УДК 621.891, 620.194

О. О. Міщук, канд. фіз.-мат. наук, старш. наук. співроб.,
А. П. Павловський

ОСОБЛИВОСТІ МЕХАНОХІМІЧНИХ ПЕРЕТВОРЕНЬ СТАЛЕВИХ ПОВЕРХОНЬ ТЕРТЯ ПІД ВПЛИВОМ МАСТИЛА З ДРІБНОДИСПЕРСНИМ ДІОКСИДОМ ТИТАНУ

УкрНДІНП “МАСМА”, Київ

Досліджено механізми виникнення стійкої до мікроабразивного зношування особливої структури поверхонь тертя сталі мартенситного класу під впливом мастила з діоксидом титану різної дисперсності та поверхневого стану частинок.

Вступ. Специфічним засобом впливу на формування поверхневої структури металів під час тертя і, відповідно, ефективним засобом покращання трибологічних властивостей мастильного матеріалу є введення до складу останнього неорганічних наповнювачів [1; 2]. Найбільш вживаними є наповнювачі, що мають ламінарну (переважно гексагональну) кристалічну структуру, наприклад, дисульфід молібдену та графіт [1; 3–5]. Другу групу цього класу наповнювачів складають порошки металів, сульфідів вісмуту, оксидів кадмію тощо, яким властива відносно низька енергія кристалічної ґратки [6]. Кристалічна структура всіх вказаних матеріалів характеризується відносно низькими значеннями напружень зсуву, що полегшує перенесення молекулярних частинок наповнювача безпосередньо в контактну зону тертя та створення з їх участю зносостійкого поверхневого шару, який перешкоджає адгезії та пошкодженню металевих поверхонь пар тертя [7].

До принципово іншого класу наповнювачів слід віднести ультра та нанодисперсні фракції порошків надтвердих матеріалів (алмазів, нітриду бора, інших алмазоподібних речовин, фулеренів тощо) [8]. Чисто емпіричне застосування на практиці викликає, однак, абсолютно протилежні оцінки їх трибологічної ефективності. Причиною є висока міцність цих матеріалів, що сприяє абразивному пошкодженню металевих поверхонь тертя. Водночас, подібна характеристика наповнювачів за умови використання достатньо дрібнодисперсних фракцій перетворюється з головного недоліку на важливу позитивну властивість. Апріорі можна стверджувати, що

запорукою переходу від абразивної дії частинок цих наповнювачів до формування ними високоміцної поверхні тертя є здатність частинок закріплятися між мікровиступами поверхні тертя, а отже, відповідне співвідношення між параметрами шорсткості поверхонь тертя та геометричними розмірами частинок.

Загалом відзначимо, що в якості наповнювачів до мастильних матеріалів використовують практично ті ж кристалічні матеріали, що й для твердих мастильних покриттів на металах [9]. Водночас, посилення вимог до експлуатаційних властивостей перших створює необхідність пошуку інших, ефективніших за різними ознаками наповнювачів.

Постановка проблеми. Новий та певною мірою особливий клас неорганічних наповнювачів до мастил створюють оксиди перехідних металів. Ці сполуки краще відповідають нормам екологічної чистоти мастил, структурно стійкіші за високих температур, мають, здебільшого, низьку собівартість. За твердістю та міцністю на зсув кристалічної гратки оксиди перехідних металів займають позицію посередині між згаданими класами наповнювачів, але за механізмом дії все ж значно ближчі до другого з них [10].

Особливі ж властивості цих оксидів обумовлені, перш за все, змінними валентностями перехідних металів, їх здатністю до утворення різних типів сполук у механохімічних реакціях з мастильним середовищем під впливом металевих поверхонь тертя. Можливою є інтеркаляція в кристалічній гратці оксидів йонів лужних металів (наприклад, літію [11]) та водню. Наслідком стає виникнення на частинках оксиду відмінної за хімічним складом та властивостями зовнішньої оболонки та створення в об'ємі мастильного матеріалу під їх впливом колоїдних комплексів, що багатофункціонально впливають на процеси тертя [12; 13]. Водночас певною мірою виникає спорідненість оксидних наповнювачів також з наповнювачами вищевказаного першого класу. Це стосується можливості використання в технологіях виготовлення мастильних матеріалів порошкуватих оксидів перехідних металів відносно «грубої» дисперсії [14]. Так відомо, що порошки нанодисперсних матеріалів, їх виробництво та застосування створюють певну екологічну небезпеку. Тому в площині екологічної та економічної доцільності, зокрема проблеми здешевлення кінцевого продукту, постає питання про

ефективність у складі мастильного матеріалу оксидних наповнювачів з частинками не наноскопічного, а мікронного розміру.

Але на сьогодні механізми дії оксидів перехідних металів у складі мастильних матеріалів за умов тертя вивчено все ще недостатньо. Тільки на якісному рівні виявлено вплив кислотно-основних (лужних) властивостей базового мастильного середовища [14]. Залишаються недослідженими властивості створюваних оксидними наповнювачами поверхневих структур. Це не дозволяє, в кінцевому випадку, з достатньою достовірністю прогнозувати ефективність їх застосування на практиці.

Мета та завдання роботи. Метою роботи є дослідження механізму формування поверхонь тертя під впливом мастил із специфічними наповнювачами оксидного класу – оксидами перехідних металів. В роботі вивчається вплив характерного представника подібних наповнювачів – порошків діоксиду титану різної дисперсності – на трибологічні властивості літійового мильного мастила, хімічний склад та закономірності виникнення на поверхнях сталі мартенситного класу особливих тертьових структур.

Об'єкти та методи досліджень. Тертя та зношування сталі ШХ15 (ГОСТ 21022-75) досліджували з використанням кінематичних схем: "куля-площина" на пристрої тертя зворотно-поступального руху Optimol SRV (ASTM D 5707) та стандартної чотирикулькової на пристрої Falex FB FW Test Machine (ASTM D 2266 та ГОСТ 9490). Елементами пар тертя були загартовані на мартенсит кулі діаметром 12,7 мм та таблетки діаметром 25,4 мм твердістю HRC 62-64 з кінцевою шорсткістю поверхні R_a<0,1 мкм. Вимірювали силу тертя, температуру пари тертя та діаметри слідів зношування куль. Вивчали властивості поверхонь тертя.

В якості наповнювачів використовували дрібнодисперсні порошки діоксиду титану, що є характерним представником оксидних наповнювачів двох типів: а) зразки оксидного порошку з нанорозмірними зернами (n-TiO_2) Калушського дослідно-експериментального заводу ІХП НАН України, отримані методом пірогенного синтезу з хлориду $TiCl_4$ в $O_2/N_2/H_2$-факелі, з ефективною питомою поверхнею 50 $м^2/г$; стехіометричний склад діоксиду титану підтверджено нами методом Оже-спектроскопії; б) зразки оксидного порошку з частинками мікронного розміру (μ-TiO_2), син-

тезовані згідно з ТУ 6-09-4929-80, ефективний діаметр частинок 2 мкм; наша перевірка стехіометричного складу порошку μ-TiO_2 засвідчила наявність на частинках поверхневого прошарку з заниженим вмістом кисню, що відповідає дрібнодисперсному діоксиду титану з гідратованою поверхнею частинок [14]. Хімічний склад наповнювачів досліджували методом електронної спектроскопії, для чого зразки порошків попередньо пресували у вигляді тонкої плівки на поверхні металевого індію.

Як базові для досліджень виготовили модельні зразки літійового мильного мастила, загущеного 10 % мас. стеарату літію без додатків та наповнювачів: мастила типу Літол-24 [1] але без антиокиснювального додатку. Зацікавленість подібною базою обумовлена, зокрема, відомим явищем інтеркаляції йонів літію в гратці діоксиду титану [11] та можливістю відносно простого регулювання кислотно-лужними характеристиками мастила [1].

Наповнювач до мастила вводили шляхом перемішування в різних концентраціях. Триботехнічні випробування проводились не пізніше, ніж через 1 год. після замішування наповнювача.

Поверхні тертя досліджували з використанням Оже-мікрозонду методами растрової електронної мікроскопії, електронної Оже-спектроскопії та ступінчастого розпорошення поверхневих шарів йонами аргону.

З метою вивчення структурних особливостей різних поверхонь тертя досліджували характеристику щільності поверхневих прошарків [15; 16]:

$$Характеристика = (S_n - S_{\text{vol}}) / S_{\text{vol}},$$

де $S_n = \sum_i I_{in} / g_i$ – сума нормованих інтенсивностей спектральних ліній всіх елементів у *n*–ій точці концентраційного профілю; g_i – коефіцієнт відносної чутливості *i*-го елемента; S_{vol} – значення S_n в об'ємі метала. Величини I_{in} / g для різних елементів, виміряні за однакових умов запису Оже-спектрів, характеризують «парціальні щільності» цих елементів у певних поверхневих прошарках металу.

Результати досліджень та їх обговорення. Відомо, що мильний загусник досліджуваного базового мастила сприяє внесенню та накопиченню на сталевих поверхнях тертя дрібнодисперсних

частинок зношування та наповнювача, взаємодія яких між собою та з поверхнею тертя обумовлює умови формування зносостійких поверхневих структур [15; 17]. Вплив дисперсності порошків діоксиду титану як наповнювача мастил вивчали за умов зворотно-поступального руху (рис. 1).

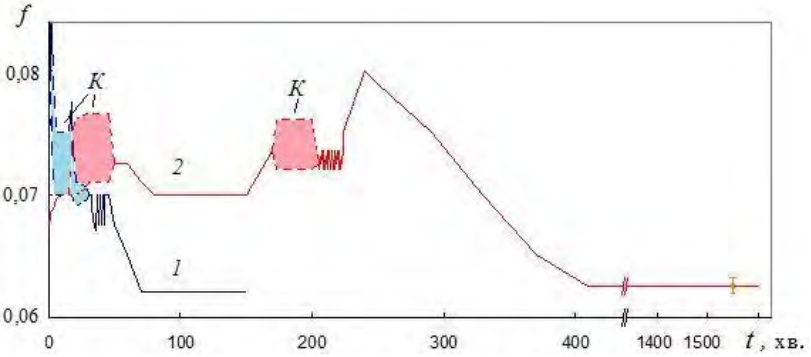


Рис. 1. Залежність коефіцієнта тертя *f* зворотно-поступального руху пари «куля-площина» від часу тертя *t* : *1* – наповнювач з нанорозмірними зернами (*n*-TiO_2); *2* – наповнювач з частинками мікронного розміру (μ-TiO_2), *K* – діапазон швидких коливань коефіцієнта. Частота коливань кулі 50 Гц, навантаження 200 Н, амплітуда коливань 1 мм, концентрація наповнювача 5 % мас., лужне число базового зразка мастила 0,2 мгКОН/г

Коефіцієнт тертя характеризує зміни фізико-хімічного стану контактної зони. Його залежність (рис. 1) відображає особливість, властиву за умов зворотно-поступального руху процесам тертя під впливом мастильного матеріалу з ультрадисперсним абразивним наповнювачем – наявність періоду *K* швидких (в межах інерційності пера самописця) коливань, який змінюється періодом повільних коливань (з частотою близько 1 $хв^{-1}$), далі повільний перехід через максимум, що завершується встановленням сталої впродовж тривалого часу мінімальної величини коефіцієнта.

Аналіз рис. 1 свідчить, що період виходу на стаціонарний режим тертя для випадку застосування нанонаповнювача *n*-TiO_2 в порівнянні з мікронним μ-TiO_2 зменшується приблизно в 6 разів (близько 60 та 400 хв. відповідно). Дослідження поверхонь сталевої пари методами оптичної мікроскопії виявили, що впродовж цього періоду в зоні тертя утворюється поверхневий шар світло-сірого

кольору, добре видного на тлі вихідної поверхні сталі та поверхні тертя. Ця світло-сіра поверхнева структура починає зароджуватись у крайніх точках зворотно-поступального руху (точках нульової швидкості) на площинній поверхні тертя (поверхні таблетки) в період коливань K (рис. 1) та у випадку нанонаповнювача n-TiO_2 порівняно швидко розповсюджується вздовж всієї поверхні тертя. У випадку мікронного μ-TiO_2 напрацювання подібної структури на всій поверхні тертя та зменшення коефіцієнта тертя до стаціонарного значення відбулося лише після такого зношування кулі, коли контактна зона тертя в точках нульової швидкості почала перекривати центральну частину лінійної доріжки тертя.

Результати Оже-спектральних досліджень концентраційного профілю «світло-сірої» структури поверхні тертя таблетки (площинного елементу пари) для випадку нанонаповнювача n-TiO_2 наведено на рис. 2.

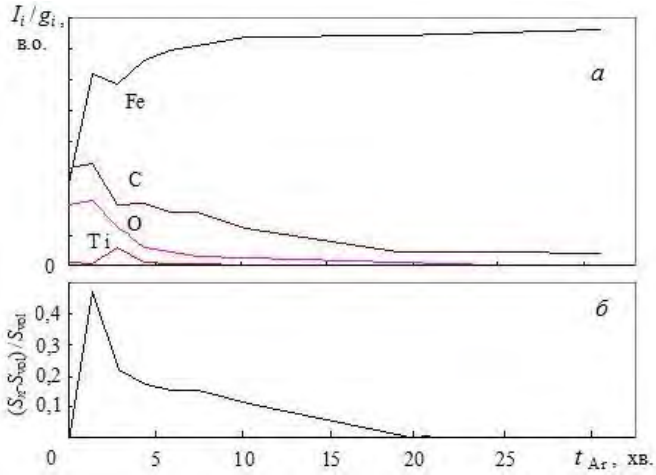


Рис. 2. Профілі «парціальних щільностей» елементів (*а*) та характеристики щільності поверхневих прошарків (*б*) у «світло-сірій» структурі поверхні тертя площинного елементу пари «куля-площина» для випадку наповнювача з нанозернами n-TiO_2: t_{Ar} – тривалість йонного розпорошення поверхні тертя аргоном

Аналіз профілів на рис. 2, *а* виявляє, що на межі з об'ємом сталі «світло-сіра» структура складається з насиченого вуглецем поверхневого шару сталі товщиною близько 35 нм, який в напрям-

ку поверхні межує: з нанопрошарком цементиту (20 нм), наступним прошарком (9 нм), що містить домішку титану та має приблизний елементний склад $(Fe_3C)(TiO_2)_{0,3}$, та зовнішнім поверхневим шаром (8 нм) оксокарбіду заліза типу $Fe_2CO_{0,7}$.

Досліджена поверхнева «світло-сіра» структура має підвищену щодо об'єму сталі щільність (рис. 2, *б*), що, враховуючи її тонкоплівковість, пояснює для даного випадку відносно невисокі протизношувальні характеристики мастила з наповнювачем і узгоджується з результатами досліджень [15, 16].

Багатофункціональність дії оксидного наповнювача в мастилі можна забезпечити, змінюючи властивості створюваної зовнішньої оболонки його частинок. За результатами роботи [14] ефективність мікронного наповнювача μ-TiO_2 з гідратованою поверхнею проявляється в кислому мастильному середовищі. Враховуючи цю обставину, для подальших досліджень були виготовлені модельні зразки базового мастила, що мали залишок стеаринової кислоти в структурі мильної дисперсної фази та ненульове кислотне число. З метою використання висновків роботи [18] дослідили одностороннє тертя ковзання чотирикулькової сталевої пари.

Вплив концентрації оксидного наповнювача з частинками мікронного розміру μ-TiO_2 на протизношувальні та антифрикційні характеристики мастила проілюстровано на рис. 3. Оксидний наповнювач μ-TiO_2, як і у випадку тертя при зворотно-поступальному русі (рис. 1), покращує переважно тільки антифрикційні властивості мастила (до 24 %).

Однак, аналіз залежностей на рис. 3 виявляє три характерних діапазони концентрації наповнювача: до 2 % – зростання інтенсивності зношування та сили тертя, в діапазоні 2-5 % – їх зменшення та досягнення мінімальних значень, вище 5 % – наступне відносно повільне зростання та перехід ще через один максимум.

Методом оптичної мікроскопії у другому діапазоні концентрацій спостерігали появу слідів зношування куль з темним відтінком поверхні. Результати попередніх спектральних досліджень засвідчили в цьому випадку наявність суттєвого окиснення поверхневого шару сталі. Це діапазон чисто хімічного (лужного) впливу частинок діоксиду. Вже за концентрацій близько 3 % проявляється мікроабразивний вплив частинок оксидного наповнювача, що обумовлює наступне зростання сил тертя та зношування (рис. 3).

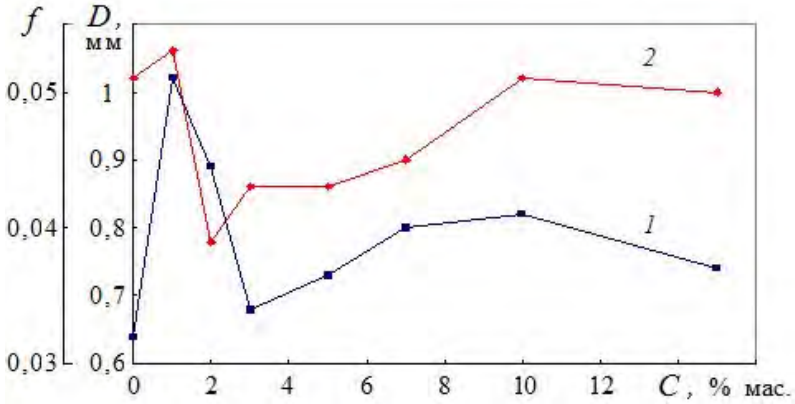


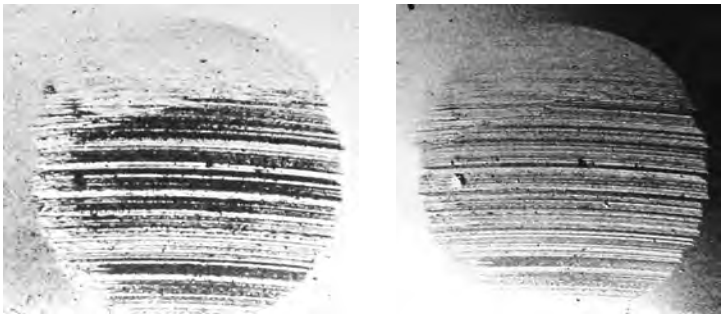
Рис. 3. Залежність діаметру сліду зношування D стаціонарних куль чотирикулькової пари тертя (*1*) та коефіцієнту тертя f (*2*) від концентрації C оксидного наповнювача з частинками мікронного розміру μ-TiO_2. Частота обертів 1450 хв.$^{-1}$, навантаження 390 Н, кімнатна температура, тривалість тертя 1 год., кислотне число базового зразка мастила 1,0 мгКОН/г

Водночас за концентрацій вищих за 5 % створюється поверхневий шар з новою структурою сірого (швидше, сріблястого) кольору, подібною до такої, яку спостерігали за умов зворотно-поступального руху. Її відносна площа на поверхні тертя зростає із збільшенням концентрації наповнювача. Вигляд кривих на рис. 3 в останньому діапазоні концентрацій наповнювача засвідчує, що утворення «сріблястої» структури призводить до припинення зростання величин досліджуваних трибологічних характеристик та сприяє оптимізації параметрів тертя та зношування пари тертя. Отже, «сріблясta» структура є стійкою до мікроабразивного зношування.

З метою пояснення механізму утворення «сріблястої» структури методами електронної мікроскопії та Оже-спектроскопії ретельно досліджено поверхні тертя чотирикулькової пари для екстремальних величин коефіцієнту тертя та діаметру сліду зношування (рис. 3). На рис. 4 проілюстровано фазовий контраст та топографічний рельєф поверхні тертя стаціонарної кулі.

«Сріблястій» поверхневій структурі відповідають світлі ділянки електронно-мікроскопічного зображення (рис. 4, *а*). Найщільніша структура сформована в верхній частині сліду зношування кулі. Бачимо наявність чіткої межі між «сріблястою» та звичайною струк-

турами поверхні тертя, яка обумовлена принципово різним характером структурних перетворень поверхневого шару сталі на вказаних ділянках [19–21]. Зауважимо, що на поверхні доріжки тертя контрзразка (рухомої кулі) вказані структури віддзеркалюються з відповідним топографічним та фазовим контрастом.



а *б*

Рис. 4. Електронно-растрові зображення (×75) сліду зношування стаціонарної сталевої кулі чотирикулькової пари тертя в пружно-відбитих електронах: *а* – режим реєстрації COMPO, *б* – TOPO. Концентрація наповнювача μ-TiO_2 10 % мас

Використовуючи термінологію роботи [18], виявляємо, що в межах звичайної поверхні тертя сталі ШХ15 формується топографічний рельєф з періодично розташованими на відстані 98±2 мкм один від одного «відтисненими пагорбами» та менш вираженими зсунутими (вниз – згідно з зображенням рис. 4) на 15±0,2 мкм відносно них «прорізами». Це пов'язано з незавершеністю та тривалим перебігом під впливом імпульсних деформаційних напружень у контактній зоні [20] процесів розкладу структури мартенситу, зокрема, перетворенням плівок *ε*-карбіду в цементит у поверхневих шарах пари тертя [18]. Про це свідчить і доволі значний діаметр сліду зношування кулі (0, 82 мм). Між «відтисненими пагорбами» на різних ділянках звичайної поверхні тертя спостерігаємо рельєф з «наведеною» структурою, що характеризується відстанню між смугами ковзання 9,3±0,2 мкм. Виявлені величини відрізняються на 10–20 % від таких для базового мастила [18], що, ймовірно, пов'язано також з впливом наповнювача на формування структури поверхневого шару [21].

За межею, за якою сформована «сріблясta» структура поверхні тертя, грубі смуги «відтиснених пагорбів» зникають. Електронно-мікроскопічні дослідження виявляють (рис. 5), що «сріблясta» структура є наслідком вже тонкого вибіркового стирання та відтиснення окремих ділянок поверхні зразка під впливом поверхні контрзразка, після чого виникає топографічний рельєф з періодичною «наведеною» структурою. Зникнення «відтиснених пагорбів» та «прорізів» у межах «сріблястої» структури свідчить, згідно з висновками [18], що наповнювач у цьому випадку сприяє блокуванню процесів утворення цементиту в поверхневих шарах сталі.

Дослідження тонкої структури топографічного рельєфу в «сріблястій» зоні методами електронної мікроскопії виявляє наявність фазового контрасту в поперечному до сил тертя напрямку (рис. 5) між мікровершинами (світлі смуги) та мікровпадинами (темніший відтінок) рельєфу з періодом близько 6,0±0,8 мкм.

Аналіз топографії вхідної зони тертя (рис. 5, *а*) виявляє наявність зародків нових смуг (зона *Д*), що свідчить про динамічний стан структури поверхні. Утворення нових смуг проявляється внаслідок відтиснення та розшарування вершини «наведеної» структури під впливом, ймовірно, додаткового, поперечного до сил тертя тиску, який має місце внаслідок зношування, повільної зміни геометричних розмірів та поступового поперечного зміщення (просідання) поверхні контрзразка в чотирикульковій парі тертя. Аналіз поверхні в місцях вхідної тертьової та навколишньої зон (рис. 5, *б*) виявляє наявність конгломератів дрібнодисперсних частинок діаметром 2,1–2,5 мкм (частинки *1*) на відстані 3-6 мкм від поверхні тертя та 1,3–1,8 мкм (частинки *2*) безпосередньо в межах зародків смуг ковзання. Дрібнодисперсні частинки, подібні останнім, упорядковано розташовуються в мікровпадинах (рис. 5, *в*) та, ймовірно, приймають участь у формуванні структури «сріблястої» зони поверхні тертя.

Результати спектральних досліджень інтегрального концентраційного профілю «сріблястої» структури (рис. 5, *а*) поверхні тертя, виконані з одночасним включенням у зону спектрального аналізу (зону пучка первинних електронів) мікровершин та мікровпадин топографічного рельєфу, проілюстровано на рис. 6.

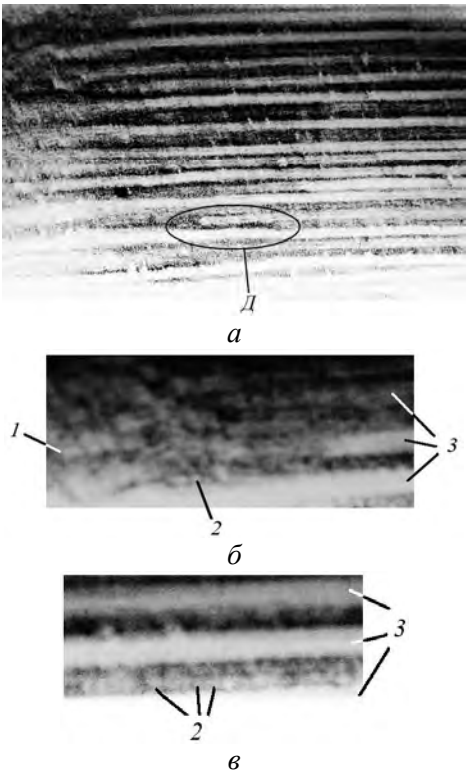


Рис. 5. Зображення ділянок «сріблястої» структури поверхні тертя стаціонарної кулі чотирикулькової пари у вторинних електронах (режим реєстрації SEI): *а* – топографія «сріблястої» структури поверхні на вході в зону тертя (збільшення ×450), *б* – межа між вихідною поверхнею сталі та вхідною зоною тертя (×700), *в* – сусідні смуги періодичної структури на відстані 60 мкм від початку зони тертя (×1500); *Д* –зона динамічної зміни рельєфу; *1, 2* – частинки зношування та наповнювача, *3* – вершини періодичної структури топографічного рельєфу. Тривалість тертя 1 год. Концентрація наповнювача μ-TiO_2 10 % мас

Аналіз профілю (рис. 6, *а*) виявляє, що в об'ємі «сріблястої» структури існує прошарок оксокарбідів заліза товщиною близько 130 нм, що вміщує домішку титану з локальною концентрацією 3,2–4 ат. %. В максимумі концентрацій вуглецю та кисню (на глибині 93 нм від поверхні) елементний склад оксокарбідного прошарку відповідає формулі $Fe_{0,9}COTi_{0,11}$, яку з достатньою точністю можна

представити також у вигляді: $(Fe_{0,45}Ti_{0,05}O_{0,5})_2C$. Остання формула свідчить про можливість відновлення титану в «сріблястій» структурі поверхневого шару.

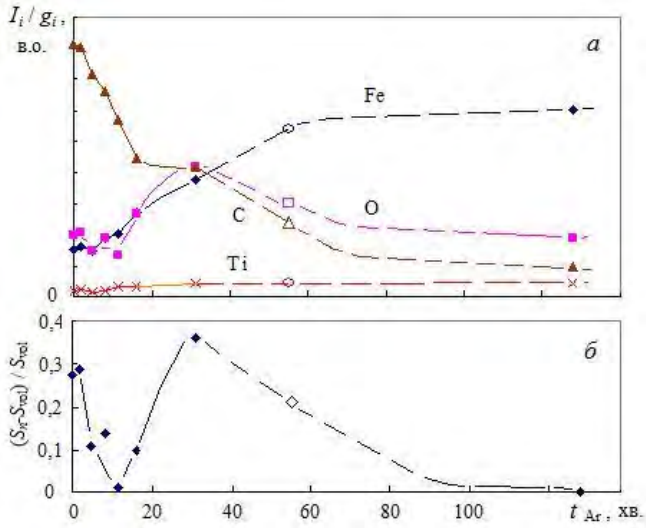


Рис. 6. Профілі «парціальних щільностей» елементів (*а*) та характеристики щільності поверхневих прошарків (*б*) у «сріблястій» структурі поверхні тертя стаціонарної сталевої кулі чотирикулькової пари для випадку наповнювача з мікронними частинками μ-TiO_2

Як і у випадку тонкоплівкової «світло-сірої» структури, сформованої за умов зворотно-поступального руху під впливом нано-наповнювача *n*-TiO_2 (рис. 2), «сріблясta» структура поверхневого шару, що виникає за одностороннього тертя ковзання чотирикулькової пари під впливом мікронного наповнювача μ-TiO_2, має також підвищену порівняно з об'ємом сталі щільність (рис. 6, *б*). Це пояснює, з одного боку, її стійкість щодо абразивної дії наповнювача, а з іншого – причини зниження протизношувальних характеристик мастила з наповнювачем відносно базового [15; 16] (рис. 3).

Для подальшого дослідження причин фазового контрасту поверхні тертя (рис. 4, *а* та 5) зроблено Оже-аналіз її окремих характеристичних точок (табл. 1). З метою кращого фокусування первинного електронного пучка дослідження проведено за мінімальних величин його струму в режимі реєстрації інтегральних спектрів.

Таблиця 1

Локальний елементний склад поверхневих шарів у характеристичних точках поверхні тертя

Номер точки	Характеристика ділянки	Концентрація, ат. %				Стехіометрія
		Fe	O	C	Ti	
Зона звичайної поверхні тертя						
1А	Вершина	39,6	26,8	33,4	0,2	$(Fe_{0,59}O_{0,4})_2C$
1Б	Впадина	23,6	34,3	29,4	12,7	
1В	Частинка зносу на вершині	35,7	28,8	28,8	6,7	
Перед входом у зону «сріблястої» структури						
2	Частинка *1* (рис. 5, *б*)	36,4	34,4	26,5	2,7	
Зона «сріблястої» структури – адсорбційний шар						
3А	Мікровершина	29,5	18,3	47,6	4,6	
3Б	Мікровпадина	18,3	22,7	59,0	0	
Зона «сріблястої» структури – оксокарбідний шар						
4А	Мікровершина 1	31,9	32,5	33,6	2,0	$(Fe_{0,47}Ti_{0,03}O_{0,48})_2C$
4Б	Мікровпадина 1	28,9	23,7	45,8	1,6	
5А	Мікровершина 2	33,4	29,6	33,1	3,9	$(Fe_{0,5}Ti_{0,06}O_{0,45})_2C$
5Б	Мікровпадина 2	37,8	28,2	32,7	1,3	$(Fe_{0,58}Ti_{0,02}O_{0,43})_2C$
Зона динамічної «сріблястої» структури – оксокарбідний шар						
6А	Мікровершина 3	30,2	28,5	39,0	2,3	
6Б	Мікровпадина 3	33,0	27,9	38,7	0,4	
6В	Зародок нової мікровершини	37,7	29,0	33,3	0	$(Fe_{0,57}O_{0,44})_2C$

В зоні звичайної поверхні тертя, як і передбачали, підвищена концентрація домішки титану в структурі поверхневих прошарків спостерігається в межах впадин, які знаходяться в основі «відтиснених пагорбів» (табл., точка поверхні 1Б). Натомість, на вершинах цих пагорбів (точка 1А) концентрація титану мінімальна, а співвідношення концентрацій заліза, вуглецю та кисню є характерним для підкисненого ε-карбіду.

Суттєво іншу картину маємо в межах «сріблястої» структури поверхонь тертя (див. рис. 5). Вже для адсорбційного шару реєструємо титан на типовій мікровершині «наведеної» структури (табл., точка 3А) та його відсутність у сусідній мікровпадині (точка 3Б) за наявності підвищеної концентрації вуглецю та, в меншій мірі, кисню.

Після розпорошення адсорбційного шару йонами аргону зберігається тенденція вищої концентрації титану на мікровершинах «сріблястої» структури (точки 4А та 5А) порівняно з сусідніми мікровпадинами (точки 4Б та 5Б). Проілюструємо її своєрідною фазовою діаграмою оксокарбідного поверхневого шару, співставляючи концентрацію заліза з концентраціями інших елементів (рис. 7).

Аналіз фазової діаграми (рис. 7) свідчить, що мікроструктура оксокарбідного шару сталевої поверхні тертя створюється в зоні «сріблястої» структури на мікровершинах смуг ковзання як наслідок поєднання двох кристалічних структур: ε-карбіду Fe_2C та оксиду заліза FeO. З цієї ж діаграми робимо висновок, що титан відновлюється з діоксиду тільки на мікровершинах «сріблястої» структури та модифікує оксокарбідний шар з тенденцією утворення включень типу TiC_x. У впадинах спостерігаємо іншу тенденцію накопичення титану – у вигляді діоксиду TiO_2 (рис. 7, *б*).

Фазова діаграма (рис. 7) відображає також й компонентний склад досліджених мікрочастинок (табл., точки 1В та 2), в яких спостерігаємо підвищену порівняно з іншими точками поверхні концентрацію титану. Але основними елементами цих частинок є залізо та вуглець, що свідчить про механохімічні перетворення в контактній зоні тертя частинок наповнювача TiO_2, ε-карбіду та оксидних наночастинок зношування сталі [15, 18] з утворенням нової дрібнодисперсної карбоксидної речовини з середнім діаметром частинок близько 1,5 мкм (рис. 5, *б* та *в*, частинки *2*).

Особливу тенденцію в зоні «сріблястої» структури виявлено в межах зародків нових смуг ковзання. Мікровершина материнської смуги (табл., точка 6А) збагачена порівняно з іншими смугами вуглецем. Основа смуги (точка 6Б) збіднена порівняно з відповідними сусідніми мікровпадинами інших смуг на титан. Зародок нової мікросмуги (точка 6В), що відтискується від материнської, вже відповідає загальній оксокарбідній структурі інших максимумів, але характеризується нульовою концентрацією титану (табл. 1).

Порівняння табличних даних з фазовою діаграмою (рис. 7) свідчить, що утворення нової смуги ковзання відбувається в напрямку початкового виникнення структури типу карбіду титану TiC_x на материнській смузі, подальшого зменшення її кількості (об'єму) в процесі відтиснення нової дочірньої смуги та збільшення кількості структури ε-карбіду Fe_2C. Можна передбачити, врахову-

ючи елементний склад інших мікровершин (табл.1, точки 4А та 5А), що в подальшому у складі цієї оксокарбідної структури повинна збільшуватись концентрація титану.

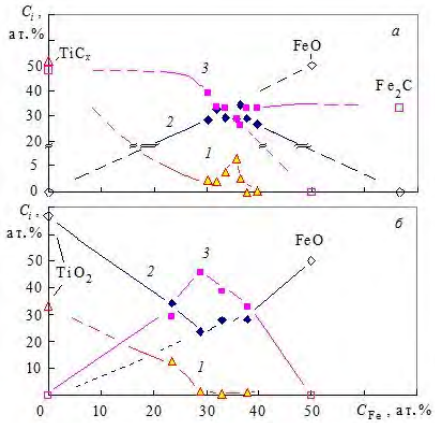


Рис. 7. Фазова діаграма поверхневого шару сталевої поверхні тертя на вершинах пагорбів (*а*) та у впадинах (*б*) – кореляційні залежності між величинами концентрації заліза C_{Fe} та концентраціями інших елементів C_i (табл. 1): *1* – титану, *2* – кисню, *3* – вуглецю

Аналіз стехіометрії елементного складу оксокарбідних фаз «сріблястої» структури, як і «світло-сірої» за умов зворотно-поступального руху, підтверджує їх залежність від початкових процесів виділення в тертьових зонах поверхневих плівок ε-карбіду, що є наслідком розкладу мартенситної структури поверхневих шарів пари тертя [18].

В зв'язку з виявленими тенденціями слід відзначити подібність елементного складу зародку нової смуги в зоні «сріблястої» структури та «відтисненого» пагорбу в звичайній зоні тертя (табл., точки 6В та 1А).

Висновки. За результатами досліджень впливу порошків дрібнодисперсного діоксиду титану в якості наповнювача мильного мастила можуть бути зроблені наступні узагальнення:

1. В цілому, спостерігається потрійний вплив оксидного наповнювача, типу оксидів перехідних металів, на трибологічні властивості мастила з погляду на перетворення структури поверхонь тертя: а) хімічний

(як лугу) за малих концентрацій; б) мікроабразивний, що сприяє підвищенню інтенсивності зношування та коефіцієнту тертя металевої пари; в) створення за вищих концентрацій особливої (для діоксиду титану візуально світло-сірої, сріблястої тощо) плівкової структури поверхні тертя, що має тонкий періодичний в поперечному до тертя напрямку топографічний мікрорельєф, захищає метал від мікроабразивного зношування та зменшує коефіцієнт тертя.

2. «Сріблясta» структура зароджується на вершинах мікросмуг ковзання як наслідок відновлення титану в оксиді TiO_2 та формування структурної суміші карбіду титану TiC_x, ε-карбіду Fe_2C та оксиду заліза FeO.

3. Механохімічні перетворення частинок наповнювача TiO_2, ε-карбіду та оксидних наночастинок зносу сталі завершуються утворенням в контактній зоні тертя нової дрібнодисперсної речовини (карбоксидів заліза і титану), частинки якої утримуються молекулами мастила на різних ділянках поверхні тертя та стабілізують її структуру після періоду припрацювання сталевої пари.

4. Використання у складі мастила нанодисперсних порошків оксидного наповнювача суттєво скорочує перехідний період формування захисної поверхневої структури. Водночас, ефективність у якості наповнювачів оксидів перехідного металу з частинками мікронного розміру, яка обумовлена закономірностями механохімічного формування нових карбоксидних частинок у зоні тертя, може регулюватися кислотно-основними властивостями базового мастильного середовища.

Список літератури

1. *Ishchuk Yu.L.* Lubricating grease manufacturing technology. – New Delhi: New AGE International Publishers, 2005. – 224 p.

2. *Жевнов В.В.* О влиянии ультрадисперсных наполнителей на реологические свойства пластичних смазок // Трени и знос. / В.В. Жевнов, В.А. Смуругов, И.О. Деликатная, Т.Г. Чмыхова, Е.Н. Волинянко – 2001. – Т. 22, № 6. – С. 699–702.

3. *Martin J.M.* Superlubricity of molybdenum disulphide // *Physical Review B* (The American Phys.Soc.). / J.M. Martin, C. Donnet, T.Le. Monge – 1993. – V. 48, N 14. – P. 10583–10586.

4. *Savan A.* Modern solid lubricating: Recent developments and applications of MoS_2 // Lubrication Science. / A. Savan, E. Pfluger, P. Voumard, A. Schroer, M. Simmonds – 2000. – No. 12. – P. 185–203.

5. *Donnet C.* Tribochemistry of diamond-like carbon coatings in various environments // Surface and Coatings Technology. / C. Donnet, M. Belin, J.C. Auge, *et al*. – 1994. – V. 68/69. – P. 626–631.

6. *Волобуев Н.К.* Влияние ультрадисперсных порошков металлов на свойства смазочных материалов // Трение и износ. / Н.К. Волобуев, В.Д. Данилов, А.А. Кузнецов – 1994. – Т. 15, № 5. – С. 871–876.

7. *Dayson C.* The friction of very thin solid film lubricants on surfaces of finite roughness // *ASLE Transactions.* – 1971. – V. 14. – P. 105–115.

8. *Люты М.* Методология создания смазочных материалов с наномодификаторами // Трение и износ. / М. Люты, Г.А. Костюкович, А.А. Скаскевич, В.А. Струк, О.В. Холодилов – 2002. – Т. 23, № 4. – С. 411–424.

9. *Ковалев Е.П.* Твердосмазочные покрытия для машин и механизмов, работающих в экстремальных условиях (обзор) // Трение и износ. / Е.П. Ковалев, М.Б. Игнатьев, А.П. Семенов, Н.И. Смирнов, Н.В. Неволин, В.Ю. Фоминский – 2004. – Т. 25, № 3. – С. 316–336.

10. *Витязь П.А.* Триботехнические свойства тонких металлических покрытий с наноразмерными наполнителями // Трение и износ. / П.А. Витязь, М.А. Леванцевич, Н.Н. Максимченко, Т.И. Бодрых, Л.И. Степанова – 2004. – Т. 25, № 6. – С. 593–601.

11. *Миронюк І.Ф.* Електронна структура та властивості діоксиду титану, інтеркальованого металевим літієм //Фізика і хімія твердого тіла. / І.Ф. Миронюк, В.В. Лобанов, Б.К. Остафійчук, І.І. Григорчак, Р.В. Ільницький – 2001. – Т. 2, № 3. – С. 493–499.

12. *Kumar A.* Ti-complex grease: A versatile grease for industry / Proc. Int. Conf. Industrial Tribology, Calcutta, India, December 2-5 1997. / A. Kumar, S.C. Nagar, E. Syanna, K.P. Naithani, M.M. Rai, A.K. Bhatnagar – 1997. – P. 433–422.

13. *Senthivel P.* Titanium-lithium complex grease – a high performance grease for industrial applications // NLGI Spokesman. / P. Senthivel, S.C. Nagar, A. Kumar, T.L. Nanda, K.P. Naithani, R.K. Malhotra, R.P. Verma, B.M. Bansal – 2006. – V. 70, No. 2. – P. 10–15.

14. *Міщук О.О.* Дослідження ефективності кислотно-лужних комплексів у складі мастильних матеріалів // Автошляховик України. / О.О. Міщук, Ю.Г. Горпинко, А.П. Павловський, А.В. Богайчук – 2010. – № 1. – С. 18–21.

15. *Іщук Ю.Л.* Змащувальна дія мастил з погляду на структуру поверхневих шарів металу / Ю.Л. Іщук, О.О. Міщук, А.В. Богайчук та ін. // Проблеми тертя та зношування: наук.-техн. зб. – К.: Вид-во НАУ «НАУ-друк», 2010. – Вип. 53. – С. 251–268.

16. *Ishchuk Yu.L.* Lubricating properties of high performance greases for various applications: ratings of efficiency // Eurogrease. / Yu.L. Ishchuk, O.A. Mishchuk, O.A. Makedonsky, A.V. Shaposhnyk, A.V. Bogaychuk – 2010. – No. 3. – P. 18–27.

17. *Костецкий Б.И.* Трение, смазка и износ в машинах. – К.: Техніка, 1970. – 396 с.

18. *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. – К.: Вид-во НАУ «НАУ-друк», 2010. – Вип. 54. – С. 121–133.

19. *Козлов Э.В.* Влияние типа субструктуры на перераспределение углерода в стали мартенситного класса в ходе пластической деформации // Известия высших учебных заведений. / Э.В. Козлов, Н.А. Попова, Л.Н. Игнатенко и др. – 2002. - № 3. – С. 72–86.

20. *Смирнов Л.И.* Перенос атомов внедрения в металлах упругой волной // Физика металлов и металловедение. – 2000. – Т. 89, № 4. – С. 10–14.

21. *Зон Б.А.* Ускорение диффузии примеси в твердом теле гетерогенной реакцией на его поверхности // Журнал технической физики. / Б.А. Зон, С.Б. Ледовский, А.Н. Лихолет – 2000. – Т. 70, № 4. – С. 38–41.

Мищук О.А., Павловский А.П. **Особенности механохимических превращений стальных поверхностей трения под влиянием пластической смазки с мелкодисперсным диоксидом титана** // Проблеми тертя та зношування: наук.-техн. зб. – К.: НАУ, 2011. – Вип. 55. – С. 118–135.

Исследованы механизмы образования устойчивой к микроабразивному изнашиванию особенной структуры поверхностей трения стали мартенситного класса под влиянием пластической смазки с диоксидом титана разной дисперсности, с различным состоянием поверхности частиц.

Табл.1, рис. 7., список лит. 21 наим.

The peculiarities of tribochemical transformations of the steel friction surfaces at the effect of the lubricating grease with fine dispersive titanium dioxide.

The creative mechanisms for the peculiar structure of friction surfaces of the martensitic steel which is wear-proof to micro-abrasive at the influence of lubricating grease with titanium dioxide of various dispersions and various states of the particle surfaces are investigated.

Стаття надійшла до редакції 11.04.2011