

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ  
ІНСТИТУТ ХІМІЇ ПОВЕРХНІ

На правах рукопису  
УДК 539: 538.6

МІЩУК  
Олег Олександрович

ЛЕГУВАННЯ ПОВЕРХНІ МЕТАЛІВ ПРИ ТЕРТІ  
ПІД ВПЛИВОМ ОРГАНІЧНИХ ПОВЕРХНЕВО-  
АКТИВНИХ РЕЧОВИН

01.04.18 - фізика поверхні

АВТОРЕФЕРАТ  
дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата фізико-математичних наук

Київ - 1996

Дисертацією є рукопис

Роботу виконано в Українському науково-дослідному  
інституті нафтопереробки "МАСМА"

Наукові керівники: доктор фізико-математичних наук, професор  
ЛЯШЕНКО Микола Іванович

кандидат технічних наук,  
старший науковий співробітник  
КАРАУЛОВ Олександр Кирилович

Офіційні опоненти: доктор фізико-математичних наук, професор  
ЗАБАШТА Юрій Федосійович

доктор фізико-математичних наук  
ГОРБИК Петро Петрович

Провідна організація - Інститут металофізики НАН України

Захист відбудеться "28" березня 1996 р.  
о 14<sup>00</sup> годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д.01.73.01  
в Інституті хімії поверхні НАН України  
за адресою: 252022, Київ, проспект Науки, 31.

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці Інституту  
хімії поверхні НАН України, 252022, Київ, проспект Науки, 31.  
Автореферат розіслано "26" лютого 1996 р.

Вчений секретар

спеціалізованої вченої ради

ПРИХОДЬКО Г.П.

ЛННБ України ім.В.Стефаніка



00740262 (L)

Ім. В. Стефаніка  
АН України

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Тертя традиційно пов'язується з енергетичними та матеріальними втратами, що супроводжують функціонування машин та механізмів і являють собою значну народногосподарську проблему. Але фрикційна взаємодія твердих тіл визначається не тільки механікою їх контактування, але й фізико-хімічними (зокрема, механохімічними) процесами, які за участю навколишнього середовища перетворюють зону тертя на здатну до релаксації термодинамічно відкриту систему. Тому не менш важливим є застосування тертя як засобу високоенергетичного впливу на метали з метою формування нового фізико-хімічного стану їх поверхонь, наприклад, для забезпечення сукупності зносостійких та необхідних електричних і магнітних характеристик контактів космічної, морської та надвисоковакуумної техніки. Все ширше тертя використовується і для фрикційного синтезу нових тонкоплівкових або порошковатих матеріалів, прикладом чого може бути відкриття легованих киснем металевих сплавів.

Відомо, що концентрація кисню в поверхневих шарах металу в декілька разів нижча при терті в органічному середовищі порівняно з тертям у повітрі і суттєво змінюється залежно від природи введених до цього середовища поверхнево-активних речовин (ПАР). Отже, існує принципова можливість цілеспрямованого легування поверхні металу, наприклад, киснем за допомогою ПАР та сил тертя, що становить значний інтерес у зв'язку з відносною простотою використання цього процесу для різномасштабної зміни механічних, електричних та магнітних властивостей поверхневих шарів металу.

Водночас, механізми впливу ПАР при терті розкриті недос-

татньо і не можуть бути пояснені процесами рівноважної адсорбції чи ефектом Ребіндера, бо за високоенергетичних умов тертя відбувається механохімічне перетворення адсорбційного шару, а структурні зміни та руйнування металу масштабно непорівнянні з адсорбцією та впливом поверхневої енергії металу.

Мета роботи: дослідити закономірності та визначити головні чинники впливу поверхнево-активних речовин на зміну концентрації кисню в металі при терті в органічному середовищі.

Головні завдання роботи:

дослідити діелектричні властивості контактної зони тертя та створити її електричну модель;

розробити методику надвисокочастотних вимірювань та дослідити динаміку легування металу при терті;

розробити методику оцінки хімічного стану атомів трикомпонентної системи "метал+кисень+вуглець" за її оже-спектрами;

дослідити та розмежувати різні за фазовим станом поверхневі шари металу, що виникають при терті;

вивчити елементний склад, структуру та електричні властивості поверхонь тертя і їх залежність від навантажувально-швидкісних умов тертя, природи ПАР, природи та намагніченості металу;

провести модельний фізичний експеримент: легування плівки хімічно чистого заліза, вкритого плівкою ПАР, під дією інтенсивного електронного випромінювання у вакуумі;

дослідити можливість цілеспрямованого легування металу за допомогою сил тертя і ПАР.

### Наукова новизна.

- Вперше визначено ефект навуглецювання поверхневих шарів металів з органічного середовища як головний чинник, що стримує їх окиснення при терті.

- Вперше виявлено існування при терті легованого вуглецем, упорядкованого оксидного шару завтовшки 1-2 нм під час тертя і до 5 нм після нього, що формується на поверхні аморфізованих внаслідок тертя, окиснених та навуглецьованих поверхневих шарів металу (товщина яких 20-500 нм).

- Показано, що різноманітність резистивних і нелінійних електричних властивостей контактної зони тертя двох однакових металів зумовлена донорно-акцепторним характером домішки вуглецю в оксидному шарі, який створює діелектричний потенційний бар'єр (ДПБ) у зоні тертя.

- Визначено, що оксидний шар обмежує попадання вуглецю з адсорбційного шару в метал. ПАР при терті структурно активують (розчиняють) поверхню оксидного шару, регулюючи таким чином легування металу вуглецем.

- Зроблено висновок, що механохімічний вплив тертя насамперед змінює вуглеводневу складову органічного середовища. Тому ПАР при терті слід розглядати як джерело вуглецю і, водночас, як носій полярних груп, що регулюють його попадання в метал.

- Виявлено ефект графітизації шару адсорбованих на металі ПАР при збільшенні навантажувально-швидкісних параметрів тертя, що спричинює нівелювання властивостей оксидного шару та впливу ПАР.

### Практична значущість.

Розроблено і реалізовано в УкрНДІнафтопереробки "МАСМА"

установку та методики визначення шляхом електричних вимірювань: параметрів ДПБ за вольт-амперними характеристиками (ВАХ) зони тертя; властивостей контактної зони тертя за допомогою синхронізованих імпульсних вимірювань (захищена авторським свідоцтвом про винахід і посіла перше місце на конкурсі методик у НВО "МАСМА"); стану поверхневих шарів металу при терті з застосуванням техніки надвисокочастотних вимірювань (захищена авторським свідоцтвом про винахід).

Розроблено та апробовано методики: оцінки зарядів атомів трикомпонентної системи "Fe+кисень+вуглець" за її оже-спектрами; розмежування та вимірювання товщин видозмінених при терті адсорбційного і легованих шарів металу (використовується фірмою ADIBIS для оцінки антифрикційних властивостей присадок до моторних олів); дослідження ефективності легування металу за допомогою органічних ПАР під дією інтенсивного електронного променя у вакуумі.

Результати роботи можуть бути використані при створенні сучасних технологій обробки металу з метою формування якісно нового фізико-хімічного стану його поверхневих шарів (аморфно-кристалічного, легованого напівпровідникового), а також при розробці високоефективних пластичних мастил і рекомендацій щодо їх раціонального застосування у вузлах тертя.

Наукові положення, що захищаються.

1. Навуглецювання металів з органічного середовища є при терті таким же фундаментальним явищем, як і їх окиснення. Навуглецювання зумовлює ефект вибірного окиснення металів при терті під впливом органічного середовища і ПАР.

2. На поверхні аморфізованих внаслідок тертя, легованих киснем і вуглецем шарів металу при терті формується тісно

пов'язаний з адсорбційним шаром, більш структурно упорядкований, легований вуглецем оксидний шар. Він обмежує дифузію вуглецю з адсорбційного шару в метал.

3. ПАР при терті сприяють структурному активуванню поверхні оксидного шару. Це полегшує навуглецювання металу.

Особистий внесок автора. Дисертація є узагальненням досліджень, які виконані автором особисто або у співавторстві з колегами по роботі. Співавторам не належать ідеї, які винесено на захист як наукові положення. Автор безпосередньо провів усі експериментальні вимірювання, що визначають наукову новизну дисертаційної роботи, їх обробку та оформлення головних наукових праць.

Апробація роботи. Головні результати роботи доповідалися та обговорювалися на науковому семінарі в Інституті теоретичної фізики АН УРСР (Київ, квітень 1987 р.); на Всесоюзній науково-технічній конференції "Актуальные проблемы технологии композиционных материалов и радиокомпонентов в микроэлектронных информационных системах" (Ялта, травень 1990 р.); на Всесоюзній науково-технічній конференції "Научно-технический прогресс в химмотологии топлив и смазочных материалов" (Дніпропетровськ, травень 1990 р.); на науково-технічній конференції "Структурная самоорганизация и оптимизация триботехнических характеристик конструкционных и инструментальных материалов" (Тернопіль, вересень 1990 р.); на Московській Міжнародній конференції з композитів (Москва, листопад 1990 р.); на 5-ій Всесоюзній науково-технічній конференції з пластичних мастил (Бердянськ, вересень 1991 р.); на 5-ій науково-технічній конференції "Триботехника - машиностроению" (Н.Новгород, вересень 1991 р.); на 9-ому Міжнародному колоквиумі з трибології

(Esslingen, January 1994).

Публікації. За матеріалами роботи опубліковано 16 наукових праць і отримано 2 авторські свідоцтва про винахід.

Структура та обсяг дисертації. Робота складається з вступу, п'яти глав та висновків; містить 42 рисунки, 12 таблиць, список літератури з 175 найменувань, список умовних скорочень і 5 додатків; викладена на 101 сторінці машинопису. Загальний обсяг дисертації - 194 сторінки.

Об'єктами дослідження були поверхневі шари металів, що видозмінювалися внаслідок тертя в органічному середовищі під впливом ПАР.

Методи дослідження: оптична та електронно-растрова мікроскопія; локальна оже-спектроскопія та спектроскопія характеристичних втрат енергії електронів, мікрорентгеноспектральний аналіз, мас-спектроскопія; дюрOMETрія, профілометрія; рентгеноструктурний аналіз; електричні методи дослідження резистивних характеристик.

## ГОЛОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі наведено актуальність теми, мету і завдання дослідження, загальну характеристику роботи, її новизну, практичну значущість і наукові положення, що захищаються.

В першій главі проаналізовано властивості поверхневих шарів металу при терті, ефекти їх насичення електронегативними елементами і вплив органічного середовища. Зокрема, виділено провідну роль пластичної деформації в формуванні за "нормальних" умов тертя кристало-аморфної структури металу, що сприяє поглинанню адсорбованих на його поверхні елементів навколишнього середовища і цим обумовлює ефект легування

при терті.

За змінами хімічного складу поверхневих шарів металу при терті активні компоненти органічного середовища поділено на дві групи: 1) ПАР, що впливають на концентрацію кисню, та 2) хімічно-активні речовини, що є джерелом, наприклад, сірки, фосфору, хлору, які поглинаються поверхнею металу. Водночас, роль елементів-відновлювачів (водню і вуглецю) у процесах насичення металів електронегативними елементами залишається нез'ясованою. Формується робоча концепція легування металів при терті, яка обґрунтовує мету і завдання дослідження.

У другій главі обґрунтовано вибір об'єктів дослідження, дано опис методик одержання і дослідження зразків металів і ПАР, розроблених засобів і пристроїв та методики оцінки похибок вимірювань.

З металів досліджували: Fe (сталь), Ni, Cu, Nb і Al.

Як ПАР були вибрані органічні речовини зі структурою R-COO-Kt, що відрізнялися між собою природою катіона (Kt=H, Li, Na, K), а також наявністю у вуглеводневому радикалі (R) гідроксильної групи. З метою рівномірної подачі ПАР у зону тертя використовували їх олеогелі в очищеній парафіно-нафтової вазеліновій оливі з визначеними властивостями та складом. Отже, зразки ПАР являли собою колоїдні системи, дисперсною фазою яких були: стеаринова кислота (далі HSt); 12-гідроксистеаринова кислота (12-HoSt) та їх ліпійові (відповідно LiSt, 12-LiöSt), натрійові (NaSt, 12-NaoSt) і калійові (KSt, 12-KoSt) мила.

Крім головної групи ПАР використовували також допоміжну: олеогелі кальційових і барійових мил 12-гідроксистеаринової кислоти у вазеліновій оливі; розчини або суспензії в оливах таких хімічно-активних речовин, як дибензилдисульфід, дифенілдитіо-

фосфат цинку, сульфонат кальцію та інші.

Дослідження твердотільних та колоїдних зразків ПАР проводили за допомогою: мас-спектрометрії, газо-рідинної хроматографії, оптичної спектроскопії в УФ-діапазоні, диференційного термічного аналізу, рентгеноструктурного аналізу, а також за стандартними методиками дослідження властивостей пластичних колоїдних систем (ГОСТ 4.23-83).

Тертя реалізовували на установці, яка була створена на базі модифікованої машини тертя СМЦ-2. Вона дозволяла досліджувати ВАХ зони тертя, проводити вимірювання в низько і високочастотному (до 1 МГц) діапазонах, а також синхронізовані з пересуванням поверхні контртіла статистичні імпульсні та надвисокочастотні вимірювання. Додатково використовували чотирикулькові машини тертя типу ЧМТ-1 і МАСТ-1.

Третя глава присвячена експериментальним дослідженням легування металів при терті та впливу на цей процес природи ПАР і металу.

Феноменологічно визначено навантажувально-швидкісні і температурні умови, за яких відбувається легування металів. Далі доведено, що при терті в органічних середовищах метал істотно збагачується на глибину 20-500 нм (іноді більшу) киснем. Але разом з тим за результатами електронно-мікроскопічних, оже-, мікрорентгено- і мас-спектральних досліджень у цих же шарах сталі зафіксовано і істотне підвищення концентрації вуглецю (рис.1), джерелом якого є органічне середовище.

За результатами мас-спектральних досліджень зроблено висновок про те, що впливом водню, як легуючої домішки, можна знехтувати. Дифузію інших елементів зовнішнього середовища в метал достовірно не виявлено. За енергією активації дифузії

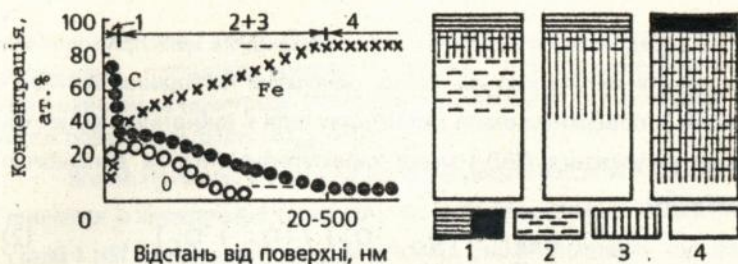


Рис.1. Розподіл кисню і вуглецю в металі після тертя і схеми поверхневих шарів, що утворюються: 1 - адсорбційного (видозміненого внаслідок механохімічного впливу тертя); 2 - окисненого; 3 - науглецьованого; 4 - з аморфізованою структурою, але незмінним елементним складом.

хрому в сталі визначена верхня межа енергетичного впливу "нормального" тертя на поверхню металу - 4,5 еВ.

Вплив різноманітних факторів на окиснення та науглецьовання поверхневого шару сталевих зразків аналізувався за допомогою критеріїв:

$$Q_i = \sum_{i=1}^n (C_{i,k}/C_{Me,k} - W_i) \quad (1)$$

де  $C_{i,k}$  і  $C_{Me,k}$  - концентрації  $i$ -го легуючого елемента та досліджуваного металу відповідно, розраховані за оже-спектрами поверхні на  $k$ -ому ступені її розпилення іонами  $Ar^+$ ;  $W_i$  - середнє значення  $C_{i,k}/C_{Me,k}$  для вихідного металу;  $n$  - кількість ступенів іонного розпилення, після яких вираз у дужках дорівнює нулю.

Досліджено роль технологічних домішок, що попадають до складу органічного середовища під час приготування, та доведено, що насичення металів киснем і вуглецем визначається переважно властивостями досліджуваних ПАР.

Зроблено висновок про те, що дифузія вуглецю з органіч-

ного середовища в метал зумовлює можливість цілеспрямованого легування металу киснем. Тобто, одночасне попадання вуглецю і кисню в поверхневі шари металу при терті є вибірним процесом, який регулюється ПАР і може характеризуватися за допомогою критерію:

$$V_{\text{лег}} = (Q_O - Q_C) / (Q_O + Q_C) \quad (2)$$

де  $Q_O$  та  $Q_C$  - критерії за рівнянням (1) для кисню і вуглецю. В цілому, ПАР, що при терті підсилюють навуглецювання поверхневих шарів металу, сприяють меншому їх окисненню.

Різноманітна форма оже-лінії вуглецю в різних поверхневих шарах сталі (рис.2) свідчить про його багатогранну роль у процесах легування металу. Вплив ПАР особливо сильно виявився в діапазоні навантажень, у якому форма оже-лінії вуглецю для адсорбованого на металі шару вуглеводневих молекул змінювалась при терті в межах форми оже-ліній, зображених на рис.2,а і 2,б. Поява при збільшенні навантаження оже-лінії, подібної за формою до оже-лінії вуглецю для адсорбованої на металі плівки графіту (рис.2,в), свідчить про перебіг процесів графітизації поверхні за

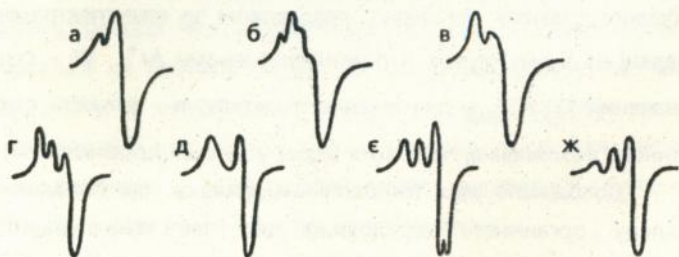


Рис.2. Форма оже-лінії вуглецю в різних поверхневих шарах сталі після тертя: а, б, в - адсорбційний шар; г, д - оксидний шар; е - карбід; ж - мартенсит.

досить жорстких умов тертя. Після цього метал починає більш інтенсивно поглинати кисень і вуглець, що супроводжується збільшенням концентрації і глибини проникнення цих елементів в його поверхневий шар ( $V_{\text{лег}} \rightarrow 0$ ).

Вплив природи металу на його легування киснем і вуглецем вивчався в середовищі таких ПАР як NaSt (переважне окиснення сталі) і HSt (переважне науглецювання сталі). Виявлено, що для NaSt порівняно з HSt в поверхневих об'ємах Ni, Cu і Nb концентрація кисню при терті збільшується, а вуглецю - зменшується. Однак для Al у випадках як NaSt, так і HSt водночас з незначним науглецюванням переважно має місце окиснення. Після графітизації адсорбційного шару насичення Al вуглецем збільшується, а киснем зменшується. Вплив різної природи ПАР на легування металу виявляється максимальним для Ni і Cu і найменшим для Al. Тобто, за вибірне легування металів під впливом ПАР при терті несуть відповідальність активні поверхневі d-стани металу.

Отже, при терті відбувається науглецювання всіх досліджених металів (навіть Cu, яка з вуглецем практично не взаємодіє). Цей ефект реєструється для всіх схем тертя, ПАР, а також хімічно-активних речовин з допоміжної групи зразків.

Четверта глава присвячена дослідженню структури та електричних властивостей поверхневих шарів металу в процесі тертя та після нього.

За результатами комплексних електричних досліджень зроблено висновки: шумова модуляція електричних сигналів, що пов'язана з відносним переміщенням контактуючих поверхонь металів, не позбавляє ці сигнали інформативності; резистивні властивості зони тертя зумовлюються не повним об'ємом легуваних шарів металу, а значно тоншою їх поверхневою час-

тиною. Досліджено ВАХ контактної зони тертя та проаналізовано типи нелінійності їх форми. Зроблено висновок про тунельний механізм переносу заряду (при  $U < 0,6$  В) і наявність у зоні тертя ДПБ, що має ВАХ (рис.3):

$$i = a_1 (U + a_2 U^2 + a_3 U^3), \quad (3)$$

де  $i$  - густина струму;  $U$  - напруга;  $a_1$  - питома електропровідність;  $a_2$  і  $a_3$  - коефіцієнти квадратичної і кубічної нелінійності ВАХ відповідно.

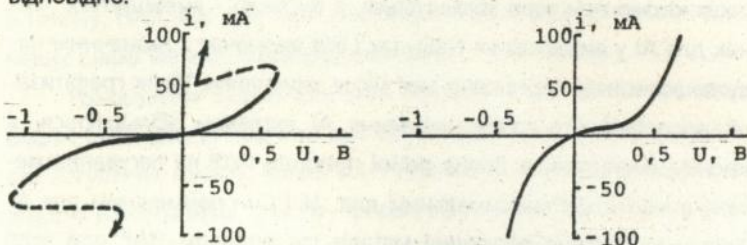


Рис.3. Типові ВАХ контактної зони тертя.

Розроблено методику оже-спектральної оцінки зарядів атомів системи "Fe+кисень+вуглець". Емпірично отримали:

$$Z_{Fe} = k(I_3/I_1 - I_{30}/I_{10}) \quad (4)$$

З використанням умови електронейтральності поверхневого шару, експериментально знайденої величини  $Z_K/k$ , а також наближення  $Z_K = -2e$  розрахували:

$$Z_{вуг} = -(Z_K C_K / C_{вуг} + Z_{Fe} C_{Fe} / C_{вуг}), \quad (5)$$

де  $C_{Fe}$ ,  $C_K$  і  $C_{вуг}$  - концентрації (ат.%) Fe, кисню і вуглецю на досліджуваній поверхні відповідно;  $Z_{Fe}$ ,  $Z_K$  і  $Z_{вуг}$  - ефективні заряди атомів Fe, кисню і вуглецю відповідно;  $I_1$  і  $I_3$  - інтенсивності диференційних  $L_{23}M_{45}M_{45}$ (703 eВ)- та  $L_{23}M_{23}M_{23}$ - (598 eВ)-оже-ліній Fe для досліджуваної сталеві поверхні відповідно;  $I_{10}$  і  $I_{30}$  - інтенсивності цих же оже-ліній для чистого Fe

відповідно;  $k = \text{const}$  і залежить від металу та режимів реєстрації оже-спектрів;  $e$  - заряд електрона за абсолютною величиною.

Необхідно звернути увагу на єдиність значення  $Z_K/k$ , отриманого внаслідок аналізу більше 200 оже-спектрів сталевих поверхонь тертя. Це експериментально доводить справедливості виразу  $Z_K = \text{const} = -2e$ .

На рис.4 зображено кореляційні залежності, які на відміну від профілів розподілу елементів (рис.1) не є пов'язаними з товщиною поверхневих шарів, а визначаються градієнтами концентрацій та характером взаємодії легуючих домішок і металу. Ці результати оже-спектрального аналізу, доповнені даними рентгеноструктурних досліджень і спектроскопії характеристичних втрат енергії електронів, дозволяють визначити такі типи поверхневих шарів після тертя: 1 - хемосорбційний; 2 - оксидний; 3 і 4 - леговані приповерхневий і глибинний; 5 - з аморфізованою структурою, але подібний за елементним складом до вихідного металу.

Оксидний шар містить негативні або позитивні іони вуглецю (рис.2,г і 2,д відповідно) і може повністю блокувати дифузію вуглецю з адсорбційного шару в метал (для NaSt; рис.4).

За допомогою моделі тунелювання вільного електрона через одиничний ДПБ розроблено електричну модель контактної зони тертя, яка пов'язує параметри ДПБ (товщину, висоту, несиметричність) з параметрами вимірюваної ВАХ (рівняння (3)).

Висота ДПБ у контактній зоні сталевий пари тертя, який має товщину 1-2 нм, для всіх навантажень і ПАР виявляється істотно нижчою за роботу виходу електрона у вакуум для заліза та його оксидів, але змінюється в межах ширини забороненої зони оксидів заліза. Отже, оксидна плівка на поверхні легованих шарів металу формується безпосередньо під час тертя. Ширина забо-

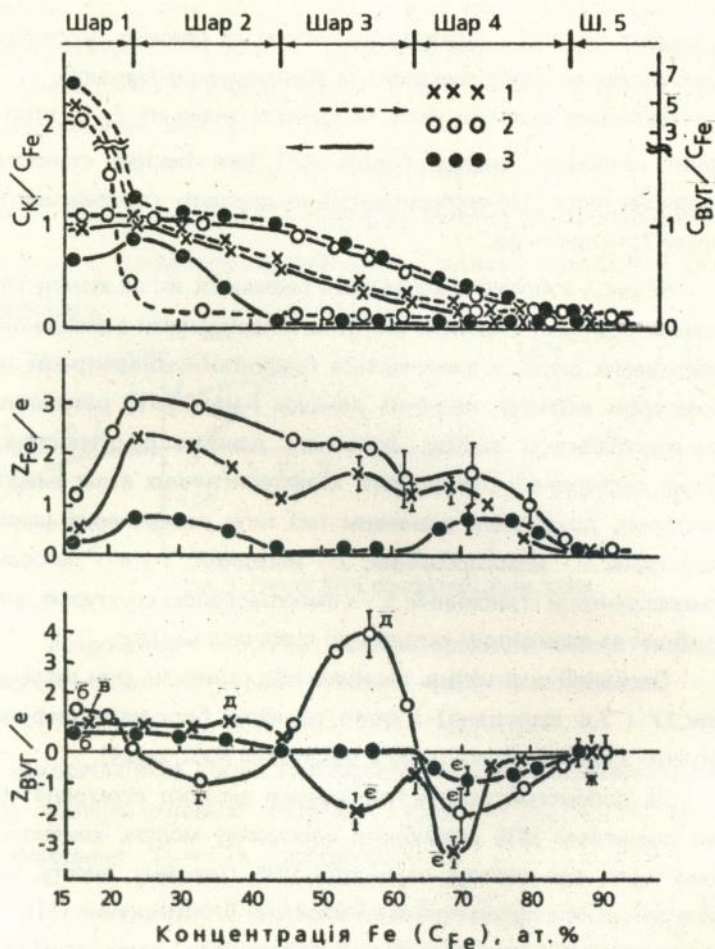
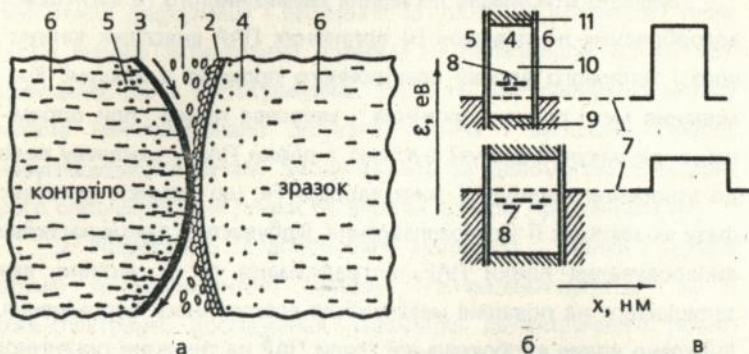


Рис.4. Кореляційні залежності між концентраціями і зарядами Fe ( $C_{Fe}$  і  $Z_{Fe}$  відповідно), кисню ( $C_K$ ;  $Z_K$ ) і вуглецю ( $C_{ВУГ}$ ;  $Z_{ВУГ}$ ) в поверхневих шарах сталі, що були сформовані внаслідок тертя під впливом ПАР: 1 - LiSt; 2 - NaSt; 3 - HSt. Літери позначають характерну для дослідженого шару форму оже-лінії вуглецю, зображену на рис.2.

роненої зони оксиду та розташування рівня Фермі (що залежить від типу домішки вуглецю) визначають висоту ДПБ у контактній зоні тертя (рис.5).



**Рис.5.** Схеми мікроконтакту зони тертя (а), його електронної структури (б) і створюваного ним ДПБ (в). Позначення: 1 - колоїдна система ПАР; 2 - механохімічно видозмінений шар ПАР на поверхні зразка; 3 - графітізований адсорбційний шар на поверхні контртіла; 4 - діелектричний оксидний шар, легований вуглецем; 5 - оксидний шар, електрично шунтований містками вуглецю; 6 - приповерхневий електропровідний шар металу, легований киснем і вуглецем; 7 - рівень Фермі; 8 - донорно-акцепторні рівні домішки вуглецю; 9 - валентна зона; 10 - заборонена зона; 11 - зона електропровідності;  $\epsilon$  - енергія електронних станів;  $x$  - просторова координата.

**П'ята глава** присвячена модельним дослідженням, які конкретизують мікромеханізми впливу ПАР при терті.

Досліджено анізотропію впливу орієнтації намагніченості металу в тангенційній до поверхні тертя площині на властивості поверхні тертя для випадку 12-NaOSt. Цей ефект пов'язано з анізотропною структурою адсорбованого моношару ПАР і зроблено висновок (з енергетичних міркувань) про існування без-

посередніх обмінних взаємодій між d-орбіталами поверхневих атомів металу і парамагнітними центрами ПАР (карбоксильними групами), які орієнтують всю молекулу ПАР у цілому.

Вивчено можливість легування хімічно чистого Fe вуглецем з адсорбованих на поверхні Fe органічних ПАР внаслідок іонізуючого і теплового впливу електронного променя у вакуумі. Розмивання межі поділу "органічна - металева плівки" при опроміненні за рахунок дифузії вуглецю з плівки ПАР у металеву веде до утворення перехідної зони карбідів Fe, що зміцнює металеву фазу та захищає її від розплавлення. Відбувається також часткове випаровування плівки ПАР та графітізація тієї її частини, яка залишається на поверхні металу після електронного опромінення. Виявлено вплив карбоксильної групи ПАР на товщини органічної та карбідної зон, що утворюються. Отже, органічна молекула ПАР є джерелом вуглецю і, водночас, носієм полярних груп, що регулюють попадання вуглецю з адсорбційного шару в метал.

Аналіз властивостей адсорбційного і оксидного шарів, а також характеру легування металу при третій дозовий виявити, що за допомогою ПАР з різним катіоном у карбоксильній групі можна забезпечити довільну вибірність легування d-металів або сплавів на їх основі. Так, для сталі  $V_{\text{лег}}$  змінюється від -0,7 (для HSt) до +1,0 (для NaSt). Гідроксильна група впливає слабкіше, але в поєднанні з карбоксильною дозволяє отримувати проміжні значення  $V_{\text{лег}}$ . Виявлено кореляцію між характеристиками зношування і тертя металу, величиною  $V_{\text{лег}}$  і співвідношенням таких параметрів катіона в карбоксильній групі ПАР, як спорідненість до електрона і електростатичний потенціал, що характеризують здатність ПАР до структурного активування поверхні оксидного шару.

## ВИСНОВКИ

1. Досліджено склад, структуру, електричні і магнітні властивості поверхневих шарів металів, видозмінених внаслідок пластичної деформації і легування за умов "нормального" тертя (коли енергія активування поверхні не перебільшує 4,3-4,7 еВ). Доведено, що з застосуванням тертя та ПАР поверхню металу можна цілеспрямовано легувати киснем і вуглецем. Процес науглецювання металу змодельовано за допомогою електронного опромінювання плівки Fe, вкритій плівкою органічних ПАР.

2. Розроблено та апробовано методики: оцінки зарядів атомів трикомпонентної системи "Fe+кисень+вуглець" за її оже-спектрами; дослідження параметрів діелектричного потенціального бар'єра за вольт-амперними характеристиками зони тертя та інші.

3. Виявлено, що науглецювання металів внаслідок механохімічних перетворень вуглеводневої складової ПАР та органічного середовища є при терті таким же фундаментальним явищем, як і їх окиснення. Навуглецювання - це відновлювальний процес, який зумовлює ефект вибірного окиснення металів при терті під впливом органічного середовища і ПАР.

4. Процес науглецювання при терті виявляється (внаслідок аморфізації структури) незалежним від природи металу, але регулюється його поверхнею і, зокрема, є більш ефективним при наявності активних d-орбіталей.

5. Ефекти легування металу киснем і вуглецем зумовлюють одночасне існування двох масштабних рівнів структурно-фазових перетворень його поверхневих шарів при терті. В мікронному масштабі формуються зносостійкі, леговані киснем і вуглецем, аморфізовані шари з металевою електропровідністю. В нано-

скопінному масштабі виникає більш упорядкований, легований вуглецем оксидний шар, що характеризується діелектричними, анізотропними магнітними і мембранними властивостями.

6. Досліджено електричні властивості зони тертя і побудовано її електричну модель. Доведено, що вони визначаються не всім об'ємом легованих шарів металу, а переважно оксидним шаром, який формує в контактній зоні тертя діелектричний потенційний бар'єр.

7. Виявлено, що адсорбційний шар на металі впливає при терті на формування донорно-акцепторного характеру домішки вуглецю в оксидному шарі, що визначає розташування рівня Фермі в його забороненій зоні і, водночас, властивості адсорбційного шару. Отже, в умовах тертя на поверхні металу існує єдиний комплекс адсорбційно-оксидних структур.

8. Навуглецювання металу відбувається за рахунок дифузії вуглецю з адсорбційного шару в метал через оксидний шар. ПАР при терті структурно активують (розчиняють) поверхню оксидного шару, полегшуючи науглецювання металу.

9. При збільшенні жорсткості умов тертя відбувається графітизація адсорбційного шару на металі, яка спричинює нівелювання властивостей оксидного шару і впливу ПАР на легування металу при терті.

Головні положення дисертації викладено в роботах :

1. Влияние катиона мыла на трибологические характеристики смазочного материала. /Мищук О.А., Наконечная М.Б., Ляшенко Н.И., Караулов А.К., Мнищенко Г.Г. //Химия и технология топлив и масел. - 1989. - N 11. - С. 26-28.

2. Transition Temperatures and Tribochemistry of The Surfaces under Boundary Lubrication. /Matveevsky R.M., Buyanovsky I.A., Karaulov A.K., Mischuk O.A., Nosovsky O.I. //Wear. - 1990. - V. 136, N 1. - P. 135-139.

3. Mischuk O.A., Lyashenko N.I., Mischuk V.A. Effects of electron beam processing in technology of manufacturing of metal-organic thin film composites. - In: MICC-90: Proc. Moscow Int. Composites Confer. London-New York: Elsevier Applied Science, 1991. - P. 881-883.

4. Ляшенко Н.И., Мищук О.А. Влияние намагниченности на свойства поверхности металлов при трении в органической среде. //Украинский физический журнал. - 1991. - Т. 36, N 6. - С. 898-903.

5. Мищук О.А., Годун Б.А. Влияние углерода на изменение структуры поверхностного слоя металлов при трении. //Трение и износ. - 1993. - Т. 14, N 2. - С. 407-411; Mischuk O.A., Godun B.A. Influence of Carbon on Change of a Surface Layers Structure of Metals at Friction. - In: Journal of Friction and Wear, v. 14, N 2. New York: Allerton Press, 1993. - P. 141-144.

6. Мищук О.А., Кожемяченко В.Н., Годун Б.А. Исследование механизмов окисления и науглероживания стальных поверхностей при скоринге. //Трение и износ. - 1994. - Т. 15, N 1. - С. 49-56.

7. Vipper A.B., Karaulov A.K., Mischuk O.A. New Data on The Mechanism of Antwear Action of Zinc Dithiophosphates in Lubrication Oils. //Lubrication Science. - 1994. - V. 7, N 1. - P. 93-100.

8. Антифрикционное действие присадок к моторным маслам. /Виппер А.Б., Караулов А.К., Мищук О.А., Лукинюк М.Ю. //Нефтепереработка и нефтехимия. - 1994. - N 9. - С. 23-27.

9. Вплив пластичних мастил та розчинів, які моделюють технологічне середовище харчових напівфабрикатів, на процеси тертя та зношування бронзи. /Кожем'яченко В.М., Міщук О.О., Пушанко М.М., Кобилянський Е.В. //Цукор України. - 1995. - N 2. - С. 28-30.

10. А.с. 1245937 (СССР). Способ определения состояния поверхностных слоев материалов пар трения. /Ляшенко Н.И., Мищук О.А. - Опубл. в Б.И., 1986, N 27.

11. А.с. 1442872 (СССР). Способ определения устойчивости режима трения. /Мищук О.А., Караулов А.К. - Опубл. в Б.И., 1988, N 45.

12. Влияние природы катиона мыла на взаимодействие процессов окисления и науглероживания стальных поверхностей при трении. /Мищук О.А., Наконечная М.Б., Караулов А.К., Ляшенко Н.И. - В кн.: Научно-технический прогресс в химмотологии топлив и смазочных

материалов: Тез. докл. Всес. научно-технич. конф., Днепропетровск, 14-18 мая 1990 г. Днепропетровск: изд-во ДХТИ, 1990. - С. 165.

13. Мищук О.А. Электрические методы исследования трибохимических свойств мыльного загустителя. - В кн.: Тез. докл. 16 Республ. научно-технич. конф. по проблемам переработки и исследования нефти и нефтепродуктов, Уфа, 4-6 сентября 1990 г. Уфа: изд-во ВХО им. Д.И.Менделеева, 1990. - С. 99.

14. Ляшенко Н.И., Мищук О.А., Караулов А.К. Структурная самоорганизация и сверхвысокочастотные электрические свойства поверхностей трения. - В кн.: Структурная самоорганизация и оптимизация триботехнических характеристик конструкционных и инструментальных материалов: Тез. докл. научно-технич. конф., Тернополь, 25-27 сентября 1990 г. Киев: Знание, 1990. - С. 32.

15. Мищук О.А. Влияние мыльного загустителя на формирование защитных структур поверхности металла в зоне трения. - В кн.: Тез. докл. 5 Всес. научно-технич. конф. по пластичным смазкам, Бердянск, 2-5 сентября 1991 г. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1991. - С. 124-126.

Mischuk O.A. The Inculcation of Additions in Metal Surfaces at Friction under Influence of Organic Surfactants. Thesis applied for a degree of Candidate of Science in specialized field of surface physics, Institute of Surface Chemistry of Ukraine National Science Academy, Kiev, 1996.

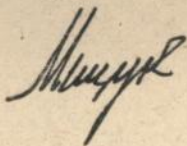
16 papers and 2 author's certificates of inventions have applied for a higher degree contained results of experimental studies of the state of metal surface layers at friction in the organic environment. More regulated oxide film on the amorphous metal surface which control a diffusion of carbon from adsorption layer to metal under influence of organic surfactants is discovered. Analysis of results confirm that a diffusion of carbon from an organic environment to metal is the fundamental phenomenon which regulate the metal oxidation at friction. Methods of the investigation and the control of metal surface states at friction are elaborated.

Мищук О.А. Легирование поверхности металлов при трении под

влиянием органических поверхностно-активных веществ. Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.18 - физика поверхности, Институт химии поверхности НАН Украины, Киев, 1996.

Защищается 16 научных работ и 2 авторских свидетельства на изобретения, которые содержат экспериментальные исследования состояния поверхностных слоев металлов при трении в органической среде. Обнаружено существование на поверхности аморфизированных слоев металла более упорядоченной оксидной пленки, которая регулирует диффузию углерода из адсорбционного слоя в металл под влиянием органических поверхностно-активных веществ. Из анализа результатов следует, что диффузия углерода из органической среды в металл является фундаментальным явлением, с помощью которого регулируется окисление металлов при трении. Разработаны методики исследования и контроля состояния поверхности металлов при трении.

Ключові слова: метали, поверхневі шари, тертя, легування, окиснення, науглецювання, поверхнево-активні речовини, діелектричний потенційний бар'єр, оже-спектроскопія.



Підписано до друку 06.02.96р. Формат 60x84/16

Надір друк.Умов.друк.л. 1,0. Тираж 100примірник.Заказ №175

Надруковано ДУОП "Плодівниконсерв" м.Київ,СаксаганськогоІ.

**AB 34.151**