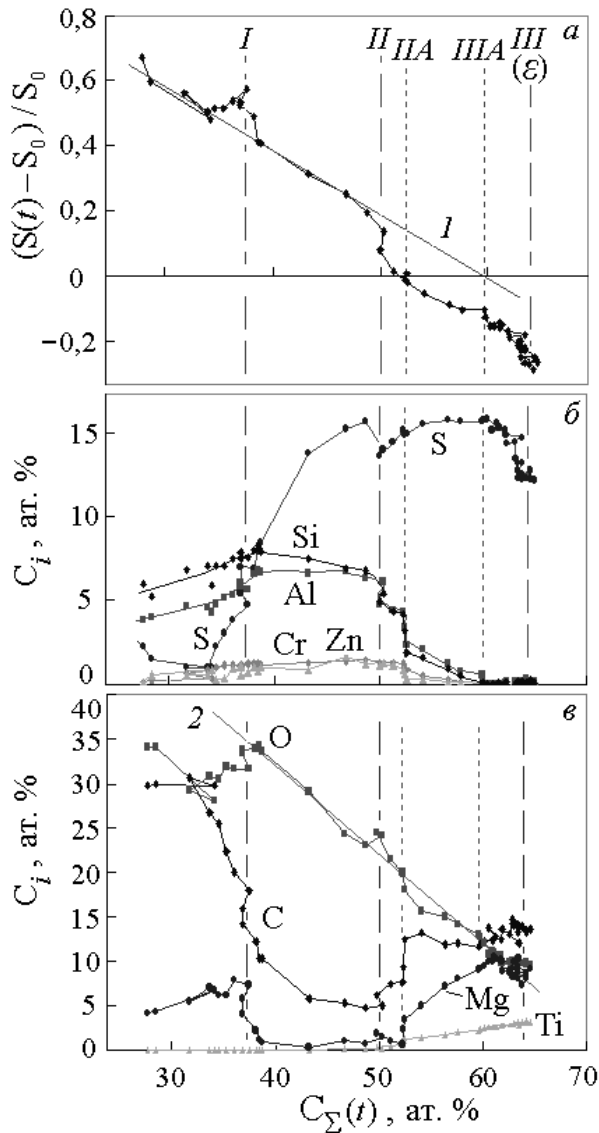


Рис. 6. Фазова діаграма поверхні тертя – кореляційні залежності, отримані за точками рис. 5, між характеристикою щільності прошарків (а), концентраціями  $C_i$  елементів (б та в) та сумарною концентрацією  $C_\Sigma$  карбідотвірних елементів (за рівнянням (2)) у абразивно-зносостійкій поверхневій структурі (рис. 4, поверхнева мікроструктура В). 1 та 2 – екстраполяційні прямі; I, II, IIIA, IIIA, III – границі між прошарками згідно з рис. 5.

Відомо, що сірка сприяє утворенню багатокомпонентних евтектик. Наприклад, у роботі [33] в сталях спостерігали утворення потрійних евтектик типу «ферит-цементит-сульфід». Тому атоми сірки, впливаючи на карбідні пластини, здатні активізувати механохімічні перетворення поверхневого шару. Цим також можна пояснити відомий ефект позитивного синергетичного впливу сірки та мінеральних додатків типу серпентинітів на процеси тертя.

Враховуючи багатокомпонентність поверхневого шару, доведемо важливість карбідного перетворення типу «ε-карбід→цементит» під час механохімічного утворення дослідженої абразивно-зносостійкої поверхневої структури. Для цього проаналізуємо співвідношення між концентраціями карбідотвірних атомів та вуглецю (рис. 5, в). Величина відношення безпосередньо концентрацій заліза та вуглецю (крива 1), загалом, істотно перевищує значення 3, характерне для структури цементиту. Зважаючи на можливість утворення в досліджуваних прошарках сполук типу FeS, ZnS, SiO<sub>2</sub> та за даними роботи [9] Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, визначимо концентрацію карбідного заліза ΔC<sub>Fe</sub> (рис. 5, в, крива 2) як:

$$\Delta C_{Fe} = C_{Fe} - (C_S - C_{Zn}) - \frac{3}{4}(C_O - 2C_{Si}) \quad (4)$$

Тоді доля «чисто карбідних» елементів у сумі C<sub>Σ</sub> (2) буде складати величину C<sub>ΔΣ</sub> (рис. 5, в, крива 3):

$$C_{\Delta\Sigma} = \Delta C_{Fe} + C_{Cr} + C_{Ti} + C_{Al} + C_{Mg} \quad (5)$$

Аналіз рис. 5, в засвідчує, що співвідношення концентрацій карбідного заліза та вуглецю (крива 2) в межах розріджених прошарків *IIA-450* відповідає структурі ε-карбіду заліза. Від границі *III*, на якій сумарна концентрація C<sub>Σ</sub> (2) сягає характерних значень концентрації атомів металу в ε-карбіді (рис. 6), співвідношення карбідного заліза ΔC<sub>Fe</sub> та вуглецю починає «повільно» зростати в напрямку об'єму сталі до значення 3, характерного для карбіду Fe<sub>3</sub>C (крива 2).

Співвідношення всіх «карбідних металів» C<sub>ΔΣ</sub> (5) та вуглецю (рис. 5, в, крива 3) вже в межах підповерхневого прошарку *IIIA-450* доволі чітко відповідає стехіометрії M<sub>3</sub>C. Це співвідношення зменшується в напрямку поверхні і на межі *IIA*, на якій елементна щільність матеріалу дорівнює щільності об'єму сталі (рис. 5, б), відповідає стехіометрії карбіду M<sub>2</sub>C. Звідси робимо важливий (хоча значною мірою гіпотетичний) висновок щодо механізму виникнення досліджуваних поверхневих структур. Атоми мікродомішок добудовують структуру метастабільної пластини ε-карбіду заліза до утворення значно стабільнішої структури цементиту. Перетворення «ε-карбід→цементит» відбувається із «захопленням» легівних карбідотвірних елементів поверхнею ε-карбіду.

Збільшення співвідношення «карбідних металів» C<sub>ΔΣ</sub> (5) та вуглецю з 2 до 3 між границями *IIA-III* відбувається за рахунок дифузії магнію. Це ефект, який, очевидно (рис. 6, а та в), стабілізує розріджену структуру підповерхневого прошарку, обумовлює можливість його хімічно та структурно-активного тривалого функціонування в контактній зоні та утворення досліджуваної комплексної структури з адгезійним шаром *0-II* включно. Умови виникнення та стабілізації подібної абразивно-зносостійкої поверхневої структури обумовлюються перебігом взаємодії короткоживучих наноструктурно та фазово неоднорідних мікробудовних контактної зони, що здатні як до самоорганізації, так й до втрати синергетичності взаємодії під впливом зовнішньо «незначних» чинників [3].

Отже, аналіз отриманих результатів Оже-спектрального дослідження підтверджує можливість зародження та закріплення на поверхні тертя сталі карбідної протоструктури, яка стає матрицею для наступного утворення в її поверхневих прошарках під впливом йонного обміну, дифузійних та механохімічних процесів у контактній зоні абразивно-зносостійкої структури. Неодмінною складовою цих перетворень стають компоненти мастильного середовища та перенесені фрагменти мікроструктури спряженої в контактній зоні поверхні. Вважаємо, що на відміну від умов поліморфного перетворення включень залишкового аустеніту сталі вказана карбідна протоструктура виникає в контактних зонах стискування із зсувом [1] внаслідок динамічного розкладу структури мартенситу в контактній зоні та виділення на сталевій поверхні плівок  $\epsilon$ -карбіду.

Збільшення температури експерименту до 120 °С нівелює, як і у випадках [20; 23], вплив останнього процесу, що обумовлює зміну властивостей перехідного прошарку *IIA–III* і, як наслідок, зникнення прошарку *I–II*, зниження протизношувальної ефективності гідросилікатного наповнювача (рис. 2, *a*, точка 5) та виникнення мікроабразивного ефекту полірування поверхні тертя його мікрочастинками (рис. 3, *z*) – ефект, який потребує подальшого дослідження.

На сьогодні вже проведено ретельні комплексні дослідження «трибоструктур», утворених під впливом гідросилікатів магнію (серпентинітів), які засвідчили їх нанокристалічну будову, субмікронну (до 1 мкм) товщину, підвищену порівняно зі сталлю мікротвердість, їх оксидну природу та відмінність складу від початкового мінералу (наприклад, [7–9]), але механізм їх виникнення залишається все ще нерозкритим. Загалом, «трибоструктура», яку авторам [9] вдалося відокремити від поверхні сталі та дослідити сучасними методами, вважається пористим нанозереним поверхневим шаром на основі оксидів заліза та їх структурної суміші з силіцидом заліза та оксидами інших елементів мінерального гідроксисилікату магнію, з адгезійно закріпленими в окремих порах абразивними нанозернами оксидів кремнію та алюмінію. На рівні констатації факту зареєстровано дифракційні рефлекси, віднесені до наночастинок карбіду  $\text{Fe}_3\text{C}$  [9]. Водночас, у присвячених гідросилікатним наповнювачам роботах не враховується роль карбідних перетворень сталі, а також не відзначається виявлена в нашому дослідженні особлива роль магнію. Співставлення результатів доводить, що досліджена авторами [9] «трибоструктура» співвідноситься з виявленим вище ущільненим адгезійним шаром (приповерхневим прошарком *0–II* на рис. 5 та 6).

Детальні дослідження абразивно-зносостійкої поверхневої структури, створеної в умовах тертя під впливом оксидного наповнювача  $\text{TiO}_2$ , були проведені в [21]. Виявлено, що ця структура зароджується на вершинах мікросмуг ковзання внаслідок відновлення титану з оксиду та утворення наноструктурної суміші карбіду титану  $\text{TiC}_x$ ,  $\epsilon$ -карбіду заліза та оксиду  $\text{FeO}$ . Вона мала також підвищену щільність відносно об'єму сталі ШХ15 (характеристика елементної щільності за рівнянням (1) сягала значень 0,4–0,5).

Подібні механохімічні перетворення поверхневої мікро- та наноструктури сталі в умовах тертя відбуваються також під впливом оливо-розчинних координаційних сполук молібдену [23], що засвідчує необов'язковість «високо енергощільного» стану ([17]), характерного для мінеральних речовин, для перебігу вищевказаних процесів. Автори [31] виявили, що діалкілдитіофосфат цинку – теж координаційно-комплексна органічна сполука цинку – сприяє утворенню кристало-аморфних неорганічних плівок, міцно адгезійно зв'язаних з поверхнею тертя сталі та оптично подібних за зовнішніми ознаками до структури, відображеної на

рис. 3, б. Нарешті, дослідження елементної щільності різноманітних сталевих поверхонь тертя виявляють, що подібні ж поверхневі структури спостерігаються, наприклад, для комплексних кальційових мастил [5], типовим представником яких є, зокрема, широковідоме мастило Уніол-2М/2.

Зроблений аналіз певною мірою доводить, що «вторинні трибоструктури» [17], створювані внаслідок впливу «високо енергощільних мінеральних речовин», зокрема гідросилікатів магнію, є різновидом вже давно відомих «вторинних структур» механохімічного походження [1], що окрім підповерхневого прошарку дифузійного типу утримують на поверхні силами адгезії доволі товстий нанорозмірний прошарок  $\theta$ -II (рис. 5 та 6) переважно оксидного типу, який вміщує катіони привнесених з мастильного середовища металів: Ca [4; 5; 24], Zn [25], Mo [26], Ti [21], La [27] тощо. В низці робіт (наприклад, [25; 26]) цей адгезійний шар запропоновано називати шаром «продуктів деструкції» контактної зони тертя. В англомовній літературі він отримав назву «змішаного шару» («mixed layer») [34], причому, вперше для випадку діалкілдітіофосфату цинку.

У випадку серпентинітів проблемною є відзначена практикою їх застосування «довготривала кінетика» виникнення «трибоструктури», супроводжувана мікроабразивним руйнуванням поверхонь тертя. Однак, ця проблема наявна для більшості дрібнодисперсних твердих наповнювачів, зокрема, оксидів перехідних металів [21]. Результати виконаних досліджень доводять, що перехід від мікроабразивної до протизношувальної дії дрібнодисперсного наповнювача для випадку сталей мартенситного класу слід пов'язувати із його здатністю впливати на характер карбідних перетворень під час розкладу мартенситної фази з утворенням та стабілізацією «розріджених» перехідних поверхневих прошарків типу ІІА-ІІІ (рис. 5 та 6).

**Висновки.** Експериментально доведено, що під впливом мікрочастинок природного гідросилікату як за стаціонарних, так й за динамічних режимів тертя на сталевих поверхнях у контактній зоні можуть виникати абразивно-зносостійкі поверхневі структури. Цей ефект спостерігали в достатньо широкому діапазоні навантажень та швидкостей обертання (ковзання), але він переставав проявлятися вже за незначного підвищення (до 120 °С) температури експерименту. Натомість, відбувалося інтенсивне зношування пар тертя з полірувальним ефектом.

Оже-спектральні дослідження вказаної абразивно-зносостійкої поверхневої структури виявили її комплексну шарувату будову оксидно-карбідного типу. Структура утворювалась приповерхневим ущільненим наноструктурним прошарком оксидного типу, адгезійно зв'язаним з елементно розрідженим (у порівнянні з об'ємом сталі) підповерхневим прошарком. Доведено, що властивості останнього обумовлюються карбідним перетворенням « $\epsilon$ -карбід  $\rightarrow$  цементит», яке супроводжує механохімічний розклад мартенситної структури поверхневого шару. Взаємозв'язок між вищевказаними процесами пояснює причину вузького низькотемпературного діапазону протизношувальної ефективності гідросилікату для пар тертя, виготовлених зі сталей мартенситного класу.

Виявлено особливу роль магнію (серед інших елементів гідросилікатного наповнювача), що полягає в проникненні його атомів у карбідну структуру елементно розрідженого підповерхневого прошарку сталі та її стабілізації в нерівноважному перехідному стані типу « $\epsilon$ -карбід заліза – легований цементит», що обумовлює можливість подальшого виникнення під впливом мікрочастинок гідросилікату комплексної абразивно-зносостійкої поверхневої структури.

За результатами аналізу джерел літератури відзначено актуальність термінологічного визначення природи досліджених третьових мікроструктур сталі.

## Список літератури

1. *Костецкий Б.И.* Поверхностная прочность материалов при трении / Б.И. Костецкий, И.Г. Носовский, А.К. Караулов, Л.И. Бершадский, Н.Б. Костецкая, В.А. Ляшко, М.Ф. Сагац / Под общ. ред. Б.И. Костецкого – Киев: Техніка, 1976. – 292 с.
2. *Кіндрачук М.В.* Трибологія. / М.В. Кіндрачук, В.Ф. Лабунець, М.І. Пашечко, Є.В. Корбут – Київ: НАУ-друк, 2009. – 392 с.
3. *Сугаков В.Й.* Основы синергетики. – Київ: Вид-во «Обереги», 2001. – 288 с.
4. *Ishchuk Yu.L.* Lubricating properties of high performance greases for various applications: Ratings of efficiency / Yu.L. Ishchuk, O.A. Mishchuk, O.O. Makedonsky, A.V. Shaposhnyk, A.V. Bogaichuk //ELGI Eurogrease. – 2010. – No. 3. – P. 18-27.
5. *Іщук Ю.Л.* Змашувальна дія мастил з погляду на структуру поверхневих шарів металу / Ю.Л. Іщук, О.О. Міщук, А.В. Богайчук, О.О. Македонський, О.В. Шапошник // Проблеми тертя та зношування: наук.-техн. зб. – Київ: НАУ-друк, 2010. – Вип. 53. – С. 251–268.
6. *Тупотилов Н.Н.* Мелкодисперсные минералы как противоизносные добавки к маслам / Н.Н. Тупотилов, В.В. Остриков, А.Ю. Корнев // Химия и технология топлив и масел. – 2008. - № 1. – С. 23-25.
7. *Yu Y.* Surface restoration induced by lubricant additive of natural minerals / Y. Yu, J.L. Gu, F.Y. Kang, et al. // Applied surface science. – 2007. – V. 253. – P. 7549–7553.
8. *Yu H.L.* Tribological behaviors of surface-coated serpentine ultrafine powders as lubricant additive / H.L. Yu, Y. Xu, P.J. Shi et al. // Tribology International. – 2010. – V. 43. – P. 667–675.
9. *Yu H.* Microstructure, mechanical properties and tribological behaviour of tribofilm generated from natural serpentine mineral powder as lubricant additive / Helong Yu, Yi Xu, Peijing Shi et.al. // Wear. – 2013. – V. 297, No. 1-2. – P. 802-810.
10. *Петров В.М.* Восстанавливающие антифрикционные препараты / В.М. Петров, А.Ю. Шабанов, Ю.В. Гончаренко – Москва: Русэкотранс, 2003. – 40 с.
11. *Дрогомирецький Я.М.* Підвищення зносостійкості поверхонь тертя бурового обладнання, що працюють в гуматних розчинах / Я.М. Дрогомирецький, С.О. Овечкий, Я.М. Фем'як, Я.Я. Якимечко // Проблеми трибології. – 2008. – № 3. – С. 48-57.
12. *Цаплій М.П.* Поверхнева активність дрібнодисперсних гетерогенних наповнювачів оксидного типу в парах тертя / М.П. Цаплій, В.В. Юдіна, А.П. Павловський, О.О. Міщук // Нафтогазова галузь України. – 2013. – № 3.
13. *Люты М.* Методология создания смазочных материалов с наномодификаторами / М. Люты, Г.А. Костюкович, А.А. Скаскевич, В.А. Струк, О.В. Холодилов // Трение и износ. – 2002. – Т. 23, № 4. – С. 411-424.
14. *Ward W. C.* Properties of tribochemical films from various additives in grease generated under load / W. C. Ward, M. Najman //NLGI Spokesman. – 2006. – V. 70, No. 7. – P. 20-26.
15. *Ковтун Г.О.* Протизношувальні властивості комплексів металів: зв'язок будови з ефективною / Г.О. Ковтун, В.В. Суховєєв // Укр. хим. журн. – 2000. – Т. 66, № 9-10. – С. 22-27.
16. *Юдіна В.В.* Розроблення технологій отримання цинк-барій-вмісного дитіофосфату та моторної оливи до високофорсованих дизелів / Автореф. дис. ... канд. тех. наук. – Київ, 2012. – 20 с.
17. *Зуев В.В.* Свойство высокоэнергоплотных минеральных веществ изменяют параметры триботехнических систем: Научное открытие № 323 (Приоритет від 16.11.1995) / В.В. Зуев, С.Ю. Лазарев, Ю.Г. Лавров, Г.А. Денисов, Т.Л. Маринич, В.Н. Половинкин, А.П. Соловьев, А.Н. Холин. – Москва: РАЕН, 2007.
18. *Волобуев Н.К.* Влияние ультрадисперсных порошков металлов на свойства смазочных материалов / Н.К. Волобуев, В.Д. Данилов, А.А. Кузнецов // Трение и износ. – 1994. – Т. 15, № 5. – С. 871-876.
19. *Половинкин В.Н.* Антифрикционная противоизносная добавка в смазочные материалы минерального происхождения (геомодификатор трения) / В.Н. Половинкин, В.Б. Лянной, Ю.Г. Лавров // Трение, износ, смазка. – 1999. – Т. 1, №1. – С. 127- 140.

20. Міщук О.О. Вплив процесів розкладу структури мартенситу на формування поверхонь пари тертя в мастильному середовищі / О.О. Міщук, А.В. Богайчук // Проблеми тертя та зношування: Наук.-техн. зб. – Київ: НАУ-друк, 2010. – Вип. 54. – С. 121-134.
21. Міщук О.О. Особливості механохімічних перетворень сталевих поверхонь тертя під впливом мастила з дрібнодисперсним діоксидом титану / О.О. Міщук, А.П. Павловський // Проблеми тертя та зношування: наук.-техн. зб. – Київ: НАУ-НАУ, 2011. – Вип. 55. – С. 118-135.
22. Міщук О. Особливості структури сталевих поверхонь тертя в умовах нерівноважного механохімічного активування / О.О. Міщук, М.П. Цаплій // Проблеми тертя та зношування: Наук.-техн. зб. – Київ: НАУ-друк, 2011. – Вип. 56. – С. 151-165.
23. Міщук О.О. Механохімічні перетворення сталевих поверхонь тертя під впливом вільних від сірки поверхнево-активних комплексів молібдену / О.О. Міщук, В.І. Дзюба, Л.І. Коваль, О.В. Телемко, В.І. Пехньо // Проблеми тертя та зношування: Наук.-техн. зб. – Київ: НАУ-друк, 2012. – Вип. 57. – С. 256-272.
24. Kobylyansky E. The overbased lubricating grease: Regularities and peculiarities of properties / Kobylyansky E., Mishchuk O., Ishchuk Yu. // Chemistry and chemical technology. – 2011. – V. 5, No. 2. – P. 231-239.
25. Vipper A.B. New data on the mechanism of antiwear action of zinc dithiophosphates in lubricating oils / A.B. Vipper, A.K. Karaulov, O.A. Mischuk // Lubrication Science. – 1994. – V. 7, No. 1. – P. 93-100.
26. Винпер А.Б. Антифрикционное действие присадок к смазочным маслам / А.Б. Винпер, А.К. Караулов, О.А. Мищук, М.Ю. Лукинук // Катализ и нефтехимия. – 1995. – № 1. – С. 16-21.
27. Song J. Tribological performance and tribochemical mechanism of lanthanum dialkyldithiophosphate / J. Song, W. Yunlong, Ch. Xiyun, Ch. Boshui // J. Rare earths. – 2005. – V. 23, No. 1. – P. 20-23.
28. Сидорин И.И. Основы материаловедения / И.И. Сидорин, Г.Ф. Косолапов, В.И. Макарова и др. / Под ред. И.И. Сидорина. – Москва: Машиностроение, 1976. – 436.
29. Блантер М.Е. Теория термической обработки. – Москва: Металлургия, 1984. – 328 с.
30. Канарчук В.Е. Влияние скоростных режимов на изнашиваемость чугунов / В.Е. Канарчук, В.Е. Лычик // Проблемы трения и изнашивания: Науч.-техн. сб. – Киев: Техника, 1981. – Вып. 19. – С. 82-86.
31. Мартин Ж.М. Образование аморфизированных слоев при изнашивании металла в присутствии масла с присадкой / Ж.М. Мартин, Ж.Л. Мансот, И. Барбезье / Трение, износ и смазочные материалы: Тр. Межд. науч. конф. – 1985. – Т. 2. – С. 23-30.
32. Кіндрачук М.В. Структуроутворення та формування триботехнічних властивостей евтектичних покриттів / М.В. Кіндрачук, Ю.А. Куницький, О.І. Дудка, Ю.Г. Сухенко, В.М. Коржик. – Київ: Вища школа, 1997. – 120 с.
33. Малиночка Я.И. Тройная эвтектика в Fe-C-S сплавах / Я.И. Малиночка, С.А. Здровец, Л.Н. Багнюк / У кн.: Закономерности формирования структуры сплавов эвтектического типа: 2 Всес. науч. конф. / Под ред. Ю.Н. Тарана. – Днепропетровск, 1982. – С. 104-106.
34. Cao L.L. Chemical structure characterization of the boundary lubrication film using x-ray photoelectron spectroscopy and scanning Auger microprobe techniques / L.L. Cao, Y.M. Sun, L.Q. Zheng // Wear. – 1990. – V. 140, No. 2. – P. 345-357.



---

*O. A. MISHCHUK, V. V. YUDINA, M. P. TSAPLIY*

### **PROBLEMS OF TRIBOCHEMICAL ACTIVITY OF MICRO-DISPERSIVE HYDROSILICATE AT CONTACT ZONE OF A STEEL FRICTION PAIR**

At various load, velocity and temperature conditions of friction process, creative mechanisms and properties of abrasive-wear-reductive surface structure of steel friction surfaces formed at influence of the ultra-fine mineral hydrosilicate are investigated. SEM, AES, optical and tribology tests were performed to study the morphology, element composition and thin-layer structure of tribochemical films on tops of friction surface ranges. It is found the tribofilm is thin layer complex of a high-density pre-surface oxide layer and an under-surface carbide-like layer with density, which is less than that of friction pair steel. The peculiar role of magnesium, which is element to act to the carbide transformation of steel low-density under-surface layers, is revealed. The dynamic of “iron  $\epsilon$ -carbide to cementite” transformation is influence on properties of the steel under-surface layer and far whole tribofilm. That is why the critical influence of lubricant temperature in the close range of “RT–120 °C” on tribological efficiency of the hydrosilicate is observed too.

**Keywords:** friction, steel, surface microstructure, surface layer, filling, mineral hydrosilicate, carbides, magnesium

**Мішук Олег Олександрович** – канд. фіз.-мат. наук, старший науковий співробітник, провідний науковий співробітник УкрНДІНП «МАСМА».

**Юдіна Віта Василівна** – канд. техн. наук, старший науковий співробітник УкрНДІНП «МАСМА».

**Цаплій Максим Петрович** – науковий співробітник, аспірант УкрНДІНП «МАСМА».