

PACS numbers: 62.20.Qp, 68.35.bd, 68.35.Dv, 68.55.-a, 68.60.-p, 81.40.Pq, 82.80.Pv

Градiєнтна релаксацiя сталевiї поверхнiї в зонi Герцового контакту пiд час тертя

О. О. Мiщук, О. В. Телемко

*НДІ нафтопереробної та нафтохімічної промисловості «МАСМА»,
просп. Акад. Палладіна, 46,
03680, МСП, Київ-142, Україна*

Методами Оже-спектроскопії, растрової електронної й оптичної мікроскопії досліджено третью поверхню сталі, вилучену із зони зношеного точкового Герцового контакту за умов відомого ефекту утворення комплексного поверхневого шару типу «адгезійний шар (мікс-шар тощо)–дифузійний підповерхневий прошарок». З метою аналізу нанозерен застосовано диференціювання (градієнт) характеристики елементної щільності поверхневого шару. Виявлено взаємозв'язок утворюваних градiєнтних структур з механоактивованими у поверхневому шарі процесами відпуску сталі.

Методами оже-спектроскопии, растровой электронной и оптической микроскопии исследована поверхность трения стали, извлечённая из зоны изношенного точечного герцевского контакта при известном эффекте образования комплексной структуры поверхностного слоя типа «адгезионный слой (микс-слой и т.п.)–диффузионная подповерхностная прослойка». С целью обнаружения нанозёрен применено дифференцирование (градиент) характеристики элементной плотности поверхностного слоя. Обнаружена взаимосвязь образующихся градиентных структур с механоактивированными в поверхностном слое процессами отпуска стали.

By means of the methods of microprobe Auger electron spectroscopy, scanning electron and optical microscopies, the friction surface of steel is investigated. The sample is removed from the zone of worn Hertzian point contact when the well-known effect of tribostructure formation as complex surface layers 'mixed layer (adhesive layer, etc.)–diffusive pre-surface sublayer' takes place. To analyse the nanograins, the differentiation (gradient) of the elemental density characteristics of surface layer is used. The interrelation between the generated gradient structure and mechanically activated tempering processes in the surface layer of steel is found.

Ключові слова: поверхня тертя, поверхневий шар, градiєнтна структура,

елементна щільність, сталь, карбіди, фосфор, цинк.

(Отримано 26 червня 2015 р.)

1. ВСТУП

Питання синтези градієнтних поверхневих структур стають вирішальними у випадках обмеженого асортименту застосовуваних матеріалів за необхідності розширення їх функціональних властивостей. Ефективними, з погляду реалізації різнотипних структурних характеристик, є градієнтні шари, що вміщують нанорозмірні частинки. Особливості подібних нанокompatитних шарів пов'язані з розмірами нанозерен та характером їх просторового розподілу в тонкоплівкових прошарках. Це обґрунтовує необхідність розвитку технологій контрольованої зміни властивостей матеріалу в напрямку від макро- до наноструктурного рівня, а також удосконалення метод дослідження градієнтних структурних властивостей поверхневого шару.

Одним з важливих наукоємних напрямів вибірного перетворення початкової структури поверхневого шару твердого тіла є застосування механохімічного впливу з використанням контактних зон тертя, в яких низькотемпературна механоактивація матеріалу поєднується водночас з контрольованим хімічним впливом на процеси його структурної релаксації [1–3]. Метастабільні перехідні структури обумовлюють незвичні послідовності фазових та структурних перетворень поверхневого шару.

2. ГРАДІЄНТНІ ПОВЕРХНЕВІ ШАРИ: ПІДХІД ДО ПРОБЛЕМИ

Доволі цікавими об'єктами досліджень є поверхневі шари інструментальних сталей після механохімічних перетворень у зонах тертя під впливом діяклідитіофосфатів цинку [4–10]. Їх дослідження продовжує справляти глибокий науковий інтерес також й для сучасної теорії тертя та зношування металів [11, 12].

Для сталей легко досягаються навантаження, за яких величина тиску в контактній зоні перевищує твердість матеріалу. Тому для поверхонь, що мають кривину, процеси зношування розповсюджуються за межі початкової зони стискування (в механіці — зона Герцогового контакту). Це спричинює різнотипну перебудову поверхневого шару під впливом компонентів зовнішнього (мастильного) середовища. А кінематичні чинники, пов'язані з геометрією тертьової пари, обумовлюють відмінності механохімічних перетворень та градієнтних мікроструктурних змін сталевих поверхні навколо початкового контакту впродовж тривалого терміну тертя.

Типовою для випадку діяклідитіофосфатів є комплексна тонко-

плівкова побудова механохімічно утворюваного під час тертя поверхневого шару типу «адгезійний поверхневий шар (також mixed layer)–дифузійний підповерхневий прошарок» [5, 6, 8, 9, 11]. Нерідко адгезійний шар після припинення тертьового процесу має доволі значну товщину, яка може перевищувати 20 нм і більше. Важливою специфічною ознакою є наявність в його компонентному складі великої концентрації електронегативних елементів, а також заліза, що свідчить про вплив матеріалу сталі на перебіг зародження цього шару та, звичайно, пов'язується з частинками зношування. Реальні ж причини походження адгезійного шару, властивості вказаної роздільної межі фаз все ще належним чином не розкриті.

Метою роботи було дослідження особливостей градієнтної структури поверхневих шарів сталі мартенситного класу, утворюваної за умов «граничного режиму» тертя ковзання з проявом характерних морфологічних ознак комплексної будови поверхневого шару типу «адгезійний шар–дифузійний прошарок» [5, 7, 9] на різних ділянках точкового Герцового контакту сталевих куль, на прикладі класичної чотирикульової трибологічної пари в середовищі мастильної композиції *n*-парафіну з додатком діялкілдитіофосфату цинку. Для цього проаналізовано компонентний склад та закономірності зміни елементної щільності поверхневих прошарків, що суттєво відрізнялись тонкою структурою спектральних ліній. Робота є продовженням наших досліджень [12].

3. ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

Трибологічні властивості розчинів діялкілдитіофосфату цинку $Zn[SPS(OR)_2]_2$ в *n*-парафіні (гексадекані $C_{16}H_{34}$) вивчали на пристрої тертя типу Falex FB-AW Test Machine за чотирикульовою 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, відмитих в ізопропанолі без застосування ультразвукового очищення, після трибологічних експериментів вивчали методами металографії, оптичної та електронної растрової мікроскопії.

Тонкоплівкову будову поверхневих шарів досліджували методом електронної Оже-спектроскопії на приладі-мікрозонді JEOL JAMP-10S, використовуючи східчасти, рівномірне в межах точок аналізу (на ділянці діаметром 1 мм) розпорошення поверхонь тертя сталі йонами аргону. Ефективна швидкість розпорошення за енергії йонного променя 2 кеВ складала $v = 3$ нм/хв.

Оже-спектри записували в диференціальному режимі $EdN(E)/dE$ з амплітудою модуляції 4 еВ. З врахуванням коефіцієнтів відносної чутливості розраховували концентрації елементів для вибраних

ділянок поверхні [13].

Елементну щільність поверхневих прошарків $Ch(h) = Ch(vt) = Ch(t)$ аналізували за наступною характеристикою, вимірюваною за умови сталого діаметра та інтенсивності пучка первинних електронів:

$$Ch(t) = (S(t) - S_0) / S_0, \quad (1)$$

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

Міжфазні межі типу «адгезійний–дифузійний поверхневий прошарки» виявляли, аналізуючи кореляційні залежності між характеристикою елементної щільності поверхневого шару Ch та сумарною концентрацією C_K карбідотвірних елементів в його складі. Використовували також сумарну концентрацію C_M , яка додатково враховувала концентрацію фосфору (як елемента, що зумовлює зменшення концентрації карбідотвірних елементів [12]). Подібні кореляційні залежності є своєрідними фазовими діаграмами поверхневого шару.

Межі нанозерен у поверхневому шарі та їх розміри визначали, досліджуючи положення екстремумів градієнту елементної щільності $G(h)$, який в скалярному вигляді для напрямку від об'єму металу до поверхні має вигляд:

$$G(h) = \frac{-1}{S_0} \frac{\Delta S(h)}{\Delta h}. \quad (2)$$

4. РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ

Використовуючи методи металографії, виявили та відібрали для спектральних досліджень зразки поверхонь тертя, для яких: *a*) були гарантовано відсутні пошкодження мікроструктури, властиві перебігу процесів макроскопічного схоплення поверхонь сталевих пар; *б*) чітко виявились поверхневі шари з морфологічними ознаками, характерними для механохімічно утворених комплексних поверхневих структур типу «адгезійний–дифузійний прошарки». Однією зі специфічних ознак є стійкий зарядовий контраст поверхневого шару, що виникає під впливом електронного пучка (рис. 1, *a*).

Середній діаметер сліду зношування кулі 0,286 мм (рис. 1, *a*) характеризує на феноменологічному рівні [1] нормальний (для навантаження 20 Н) низькотемпературний (до 40°C) перебіг пружно-пластичної деформації та утомного механохімічного зношування поверхневого шару впродовж тертя без адгезійного злипання спря-

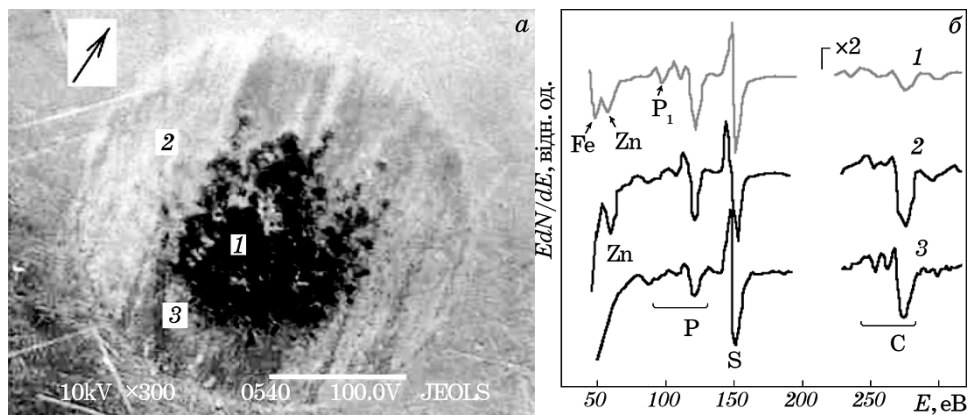


Рис. 1. Слід зношування стаціонарної кулі чотирокульової пари (SEI) (а); стрілка вказує напрямок обертання рухомої кулі. Тонка структура Оже-спектральних ліній (б) для зон 1, 2 та 3. Навантаження на кулю 20 Н (осьове — 49 Н); швидкість обертання рухомої кулі 1440 хв⁻¹, кімнатна температура, шлях тертя 2 км, тривалість 1 год. Композиція: C₁₆H₃₄ + 1% мас. Zn[SPS(OR)₂]₂.

Fig. 1. Wear scar of the stationary ball of four-ball pair (SEI) (a); arrow shows the direction of moving ball rotation. Fine structure of Auger-spectrum lines (b) for zones of 1, 2 and 3. Load per ball 20 N (axial load—49 N); rotational speed of moving ball 1440 min⁻¹, room temperature, friction distance 2 km, duration 1 h. Composition: C₁₆H₃₄ + 1 % wt. Zn[SPS(OR)₂]₂.

жених ділянок контактних поверхонь, яке внаслідок відносного зсуву поверхонь стаціонарної та рухомої кулі спричинює патологічне руйнування поверхневого шару та інтенсивне розігрівання контактної зони.

Проілюстрований слід зношування сталеві кулі має три типових для змащувальних композицій з дитіофосфатами цинку ділянки поверхні тертя: центральну сферичну з темним фазовим контрастом (позитивний заряд поверхні) (зона 1); світлу смугу (негативний заряд поверхні) за межами зони 1 ліворуч від напрямку тертя (зона 2); центральну сіру смугу на вході в контактну зону тертя (зона 3).

Оже-спектральна аналіза поверхні та поверхневих шарів у зонах 1–3 виявила істотно неоднорідний розподіл елементів Fe, C, O, Zn, P, а також мікродомішок сталі ШХ15 Cr, Ni, Ti [12]. Сірка (активний елемент дитіофосфату) була розподілена відносно рівномірно. Елементному складу молекул дитіофосфату найбільше відповідали адсорбційні шари зони 2. Для них спостерігали максимальні відносно всієї поверхні тертя концентрації цинку (до 21 ат.%) та мінімальні концентрації заліза. Натомість, у межах зони 3 цинк практично відсутній, а концентрація атомів заліза максимальна. Особливістю ж елементного складу центральної зони 1 були максимальні в межах поверхні тертя концентрації фосфору та кисню. Окиснення інших ділянок поверхні

суттєво обмежене. Мінімально окисненою є зона 2 (рис. 1, а).

Ще однією особливістю досліджуваного випадку (рис. 1, а) є порівняно низька з боку поверхні ($h \rightarrow 0$) концентрація вуглецю, що для різних зон 1–3 досягала максимальних значень 12,6–14,4 ат. % тільки на глибинах $h = 9–30$ нм.

Різний структурно-фазовий стан зон 1–3 відображають спектри на рис. 1, б. Тонка структура спектральної лінії вуглецю для зони 3 (спектральна крива 3) характерна для спектра перехідного ϵ -карбїду заліза, що підтверджують також спектри, проілюстровані в атласі [14]. Ця форма лінії вуглецю закономірно змінюється в зоні 2 та нівелюється в зоні 1. Натомість, у межах зони 1 спостерігали «розщеплення» низькоенергетичної частини спектральної лінії фосфору P 121 eV з появою лінії P₁ 98 eV (рис. 1, б, крива 1).

Проаналізуємо характер тонкоплівкової структури поверхневих шарів сталі (рис. 2). З профілів елементної щільності виявляємо, що підповерхневому шару товщиною близько 300 нм для всіх зон 1–3 притаманний елементно розріджений стан з максимальним розрідженням відносно об'єму сталі ШХ15 ($Ch_{\min} = -0,45$) на однаковій глибині 60–75 нм від поверхні ($h = 0$). З боку поверхні реєструємо наявність також тонкого (7, 8, 17 нм), але вже сильно ущільненого ($Ch_{\max} = 0,69$) приповерхневого прошарку.

Градїєнти концентрацій елементного складу поверхневого шару якісно змінюються в околі максимального розрідженого прошарку (рис. 2, б, в). Суттєво менша відносна концентрація C_K карбїдотвірних елементів у випадку центральної зони 1 компенсується значною концентрацією, переважно кисню, а також фосфору (рис. 2, б).

Фосфор, на відміну від кисню, відіграє подвійну роль у процесах, пов'язаних з ущільненням структури. Збільшення в поверхневому шарі концентрації фосфору (рис. 2, б), який утворює сполуки фосфідного типу (лінія P — рис. 1, б), корелює зі зменшенням вдвічі ступеня розрідження Ch глибинних підповерхневих прошарків (рис. 2, а) в напрямку $-0,28 \rightarrow -0,22 \rightarrow -0,13$ (на глибині $h = 170$ нм для зон $3 \rightarrow 2 \rightarrow 1$). Всупереч цьому зростання концентрації фосфору (рис. 2, в), пов'язаного зі сполуками іншого типу (лінія P₁), перешкоджає цій тенденції та повністю нівелює її в околі максимального розрідженого поверхневого прошарку $h = 60–75$ нм.

Межі різнотипних тонкоплівкових прошарків поверхневого шару виявляли, будуючи профілі градїєнтної елементної щільності прошарків $G(h)$, згідно з рівнянням (2), за положеннями максимумів та мінімумів градїєнту (рис. 3).

Відзначимо, що максимальні концентрації вуглецю 12–14 ат. % прийшлися на максимуми профілів градїєнту в зоні ущільненого прошарку (рис. 3), що певною мірою обґрунтовує доцільність застосуваного підходу.

Враховуючи нанорозмірні товщини поверхневих прошарків

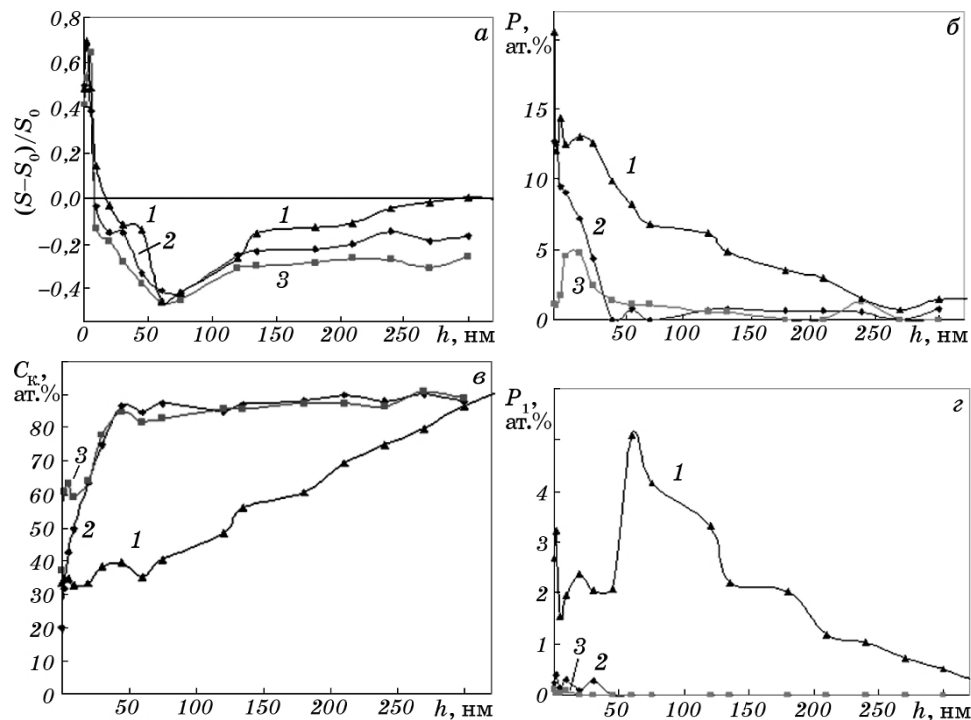


Рис. 2. Профілі поверхневого шару для: (а) елементної щільності поверхневих прошарків (характеристика $Ch(h)$ за рівнянням (1)); (б) концентрації фосфору, розрахованої за лінією P (121–122 eV); (в) сумарної концентрації C_K карбідотвірних елементів; (г) концентрації фосфору, розрахованої за лінією P_1 (98 eV). Криві 1–3 відповідають зонам 1–3 на рис. 1, а.

Fig. 2. Profiles of surface layer for: (a) elemental density of surface layers (characteristics $Ch(h)$ from Eq. (1)); (b) phosphorus concentration calculated for the line of P (121–122 eV); (c) summary concentration C_K for carbide-forming elements; (d) phosphorus concentration calculated for the line of P_1 (98 eV). Curves 1–3 correspond to zones 1–3 in Fig. 1, a.

(рис. 3), робили припущення про їх нанозерновий стан. Розміри нанозерен (ефективні діаметри d) розраховували як різницю між положеннями виявлених сусідніх меж. Розташування зерен у поверхневому шарі (характерну глибину h) оцінювали з умови $G(h) \rightarrow 0$. Внаслідок виконаних оцінок одержано розподіли $d(h)$ розміру нанозерен у поверхневому шарі для зон 1–3 (точки на рис. 4).

Аналіза експериментальних розмірних розподілів $d(h)$ виявила, що вони можуть бути проєкстропольовані математичними залежностями типу (лінії на рис. 4):

$$d(h) = Y_1(h) + Y_2(h),$$

$$Y_1(h) = A_1 \ln(1 + h/h_{01}), \quad (3)$$

$$Y_2(h) = A_2(\exp(h/h_{02}) - 1).$$

Різним екстраполяційним кривим на рис. 4 відповідають різні значення констант A та h_0 в рівняннях (3).

Використовуючи залежності на рис. 2 та 4 та зіставивши величини Ch , d і концентрації елементів у поверхневих прошарках, побудуємо фазові діаграми поверхневого шару для різних третюв зон 1–3 (рис. 5).

Неперервні криві на рис. 5, б ілюструють ймовірнісні напрямки механохімічного подрібнення структури поверхневого шару сталі під впливом навантажень та середовища. Причому, ущільнені поверхневі прошарки складаються з нанозерен (загалом, 5–50 нм), віддалені від поверхні елементно розріджені — із зерен субмікронного розміру (100–130 нм), а шари в околі максимального розрідження вміщують нанозерна перехідного розміру (20–75 нм).

Найбільше розмірні розподіли $d(h)$ нанозерен у поверхневих шарах відрізняються для зон 1 (переважно логаритмічна залежність) та 2 (переважно експоненційна залежність). Розподіл для зони 3 є своєрідним перехідним варіантом. Логаритмічний розмірний розподіл зерен $Y_1(h)$ (див. рівняння (3)) характеризується відносно швидшим (порівняно з $Y_2(h)$) градієнтним зростанням нанорозміру в околі поверхневого елементно ущільненого шару та сповільненим зростанням у межах розрідженого підповерхневого (зона 1). Експо-

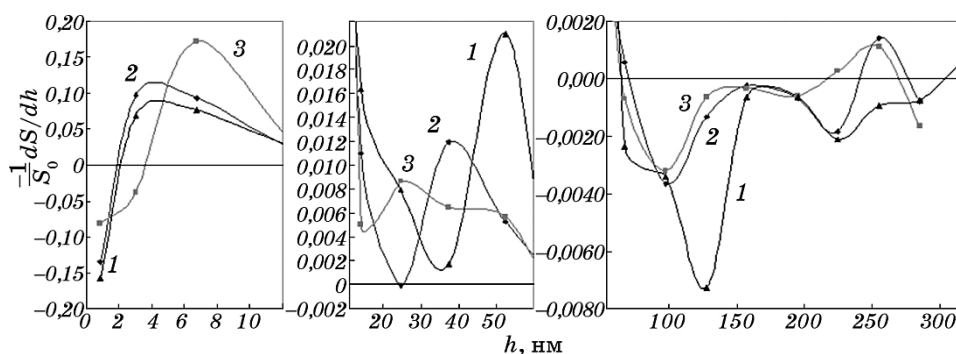


Рис. 3. Профілі градієнту відносної елементної щільності $-(dS(h)/dh)/S_0$ поверхневих прошарків для різних ділянок поверхні: лінії 1, 2, 3 відповідають зонам 1, 2, 3 на рис. 1, а. Локальні градієнти розраховано в напрямку від об'єму сталі h до її поверхні $h=0$.

Fig. 3. Profiles for a gradient of the relative elemental density $-(dS(h)/dh)/S_0$ of surface interlayers for various surface regions: dependences 1–3 correspond to zones 1–3 in Fig. 1, a. Local gradients were calculated in direction from the steel volume h to surface $h=0$.

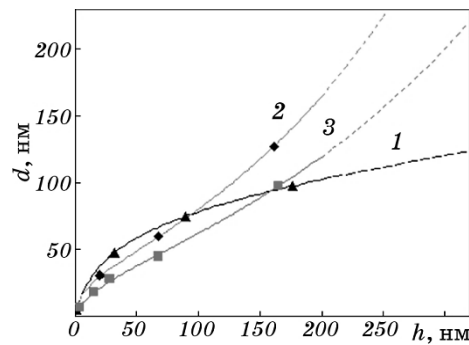


Рис. 4. Залежності діаметра механохімічно утворених під час тертя нанозерен від глибини розташування поверхневого прошарку для різних зон 1–3 тертьової поверхні (рис. 1, а): точки — результат аналізу експериментальних профілів на рис. 3; лінії — математична екстраполяція рівняннями (3).

Fig. 4. Dependences for diameter of nanograins mechanochemically induced at friction versus sintering depth of surface interlayer for various friction surface zones 1–3 (Fig. 1, a): points—the results of analysis of experimental profiles (Fig. 3); curves—the mathematical extrapolation by the Eqs. (3).

ненцієний розподіл $Y_2(h)$ навпаки — помірним збільшенням нанозерен в ущільнених прошарках та різким зростанням розміру в розрідженому підповерхневому шарі.

В рівняннях (3) особливою є константа A_2 , яка для трьох зон 1–3 змінюється у вузьких межах 65–70 нм та збігається з глибиною розташування максимально розрідженого прошарку $h = 60–75$ нм (рис. 2, а). Константа h_{02} набуває значення, характерні для субмікронного діапазону, і її величина зростає в 1,3 та в 5,6 рази для послідовності зон $2 \rightarrow 3 \rightarrow 1$. Тому експоненціальний розподіл $Y_2(h)$ стосується переважно елементно розрідженого підповерхневого дифузійного прошарку. З іншого боку, значення констант A_1 , h_{01} для зон 1–3 знаходяться в межах до 26 нм; тому швидка зміна діаметра зерна за логаритмічного розподілу $Y_1(h)$ стосується переважно нанозернового елементно ущільненого поверхневого шару.

Як і у випадку розподілів $d(h)$ (рис. 4), кореляційні криві 1 та 2 на рис. 5 демонструють різні тенденції структурних перетворень поверхневих шарів тертьової поверхні в зонах 1, 2 та змішаний тип — в зоні 3.

Атоми фосфору сприяють поширенню (зростанню константи h_0) як експоненціального, так й логаритмічного розподілів механохімічно утворених зерен, а залежно від типу хемічних зв'язків у поверхневому шарі (поява інтенсивної спектральної лінії P_1 в зоні 1) — також зростанню (в 3 рази) амплітуди логаритмічного розподілу $Y_1(h)$. Атоми ж цинку обумовлюють різке звуження логаритмічного

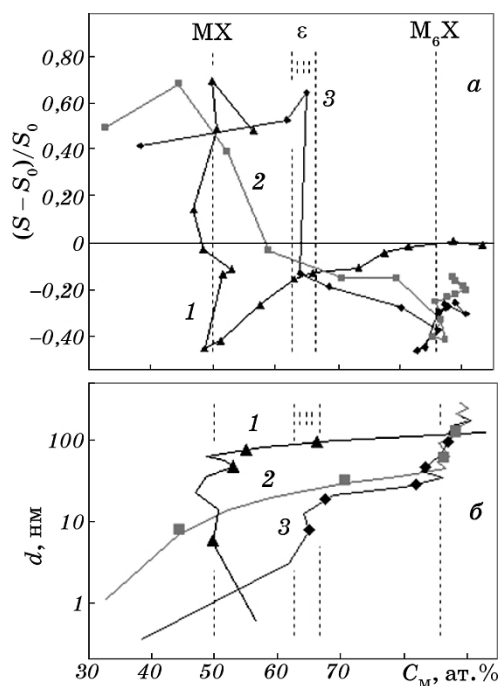


Рис. 5. Кореляційні залежності між елементною щільністю поверхневих прошарків (характеристика $Ch(h)$) (а), діаметром $d(h)$ механохімічно утворених поверхневих нанозерен сталі ШХ15 і сумарною концентрацією $C_M(h)$ карбідотвірних елементів та фосфору для різних зон 1–3 (рис. 1, а). На графіку (б): точки — експериментальні дані (рис. 4); криві — математична екстраполяція за рівняннями (3).

Fig. 5. Correlations between (a) the elemental density of surface interlayers (characteristics $Ch(h)$), (b) diameter $d(h)$ of mechanochemically induced surface nanograins of AISI 52100 alloy steel and summary concentration $C_M(h)$ of carbide-forming elements and phosphorus for various zones 1–3 (fig. 1, a). For Fig. b: points—experimental data (Fig. 4); curves—mathematical extrapolation by the Eqs. (3).

розподілу в зоні 2 (зменшення h_{01} в 4 рази відносно зони 3).

5. ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ

Відомо [15], що стаціонарний механічний контакт Герцогового типу між поверхнями твердих тіл характеризується наявністю двох різних зон пружної деформації: нормально стиснутої центральної та тангенційно розтягнутої периферійної. Аналіз поверхні зношеної сталеві кулі для випадку рис. 1, а свідчить про принципово різний вплив контактних напружень у вказаних зонах деформації на ха-

рактар механоактивованої та хемічно модифікованої перебудови поверхневого шару сталі ШХ15. Діаметер центральної зони 1 чітко (на макрорівні) збігається з діаметром точкового Герцового контакту 0,149 мм двох сталевих куль, який відповідає зоні пружного стискування за навантаження 20 Н [15]. Отже, зони 2 та 3 на початку знаходились у периферійній області за межами стаціонарного контакту, але особливість зони 3 полягає також у тому, що її розташування припадає на центральну зону стискування спряженої поверхні рухомої кулі.

Різна локалізація досліджених зон 1–3 в контактній парі пояснює стартові причини різнотипної перебудови поверхневого шару сталі, які відбувалися під хемічним впливом молекул композиції дитіофосфату в парафіні. За цих обставин слід відзначити якісно однакову ґрадієнтну будову поверхневих шарів, механохемічно утворених в різних зонах: наявність «позитивно високоґрадієнтного» (в напрямку поверхні) елементно ущільненого нанорозмірного поверхневого шару та «негативно низькоґрадієнтного» елементно розрідженого субмікронного підповерхневого.

Оскільки максимальне розрідження поверхневого шару різних зон 1–3 виявилось на однаковій глибині $h = 60–75$ нм, яка значно менше зони нормального пружного стискування [15], то можна припустити, що подібне розрідження спричинене тангенційною дією сили тертя. До подібного ж висновку можна дійти з порівняння вказаної глибини з амплітудами A_{02} розмірного експоненційного розподілу зерен $Y_2(h)$ у підповерхневих дифузійних прошарках — ці величини практично однакові (що вже відзначалося) як між собою, так й для зон 1–3. Але, з іншого боку, однакова локалізація максимального розрідження в різних зонах може також бути наслідком припинення руху, зняття навантаження зі сталеві кулі та одностайної в межах всього (рис. 1, а) сліду зношування водночас релаксації поверхневого шару. В будь-якому разі, вказаний максимально розріджений прошарок, зважаючи на його різний хемічний стан, не обов'язково повинен бути відшуканою міжфазною межею типу «адгезійний–дифузійний прошарки», але він є виділеним важливим елементом механохемічно створюваної під час тертя ґрадієнтної структури поверхневого шару.

Аналіза одержаних результатів, зокрема, фазових діаграм поверхневого шару (рис. 5), сприяє висновку, що міжфазна межа «адгезійний–дифузійний поверхневий прошарки» утворюється в місцях зміни знаку відносної елементної щільності прошарків типу «розріджений (з боку металу)–ущільнений (з боку поверхні)». Аналіза розподілів (3) (рис. 4) засвідчила, що найточніше подібній локалізації міжфазної межі відповідає амплітудна константа A_{01} логаритмічного розмірного розподілу зерен у поверхневих шарах (таблиця).

Порівняння зон 1 та 3 (зон нормального пружного стискування

ТАБЛИЦЯ. Передбачувані тиск та глибина розташування межі поділу фаз «адгезійний поверхневий шар–дифузійний підповерхневий прошарок».

TABLE. Predictions of siting depth and pressure for interface of ‘adhesive surface layer–diffusive under-surface interlayer’.

Ділянка сліду зношування кулі	Тиск (p), ГПа	Характеристичні розміри	
		h_{02} , нм	Глибина (A_{01}), нм
Зона 1	1,77	1043	25,7
Зона 2	0,32	188	7,2
Зона 3	0,42	249	8,4

поверхні під час тертя) виявляє не тільки істотні відмінності, але й певні загальні закономірності утворення їх поверхневих шарів, для прояву яких важливою є роль підповерхневого шару сталі.

У вхідній зоні 3, для якої характерні відсутність Zn, зменшена концентрація фосфору та порівняно значно вищий вміст Fe, адгезійний шар утворюється, ймовірно, безпосередньо на поверхні мартенситних зерен з виділених дрібнодисперсних частинок перехідних карбідів, які далі стають зародками сполук типу $M_{2-x}X$ (рис. 5 — ϵ -діапазон). Це підтверджується (як зазначено вище) тонкою структурою спектральної лінії вуглецю для зони 3 (рис. 1, б, крива 3), яка є характерною для спектра ϵ -карбіду заліза [14]. Перебіг реакцій може бути ініційованим дисоціацією молекул гексадекану та підтримуватися під час зношування поверхні глибинним проникненням вуглецю в підповерхневі шари сталі. Зокрема, таке проникнення атомів вуглецю в сталь та утворення ними підповерхневих «білих шарів» спостерігали методом радіоактивних ізотопів [16].

Зона 1 характеризується суттєво вищою енергетикою процесів. Після зняття навантаження з куль чотирикульової пари, як відомо з експериментальних спостережень, зона 1 для заданих умов тертя знаходиться на 0,5–1,5 мкм вище від зон 2 та 3. Враховуючи, що в Герцових контактах тиск зростає пропорційно характеристичним розмірам стиснутих зон, зробимо оцінку ймовірних тисків на різних поверхневих ділянках вже зношеної кулі (рис. 1, а), відштовхуючись від вимірних значень характеристичної глибини h_{02} експоненційного розмірного розподілу зерен у підповерхневих прошарках ($p \cong kh_{02}$).

Отже, максимальний Герців тиск у центрі зони 1 ($p_0 = 1,8$ ГПа [15]) в 4,2–5,5 разів вищий порівняно із зонами 2 та 3 (табл.) та перевищує твердість сталі ШХ15, що сприяло під час тертя розкладу мартенситу за кімнатних температур. Важливо, що енергії активації розкладу мартенситної структури сталі та молекул дитіофосфату одного порядку [7, 17]. Зокрема, температурна межа існування структури тетрагонального (гартувального) мартенситу збігається з діапазоном температур, в якому відбувається термічний розклад

дитіофосфатів цинку (160–180°C).

Фосфор специфічно вплинув на перебудову центральної зони 1 (рис. 2), спричинюючи суттєве зменшення концентрації елементів, здатних утворювати карбіди (Fe, Cr тощо). Характеристичною для цієї зони є спектральна лінія фосфору, розщеплена в її низькоенергетичній частині (рис. 1, б, крива 1). Така форма лінії фосфору є добре відомою, але специфічною для сталей та 3d-металів. Подібне «розщеплення» низькоенергетичної частини лінії фосфору проілюстровано, зокрема, в атласі [14] для випадку нестехіометричних сполук $\text{CuP}_x(\text{C})$. Ймовірно, що в зоні 1 виділення зародків (преципітатів) фази ϵ -карбіду заліза [17] водночас з дисоціацією молекул дитіофосфату приводять до утворення перехідних сполук типу карбофосфідів заліза: $\text{Fe}_{2-x}\text{C} \rightarrow \text{FeP}_x(\text{C})$. Це пояснює причини зсуву фазової сходинок на діаграмі (рис. 5) від ϵ -діяпазону в бік структурного типу M_6X .

Аналіза одержаних результатів дослідження також свідчить, що підповерхневий прошарок зони 1, який характеризується максимальним розрідженням структури до значень $Ch = -0,45$, був утворений фосфоровмісними сполуками, вказаного вище типу квазірівноважних структур (рис. 2, з). Цей нанозерновий прошарок знаходиться під міжфазною межею типу «розріджений–ущільнений прошарки» та, очевидно, ще не належить до адгезійного шару в комплексній структурі «адгезійний шар–дифузійний прошарок».

Якісно інші тенденції спостерігаються, коли порівнювати процеси в зонах 2 та 3 (периферійних зонах тангенційного розтягування в початковому пружному контакті [15]). В зоні 2 більше ймовірно перетворення залишкового аустеніту. Внаслідок швидшого, порівняно з зоною 1, зношування поверхні та насичення поверхневого шару атомами Zn (до 21 ат.%) блокуються процеси карбідоутворення, ймовірними є також механоактивовані процеси розчинення [17–19] статистично утворюваних зародків перехідних карбідних структур, що виявляється на діаграмі (рис. 5) як «розмивання» фазового ϵ -діяпазону з утворенням сполук структурного типу M_6X .

Отже, одержані результати досліджень обґрунтовують ключову роль стадії зародження карбідних структур заліза в мікроструктурних перетвореннях, що супроводжують механоактивований ($p_0 \cong 2,3 \text{ HV}$) динамічний розклад мартенситу за кімнатних температур. Структура адгезійного шару за умов її періодичного руйнування (зношування) розвивається як наслідок перетворення та різнотипної модифікації структури підповерхневого дифузійного прошарку за активного доступу матеріялу навколишнього (мастильного) середовища до поверхні металу, а стабільність адгезійного шару обумовлена, ймовірно, значною когерентністю межі «ущільнений–розріджений прошарки» та мінімізацією ентальпії градієнтно структурованого поверхневого шару в цілому.

Зроблені висновки підтверджує та обставина, що на молекулярному рівні дію дитіофосфатів легко заблокувати поверхнево-активними речовинами. Наприклад, навіть обмежені концентрації нафтенатів міді [8] за однакових умов тертя істотно впливають на товщину поверхневого адгезійного шару, механохімічно утворюваного під впливом дитіофосфату цинку, водночас з різкою зміною інших мікроструктурних властивостей поверхонь тертя.

6. ВИСНОВКИ

Результати дослідження поверхонь тертя сталеві пари свідчать про перебіг кількох різних процесів утворення ґрадієнтної нанозернової структури поверхневого шару сталі, спричинених закономірностями динамічної релаксації мартенситної структури під впливом різновекторних деформаційних напружень за участю молекул дитіофосфату цинку.

Ефективність діяклідитіофосфату полягає в здатності цієї сполуки сприяти механохімічному утворенню різних за розмірним розподілом у поверхневому шарі нанозернових структур з включенням у значних концентраціях її елементів до складу цих структур. Особлива роль у вказаних процесах належить фосфору, а також цинку (на противагу сірці та вуглецю), які на початкових стадіях кардинально змінюють результативність карбідних перетворень у поверхневих шарах сталі.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Б. И. Костецкий, И. Г. Носовский, А. К. Караулов, Л. И. Бершадский, Н. Б. Костецкая, В. А. Ляшко, М. Ф. Сагач, *Поверхностная прочность материалов при трении* (Київ: Техніка: 1976).
2. В. I. Kostetsky, *Wear*, **159**, No. 1: 1 (1992).
3. М. В. Кіндрачук, В. Ф. Лабунець, М. І. Пашечко, Є. В. Корбут, *Трибологія* (Київ: НАУ-друк: 2009).
4. P. A. Willermet, S. K. Kandah, W. O. Siegl, and R. E. Chase, *ASLE Transactions*, **26**, No. 4: 523 (1983).
5. J. M. Martin, M. Belin, J. L. Mansot, H. Dexpert, and P. Lagarde, *ASLE Transactions*, **29**, No. 4: 523 (1985).
6. L. L. Cao, Y. M. Sun, and L. Q. Zheng, *Wear*, **140**, No. 2: 345 (1990).
7. S. D. Likhterov, A. A. Fufaev, G. G. Kotova, and G. I. Shor, *Lubrication Science*, **6**, No. 2: 107 (1994).
8. A. B. Vipper, A. K. Karaulov, and O. A. Mischuk, *Lubrication Science*, **7**, No. 1: 93 (1994).
9. P. A. Willermet, R. O. Carter, P. J. Schmitz, M. Everson, D. J. Scholl, and W. H. Weber, *Proc. of 10th Int. Colloquium 'Tribology—Solving Friction and Wear Problems' (January 9–11, 1996)* (Esslingen: Technische Akademie Esslingen: 1996), vol. 3, p. 1791.

10. M. A. Nicholls, T. Do, P. R. Norton, M. Kasrai, and G. M. Bancroft, *Tribology International*, **38**, No. 1: 15 (2005).
11. H. Ma, R. Qiao, Y. Li, H. Chen, and T. Ren, *Surface and Interface Analysis*, **41**, No. 10: 779 (2009).
12. О. О. Міщук, О. В. Телемко, М. П. Цаплій, *Проблеми тертя та зношування*, **61**, № 2: 29 (2013).
13. Д. Бриггс, М. П. Сих, *Анализ поверхности методами оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии* (Москва: Мир: 1987).
14. В. Ж. Иванов, И. А. Брытов, В. В. Кораблев и др., *Атлас оже-спектров химических элементов и их соединений* (Москва: МХТИ: 1986) (Деп. № 6359-В86).
15. К. Джонсон, *Механика контактного взаимодействия* (Москва: Мир: 1989).
16. J. Schöfer, P. Rehbein, U. Stolz, D. Löhe, and K.-H. Zum Gahr, *Wear*, **248**, No. 1: 7 (2001).
17. М. В. Белоус, В. Т. Черепин, М. А. Васильев, *Преобразования при отпуске стали* (Москва: Металлургия: 1973).
18. А. В. Макаров, Л. Г. Коршунов, В. Б. Выходец, Т. Е. Куренных, Р. А. Саврай, *Физика металлов и металловедение*, **110**, № 5: 530 (2010).
19. Э. В. Козлов, Н. А. Попова, Л. Н. Игнатенко и др., *Изв. ВУЗов*, № 3: 72 (2002).

REFERENCES

1. B. I. Kosteckiy, I. G. Nosovskiy, A. K. Karaulov, L. I. Bershadskiy, N. B. Kostekaya, V. A. Lyashko, and M. F. Sagach, *Poverkhnostnaya Prochnost' Materialov Pri Trenii* [Surface Strength of Materials at Friction] (Kiev: Tekhnika: 1976) (in Russian).
2. B. I. Kostetsky, *Wear*, **159**, No. 1: 1 (1992).
3. M. V. Kindrachuk, V. F. Labunets, M. I. Pashechko, and Ye. V. Korbut, *Trybologiya* [Tribology] (Kyiv: NAU-Druk: 2009) (in Ukrainian).
4. P. A. Willermet, S. K. Kandah, W. O. Siegl, and R. E. Chase, *ASLE Transactions*, **26**, No. 4: 523 (1983).
5. J. M. Martin, M. Belin, J. L. Mansot, H. Dexpert, and P. Lagarde, *ASLE Transactions*, **29**, No. 4: 523 (1985).
6. L. L. Cao, Y. M. Sun, and L. Q. Zheng, *Wear*, **140**, No. 2: 345 (1990).
7. S. D. Likhterov, A. A. Fufaev, G. G. Kotova, and G. I. Shor, *Lubrication Science*, **6**, No. 2: 107 (1994).
8. A. B. Vipper, A. K. Karaulov, and O. A. Mischuk, *Lubrication Science*, **7**, No. 1: 93 (1994).
9. P. A. Willermet, R. O. Carter, P. J. Schmitz, M. Everson, D. J. Scholl, and W. H. Weber, *Proc. of 10th Int. Colloquium 'Tribology—Solving Friction and Wear Problems' (January 9–11, 1996)* (Esslingen: Technische Akademie Esslingen: 1996), vol. 3, p. 1791.
10. M. A. Nicholls, T. Do, P. R. Norton, M. Kasrai, and G. M. Bancroft, *Tribology International*, **38**, No. 1: 15 (2005).
11. H. Ma, R. Qiao, Y. Li, H. Chen, and T. Ren, *Surface and Interface Analysis*, **41**, No. 10: 779 (2009).
12. О. А. Мещук, О. В. Телемко, and М. П. Цаплій, *Problemy Tertya ta Znosuvannya* [Problems of Friction and Wear], **61**, No. 2: 29 (2013).

- (in Ukrainian).
13. *Practical Surface Analysis by Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy* (Eds. D. Briggs and M. P. Seah) (Chichester, NY: John Wiley & Sons: 1983).
 14. V. Zh. Ivanov, I. A. Brytov, V. V. Korablev et al., *Atlas Ozhe-Spektrov Khimicheskikh Elementov i Ikh Soedineniy* [Atlas of Auger Spectra of Chemical Elements and Their Compounds] (Moscow: MChTI, 1986) (Dep. No. 6359-B86) (in Russian).
 15. K. L. Johnson, *Contact Mechanics* (Cambridge: Cambridge University Press: 1985).
 16. J. Schöfer, P. Rehbein, U. Stolz, D. Löhe, and K.-H. Zum Gahr, *Wear*, **248**, No. 1: 7 (2001).
 17. M. V. Belous, V. T. Cherepin, and M. A. Vasiliev, *Prevrashcheniya pri Otpuske Stali* [Transformations at the Tempering of Steel] (Moscow: Metallurgiya: 1973) (in Russian).
 18. A. V. Makarov, L. G. Korshunov, V. B. Vyhodec, T. E. Kurenyh, and R. A. Savray, *Fiz. Met. Metalloved.* [Phys. Met. Metallogr.], **110**, No. 5: 530 (2010) (in Russian).
 19. Eh. V. Kozlov, N. A. Popova, L. N. Ignatenko et al., *Izvestiya VUZov*, No. 3: 72 (2002) (in Russian).