

УДК 621.891, 620.194

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

Український науково-дослідний ін-т нафтопереробної промисловості «МАСМА»

БАГАТОВАРІАНТНІСТЬ МЕХАНОХІМІЧНОГО СТРУКТУРУВАННЯ СТАЛЕВОЇ ПОВЕРХНІ В КОНТАКТНІЙ ЗОНІ ТЕРТЯ ПІД ВПЛИВОМ ДИТІОФОСФАТУ

Досліджено особливості тонкоплівкової будови поверхневих шарів сталі мартенситного класу, утворених під впливом дитіофосфату цинку на різних ділянках герцівського контакту пари тертя.

Ключові слова: *тертя, сталь, мікроструктура поверхні, поверхневий шар, карбіди, фосфор, цинк*

Контакт твердих тіл герцівського типу характеризується наявністю двох пружно деформованих зон: стиснутої центральної та розтягнутої на його границях периферійної [1]. Процеси зношування металів розповсюджуються далеко за межі початкового герцівського контакту, але кінематичні чинники, пов'язані з геометрією пари тертя, впродовж тривалого часу обумовлюють особливість механохімічних перетворень у його центральній зоні. Це спричинює не тільки різну за інтенсивністю структурну перебудову поверхневого шару металу, але й багатоваріантний перебіг його структурування під впливом комплексних компонентів мастильного середовища.

Різноманітні металоорганічні комплексні сполуки активно застосовують та досліджують як антиокиснювальні, антифрикційні та протизношувальні добавки в технологіях виготовлення сучасних мастильних матеріалів [2–5]. Найширше вивчено властивості відомої за антиоксидативною ефективністю групи діалкіл(арил)дитіофосфатів цинку (наприклад, [5; 6]).

Постановка проблеми. В період зародження наноматеріалознавства на органічних дитіофосфатах цинку була зосереджена особлива увага дослідників, оскільки, як було виявлено [7], ці сполуки в умовах граничного тертя сприяють утворенню поверхневих кристало-аморфних неорганічних плівок, адгезійно зчеплених з поверхнею сталі, здатних до перенесення вздовж напрямку тертя. Важливою ознакою цих плівок була наявність у їх складі не тільки сполук цинку, а також дрібнодисперсних (нанодисперсних) сполук заліза, зокрема фосфатів [6–8], що свідчило про вплив процесів зношування сталі на перебіг їх зародження.

Згідно з класифікацією вторинних третьових структур наукової школи Б.І. Костецького [9], утворювані під впливом органічних дитіофосфатів цинку поверхневі плівки мали водночас за компонентним складом (доволі великою концентрацією електронегативних елементів) ознаки вторинних структур II типу, а за фізико-хімічними властивостями (здатністю до пластичного пересування в контактній зоні) вторинних структур I типу, що вказувало на їх специфічність.

Аналіз профілів компонентного складу поверхонь тертя виявив наявність комплексної структури плівок, в якій значні за товщинами прошарки адгезійного типу (поверхневий шар продуктів деструкції контактної зони, «перемішаний шар» тощо [8; 10]) поєднані з поверхневими шарами сталі, що характеризуються дифузійними розподілами кисню, сірки, вуглецю. Сучасні дослідження доводять, що подібна комплексна тонкоплівкова структура механохімічно утвореного поверхневого шару сталі з характерною міжфазною границею типу «адгезійний-

дифузійний поверхневій прошарки» є типовою для пар тертя, кінематичні елементи яких виготовлено зі сталей мартенситного класу [11].

У випадку дитіофосфатів цинку важливо, що діапазон температур їх термічного розкладу (160–180 °С [5]) збігається з верхньою температурною межею існування структури гартувального мартенситу. Перехід через цю межу властивий за умови зміни режиму тертя від граничного до схоплення та супроводжується зміною хімічного стану поверхневих шарів сталі [6] від сполук фосфатного типу на сірковмісні (переважно сульфідні). Особливість цих сполук проявляється також у тому, що їх хімічне модифікування (наприклад, нафтенатами міді з метою покращання антиоксидаційних властивостей [10]) призводить до зникнення вищевказаного адгезійного прошарку водночас із різкою зміною інших мікроструктурних властивостей поверхонь тертя. Зроблений аналіз обґрунтовує гіпотезу багатоваріантності процесів механохімічного структурування сталі під впливом дитіофосфату цинку та необхідність їх дослідження з огляду на мікроструктурні перетворення, що супроводжують розклад мартенситу [12; 13].

Мета та завдання досліджень. Метою роботи було дослідження особливостей тонкоплівкової будови поверхневих шарів сталі мартенситного класу, утворених за умов граничного тертя під впливом дитіофосфату цинку на різних ділянках герцівського контакту пари тертя. Для цього проаналізовано компонентний склад та закономірності зміни елементної щільності поверхневих прошарків [11], що суттєво відрізнялись тонкою структурою спектральних ліній.

Об'єкти та методи досліджень. Трибологічні властивості розчинів діалкілдитіофосфату цинку $Zn[SPS(OR)_2]_2$ в *n*-парафіні (гексадекані) вивчали на пристрої тертя типу Falex FB-AW Test Machine за чотирикульковою кінематичною схемою пари тертя. Досліджували зразки куль, виготовлені ідентично для всіх елементів (зразок-контртіло) пар тертя зі сталі ШХ15 діаметром 12,7 мм, твердістю HRC 62-64. Мікроструктуру поверхонь тертя після трибологічних експериментів вивчали методами металографії, оптичної та електронної растрової мікроскопії. Тонкоплівкову структуру досліджували методами Оже-мікрозондової електронної спектроскопії та ступінчастого розпорошення поверхневих шарів сталі йонами аргону на приладі JEOL JAMP-10S. Елементну щільність поверхневих прошарків аналізували за наступною характеристикою, вимірюваною за умови сталого діаметру пучка первинних електронів:

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

де $S(t)$ – сумарна інтенсивність Оже-ліній, нормованих на відповідні коефіцієнти відносної чутливості, для 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.

Результати досліджень та їх обговорення. Вивчаючи трибологічні характеристики мастильних композицій гексадекану з діалкілдитіофосфатом цинку визначили діапазони зміни концентрації, навантаження, швидкості обертання рухомої кулі чотирикулькової пари, початкової температури та тривалості трибологічного експерименту, в межах яких можна стверджувати про відсутність макроскопічних процесів схоплення пари, але виявляються характерні мікроструктурні перетворення поверхонь тертя сталі ШХ15. З метою поглиблених досліджень була відібрана поверхня тертя, зображення якої наведено на рис. 1.

Аналіз топографічного та фазового контрасту виявляє наявність трьох типових для змащувальних композицій з дитіофосфатами цинку ділянок поверхні тертя: центральної сферичної з темним фазовим контрастом; «світлих» смуг з боків сліду зношування та центральної смуги на вході та виході контактної зони, що має відносно перших двох ділянок умовно сірий відтінок (рис. 1, б).

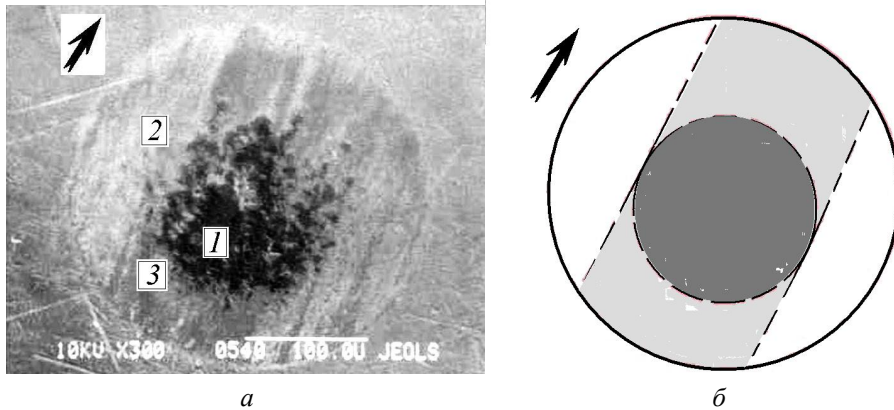


Рис. 1. Мікроструктура сліду зношування стаціонарної кулі чотирикулькової пари. Зображення: SEI (а); схематичне (б). Осьове навантаження 49 Н; швидкість обертання 1440 хв.⁻¹, кімнатна температура, тривалість 1 год. Стрілками вказано напрямок обертання рухомої кулі. Композиція: гексадекан + 1 % мас. діалкілдитіофосфату цинку

Проілюстрований слід зношування сталеві кулі, отриманий для шляху тертя близько 2 км, має середній діаметр 0,286 мм. Зауважимо, що середній діаметр центральної темної ділянки відповідає розрахунковому для даної чотирикулькової пари діаметру точкового герцівського контакту сталевих куль, який за осьового навантаження $F_0 = 49$ Н дорівнює 0,149 мм. Отже, центральна темна сферична ділянка відповідає зоні пружного стискання стаціонарного контакту сталевих куль [1]. Ширина центральної сірої смуги, відповідно, обумовлена діаметром пружно стиснутого об'єму рухомої кулі, поверхня якої кінематично спряжена з зображеною на рис. 1. У цьому випадку зонам герцівського контактного розтягування поверхні найближче відповідають ділянки «світлих» смуг з боків сліду зношування (рис. 1). Ефективна величина об'ємного зношування стаціонарної кулі, пропорційна кубічному діаметру її сліду зношування, перевищує пружно стиснутий об'єм герцівського контакту в 7 разів: $(0,286)^3 / (0,149)^3 \approx 7$. Подібні оцінки, отримані з інших експериментів свідчать, що наведені значення величин притаманні граничному режиму тертя та механохімічному зношуванню чотирикулькової пари. Збільшення навантаження зумовлює перебудову мікроструктури поверхонь контактної зони, посилення зношування та зникнення, в першу чергу, ділянок з характерним для центральної третьової частини (рис. 1) темним фазовим контрастом. Натомість, ділянки інших двох типів проявляються водночас до межі з процесами схоплення пари тертя.

Оже-спектральний аналіз різних мікрозон поверхні сліду зношування виявив суттєво неоднорідний розподіл елементів Fe, C, O, Zn, P, а також мікродомішок сталі ШХ15 Cr, Ni, Ti. Сірка (активний елемент дитіофосфату) була розподілена відносно рівномірно. Елементному складу молекул дитіофосфату цинку найбільше відповідали адсорбційні шари на ділянці «світлих» смуг (рис. 1). На них спостерігали максимальні відносно всієї зони тертя концентрації цинку та мінімальні концентрації заліза. Натомість, у межах ділянок центральної сірої смуги

цинк був практично відсутній, а концентрація атомів заліза максимальна. Особливістю елементного складу центральної сферичної темної ділянки була максимальна в межах зони тертя концентрація фосфору та суттєво менша концентрація цинку. Відзначимо, що концентрація атомів заліза в адсорбційному шарі є значною на всіх ділянках поверхні тертя. Загалом, концентрації та розподіл елементів у межах поверхонь тертя свідчать про перебіг трьох різних механохімічних перетворень контактної зони за участі молекул дитіофосфату.

Останній висновок підтверджується тонкою структурою спектральних ліній (рис. 2), зареєстрованих для типових ділянок поверхні тертя після її початкового розпорошення йонами аргону у вакуумній камері спектрометра впродовж 1-3 хв.

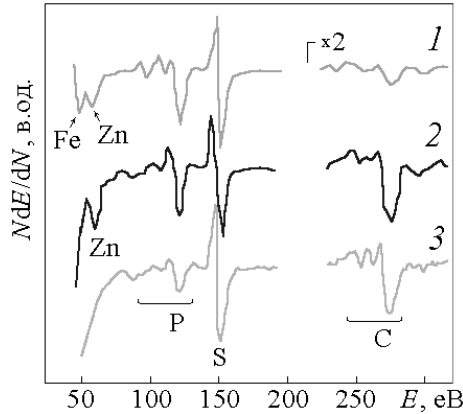


Рис. 2. Тонка структура Оже-спектральних ліній мікрозон 1, 2 та 3 на характерних тертьових ділянках поверхні стаціонарної кулі чотирикульової пари (рис. 1)

В межах сферичної темної ділянки поверхні тертя на спектрах спостерігали чітко виражену тонку структуру спектральної лінії фосфору (рис. 2, крива 1). Подібне «розщеплення» низькоенергетичної частини цієї лінії наводиться, наприклад, в атласі [13] для випадку нестехіометричних сполук типу $\text{CuP}_x(\text{C})$ та InPO_x та відсутнє для випадку стехіометричного InP . Зважаючи на висновки роботи [7], можна припустити наявність у мікроструктурі центральної темної сферичної ділянки поверхні тертя нанодисперсних комплексних фосфатів заліза та цинку, відсутніх у мікроструктурах поверхні тертя світлого та сірого відтінку (рис. 2, лінія фосфору на спектральних кривих 2 та 3).

Профілі розподілу концентрацій головного елементного складу поверхневих шарів для типових ділянок поверхні тертя наведено на рис. 3. Спостерігаємо максимально сильне окиснення поверхневих шарів у межах центральної темної зони поверхні тертя (рис. 3, а). Окиснення інших ділянок поверхні тертя суттєво обмежене. Мінімально окисненою є світла ділянка (рис. 3, б).

Аналіз профілів (рис. 3) свідчить про механохімічне утворення наноструктурного стану поверхневих шарів сталі. Найчіткіше межа поділу між нанозереним прошарком та об'ємом металу проявилась для центральних темної та сірої ділянок поверхні тертя (рис. 3, а та в). Область поверхневого нанозерна на профілях корелює, в першу чергу, з підвищеними концентраціями фосфору та сірки. Чіткість її прояву зменшується за підвищеної концентрації цинку (рис. 3, б).

Ще однією особливістю утвореної під впливом дитіофосфату поверхні тертя є суттєво різна концентрація атомів заліза в межах нанозереного поверхневого шару для різних типових ділянок поверхні: мінімальна для центральної тем-

ної (рис. 3, *a*) та максимальна для центральної сірої (рис. 3, *в*) ділянок. Це стало наслідком різного перебігу механохімічних перетворень структури поверхневих шарів під впливом динамічного розподілу напружень у контактній зоні герцівського типу та багатоваріантної дії молекул діалкілдитіофосфату цинку.

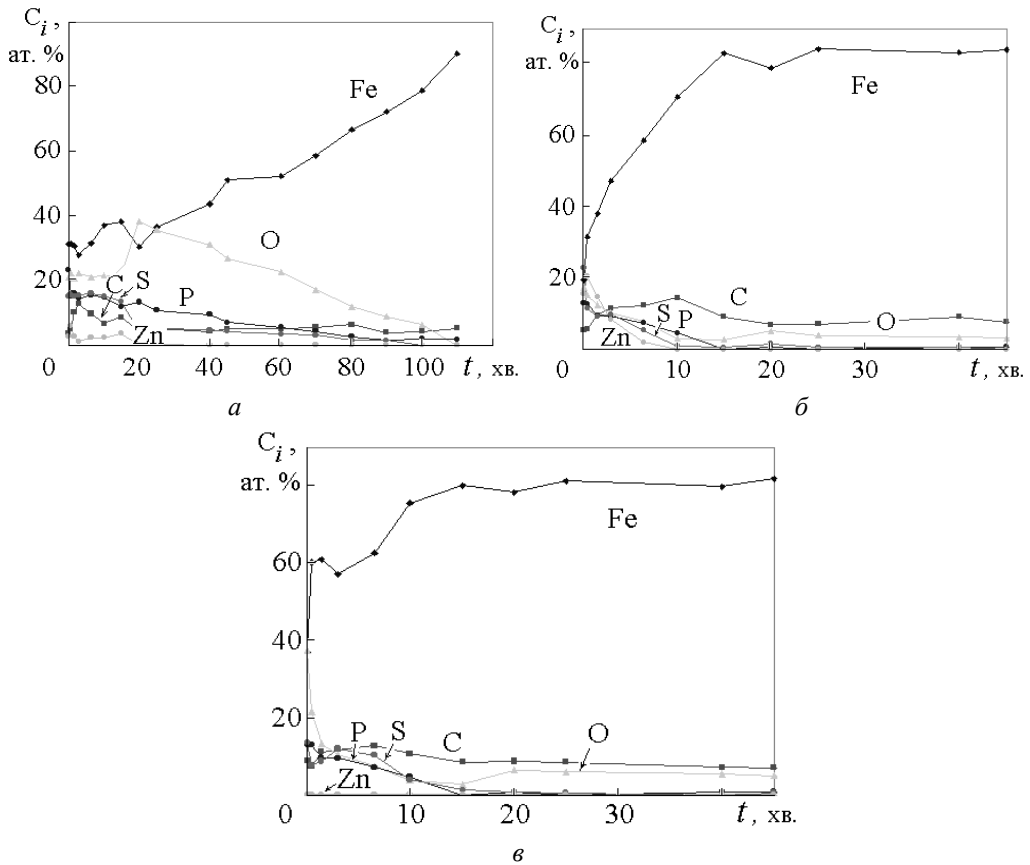


Рис. 3. Профілі концентрації елементів у поверхневих шарах характерних третьових ділянок поверхні стаціонарної кулі чотирикулькової пари: *a*, *б*, *в* – мікрозони 1, 2 та 3 відповідно (рис. 1). Позначення: t – тривалість розпорощення поверхні йонами аргону

Проаналізуємо характер структурних перетворень поверхневих шарів сталі, досліджуючи кореляції між елементною щільністю поверхневих прошарків та сумарною концентрацією C_{Σ} карбідотвірних елементів у цих прошарках (рис. 4), як це, наприклад, описано в [11]. Подібні кореляційні залежності є своєрідними фазовими діаграмами тонкого поверхневого шару металу. Позначення та розташування на діаграмі (рис. 4) міжфазних границь *I-III* взято з роботи [11]. Границя *СК* відповідає концентрації металу в спеціальних карбідах типу M_6C .

Порівнюючи залежності рис. 4 з результатами роботи [11], виявляємо певну зовнішню аналогію між кореляційною кривою 2 та відповідною залежністю для досліджуваної в [11] абразивно-зносостійкої поверхневої структури, яка полягає в наявності переходу між адгезійним, ущільненим відносно об'єму сталі ШХ15, та розрідженим поверхневими прошарками в межах міжфазної границі *II*, що за розташуванням на діаграмі відповідає стехіометрії сполук типу MX . Особливістю кривої 2 в цьому випадку є «швидке» проходження міжфазної зони ϵ -карбіду *IIIА-III(ε)* та локалізація її фазових точок на границі *СК* (рис. 4).

Кореляційні криві 1 та 3 виявляють інші тенденції структурних перетворень відповідних поверхневих шарів третьової поверхні (рис. 4). Найпершою з них є перенесення переходу «адгезійний ущільнений – дифузійний розріджений прошарки» від границі II на границі I (крива 1) та IIIA-III(ε) (крива 3). Склад міжфазних границь вказаного переходу наведено в таблиці.

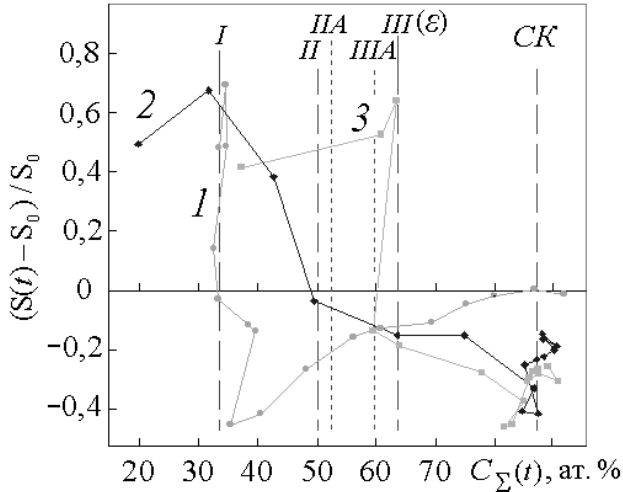


Рис. 4. Кореляційні залежності між характеристикою щільності поверхневих прошарків та властивою для них сумарною концентрацією C_{Σ} карбідотвірних елементів, отримані за точками рис. 2 для мікрзон 1, 2 та 3 на характерних третьових ділянках поверхні стаціонарної кулі чотирикулькової пари (рис. 1)

Аналіз наведених даних (табл.) свідчить про чіткий лінійний зворотній зв'язок концентрацій карбідних атомів C_{Σ} на границях та фосфору за нелінійної зміни концентрацій інших елементів. Структура міжфазної області на границі II (для поверхневої мікрозони 2) характеризується екстремальними значеннями концентрацій Cr, C, Zn, S, O та відповідає конгломерату наноструктурних фаз типу FeP+FeC+FeS+FeO+FeZn (своєрідний аналог структури сучасних високоентропійних металевих сплавів). Збільшення концентрації фосфору відносно зареєстрованого для границі II значення призводить до перенесення переходу «адгезійний – дифузійний прошарки» на границю I (поверхнева мікрозона 1). Відповідно, зменшення концентрації фосфору – пересуває цей перехід на границю IIIA-III(ε) (мікрозона 3).

Таблиця

Елементний склад границь поділу фаз для досліджуваних мікрзон (рис. 4)

Концентрація елементів, ат. %	Тип границі (номер мікрозони)		
	I (1)	II (2)	III (3)
C_{Σ}	33,3	49,5	64,0
Fe	31,0	47,0	60,9
Cr	1,0	2,3	1,3
C	10,1	11,5	11,1
Zn	2,2	8,3	0
P	15,2	9,5	4,8
S	15,6	9,8	11,8
O	21,0	10,5	11,2

Різний структурно-фазовий стан вказаних границь (табл.) й відображають спектри на рис. 2. Тонка структура спектральної лінії вуглецю для центральної сірої смуги поверхні тертя (рис. 2, спектральна крива 3) характерна для спектру ϵ -карбіду заліза, що підтверджують також спектри, проілюстровані в атласі [14].

Після міжфазної границі ϵ -карбіду IIIA-III(ϵ) кореляційна крива 3 подібна до кривої 2, її фазові точки локалізуються на границі СК (рис. 4). Характер кореляційної кривої 1 (рис. 4) після проходження границі I свідчить про відсутність явного впливу міжфазних границь II-III(ϵ) на зміну елементної щільності поверхневих прошарків. Результати свідчать про важливу роль фосфору, а також цинку, на протипагу сірці та вуглецю, в нівелюванні ролі поверхневих структур ϵ -карбіду та цементиту. Високоймовірним є як механохімічно активоване розчинення пластин ϵ -карбіду [13; 15], так й глибинне проникнення елементів з мастильного середовища в підповерхневі шари сталі. Зокрема, подібне проникнення атомів вуглецю та їх вплив на утворення підповерхневих «білих шарів» спостерігали методом радіоактивних ізотопів [16].

Отже, трибологічна ефективність діалкілдитіофосфатів цинку полягає в здатності цієї сполуки сприяти механохімічному утворенню різної нанозеренної структури поверхневого шару сталі з включенням у значних концентраціях її елементів у склад цієї структури. Це суттєво змінює умови окиснення та науглецювання поверхні тертя та впливає на властивості межі поділу між поверхневими прошарками адгезійного та дифузійного походження, що обумовлює характеристики трибологічної пари.

Висновки. Відштовхуючись від результатів проведеного дослідження, підсумовано, що діалкілдитіофосфат цинку сприяє механохімічному утворенню комплексної тонкоплівкової структури поверхневого шару сталі мартенситного класу. Ця структура складається з нанозерених поверхневих прошарків двох типів (адгезійного та дифузійного походження). Під впливом протилежних деформаційних процесів на різних ділянках герцівського контакту пари тертя дитіофосфати обумовлюють різний перебіг окиснювально-відновлювальних реакцій контактної зони із відповідною зміною властивостей межі поділу фаз між різнотипними поверхневими прошарками. Особлива роль у цих процесах належить фосфору, а також цинку, які впливають на результативність карбідних перетворень у поверхневих шарах сталі.

Список літератури

1. Джонсон К. Механика контактного взаємодія / К.Джонсон. – Москва: Мир, 1989. – 510 с.
2. Ищук Ю.Л. Состав, структура и свойства пластичных смазок. – К.: Наук. думка, 1996. – 516 с.;
3. Ishchuk Yu.L. Lubricating grease manufacturing technology / Yu.L.Ishchuk. – New Delhi: New AGE Intern. Publishing, 2005. – 224 p.
4. Ковтун Г.О. Протизношувальні властивості комплексів металів: зв'язок будови з ефективністю / Г.О. Ковтун, В.В. Сухоєєв // Укр. хим. журн. – 2000. – Т. 66, № 9–10. – С. 22–27.
5. 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.
6. Likhterov S.D. Tribological, electrochemical and spectral analysis of zinc dialkyldithiophosphates (ZDDP) of different thermal stabilities / S.D. Likhterov, Fufaev A.A., Kotova G.G., Shor G.I. // Lubrication science. – 1994. – V. 6, No. 2. – P. 107-116.

7. Willermet P.A. Formation, structure and properties of lubricant-derived antiwear films / P.A. Willermet, R.O. Carter, P.J. Schmitz, M. Everson, D.J. Scholl, W.H. Weber / Tribology – solving friction and wear problems: 10th International Colloquium, 9-11 January 1996. – Technische Akademie Esslingen, 1996. – V. 3. – P. 1791–1808.

8. Martin J.M. Friction-induced amorphization with ZDTP – an EXAFS study / J.M. Martin, M. Belin, J.L. Mansot, H. Dexpert, P. Lagarde // ASLE Transactions. – 1985. – V. 29, No. 4. – P. 523–531; 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.

9. 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.

10. 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. Сагач / Под общ. ред. Б.И. Костецкого – Киев: Техніка, 1976. – 292 с.

11. 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.

12. Міщук О.О. Проблеми механохімічної активності мікродисперсного гідросилікату в контактній зоні сталевої пари тертя / О.О. Міщук, В.В. Юдіна, М.П. Цаплій // Проблеми тертя та зношування. – 2013. – № 1 (60). – С. 4–20.

13. Міщук О.О. Вплив процесів розкладу структури мартенситу на формування поверхонь пари тертя в масляному середовищі / О.О. Міщук, А.В. Богайчук // Проблеми тертя та зношування: Наук.-техн. зб. – Київ: НАУ-друк, 2010. – Вип. 54. – С. 121–134.

14. Макаров А.В. Влияние упрочняющей фрикционной обработки на химический состав, структуру и трибологические свойства высокоуглеродистой стали / А.В. Макаров, Л.Г. Коршунов, В.Б. Выходец, Т.Е. Куренных, Р.А. Саврай // Физика металлов и металловедение. – 2010. – Т. 110, № 5. – С. 530–544.

15. Иванов В.Ж. Атлас Оже-спектров химических элементов и их соединений / В.Ж. Иванов, И.А. Брытов, В.В. Кораблев и др. – М.: МХТИ, 1986. – 201 с. – Деп. № 6359–В86.

16. Козлов Э.В. Влияние типа субструктуры на перераспределение углерода в стали мартенситного класса в ходе пластической деформации / Э.В. Козлов, Н.А. Попова, Л.Н. Игнатенко и др. // Изв. ВУЗов. – 2002. – № 3. – С. 72–86.

17. Schöfer J. Formation of tribochemical films and white layers on self-mated bearing steel surfaces in boundary lubricated sliding contact / J. Schöfer, P. Rehbein, U. Stolz, D. Löhe, K.-H. Zum Gahr // Wear. – 2001. – V. 248, No. 1. – P. 7–15.

Стаття надійшла до редакції 03.10.2013

O. A. MISHCHUK, O. V. TELEMKO, M. P. TSAPLIY

VARIETY OF STEEL SURFACE TRIBOCHEMICAL STRUCTURIZATION IN FRICTION CONTACT ZONE AT DITHIOPHOSPHATE ACTIONS

The peculiarities of thin-film structure of surface layers of martensitic steel, created in various parts of Hertz contact of the friction pair at the influencing of zinc dithiophosphate, are studied by the optical, SEM and AES methods. It is shown, the act of phosphorus and zinc on carbide transformation of steel is contrary to sulfur and carbon atoms.

Keywords: friction, steel, surface microstructure, surface layer, carbides, phosphorus, zinc

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

Телемко Олександр Васильович – науковий співробітник УкрНДІНП «МАСМА».

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