

В.І. Кириченко<sup>1</sup>, В.С. Рібун<sup>2</sup>, В.П. Нездоровін<sup>1</sup>, М.Б. Складанюк<sup>3</sup>

## Контроль стану поверхонь вузлів тертя у контексті фізико - хімічних взаємодій їх із змащувальними середовищами різної поверхневої активності

<sup>1</sup>Хмельницький національний університет, Хмельницький, Україна, [vikirich@ukr.net](mailto:vikirich@ukr.net)

<sup>2</sup>Хіміко-аналітична лабораторія ПАТ «Укрнафта», Київ, Україна, [ribun.vika@gmail.com](mailto:ribun.vika@gmail.com)

<sup>3</sup>Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника, Івано-Франківськ, Україна, [skladanyuk16@gmail.com](mailto:skladanyuk16@gmail.com)

Розглянуто трибохімічний вплив поверхневої активності біосинтетичних олів нового типу на ефективність і надійність роботи змащених ними за умов межового режиму вузлів тертя. Доведено, що поверхнева активність олів зумовлена особливостями будови і властивостей їх молекул, енергетичні поля яких спричиняють трибохімічні взаємодії із трибоактивованими наноповірнями сталей вузла тертя. Сформовані критерії оцінювання впливу трибохімічної активності олів на процес модифікування сталених поверхонь функціонуючих вузлів тертя. Рентгенографічно досліджено вплив змащувальних середовищ на поверхню сталі методом ковзаючого пучка Х-променів. Виявлений ефект суттєвого впливу біоолів на фазові перетворення поверхневого наночастиці сталі під час трибовипробувань зразків на тертя і зношування. Встановлено, що ефект деформування кристалічної структури сталі із зміцненням поверхні під деформованим шаром залежать від трибохімічної активності запропонованих мастильних композицій. Доведено, що біооливи призводять до покращення показників тертя і зношування змащених ними зразків. Х-структурний аналіз поверхонь зразків сталі показав, що в процесах тертя руйнується структура аустеніту та утворюється ферит. Виявлено, що із заглибленням у поверхневі шари сталі (від 0,5 до 7 мкм), змащених біооливами, кількість фериту в шарах зростає, а вміст аустеніту зменшується. При цьому зменшується ступінь деформації кристалів металу, що призводить до зміцнення його поверхні під пластифікованим шаром та до зниження рівня тертя і зношування за рахунок сформованої міжповерхневої сервовітно-трибополімерної плівки, стійкої за умов межового режиму тертя.

**Ключові слова:** трибохімія, сталь, вузол тертя, біооливи, деформація поверхні, поверхнева активність, аустеніт, ферит.

Подано до редакції 23.02.2021; прийнято до друку 10.04.2021.

### Вступ

Вузли тертя як найвідповідальніші частини будь-якої техніки разом з усім комплексом зв'язаних між собою функціональних факторів, зокрема їх конструкціями, типом матеріалів та змащувальних середовищ, режимом експлуатації тощо називають трибосистемами. Серед усього комплексу факторів, які визначають ефективність роботи трибосистем, особливе місце займає фактор так званої трибологічної якості таких важливих елементів цих

систем як мастильні матеріали, зокрема базові оливи та мастильні композиції на їх основі (скорочено "б.ол.-м.комп"). Коли говорять про трибологічну якість б.ол.-м.комп., то мають на увазі інтегровану їх властивість – поверхневу активність у контексті з поверхнями пар тертя. Причому важливо враховувати рівень такої активності, яка оцінюється значеннями відомих фізико-хімічних величин. Отже, як показує практика експлуатації вузлів тертя, базові

оливи є одним з важливих факторів управління процесом формування стійких за жорстких умов тертя змащувальних плівок, які забезпечують зниження інтенсивності тертя і зношування. Саме тому під впливом все зростаючого значення фактора трибологічної якості б.ол.-м.мат. за останні 25-30 років сформувався новий перспективний і актуальний розділ трибологічної науки — трибохімія.

В контексті розвитку теоретичних і прикладних аспектів трибохімії мастильних матеріалів, представляється важливим дослідити вплив структури і властивостей матеріалів нового типу — біосинтетичних, одержуваних із технічних олій, на триботехнічну якість нано-плівок, сформованих між змащеними ними металічними поверхнями вузлів тертя [1-4].

## I. Стан дослідженості проблеми

Перші наукові дослідження впливу фізико-хімічних процесів, які мають місце у функціонуючих вузлах тертя, змащених мастильними матеріалами певного типу і властивостей, встановлення оптимальних умов ефективної і надійної їх роботи відносяться до 60-80-х років минулого століття. Результати тогочасних досліджень таких процесів, які заклали основи нового і важливого розділу трибологічної науки — трибохімії, розглянуті у науковій монографії “Системный анализ в трибонике” (Х. Чихос, Перев.с англ.- М.: Мир, 1982 – 352 с.) Подальший інтенсивний розвиток науково-технічних засад трибохімії як важливої складової трибологічної науки, а також аналіз досягнень прикладної її частини — триботехніки знайшли своє всебічне і системне відображення в двох монографіях [5, 6].

Етапи розвитку трибології розглядаються в монографії [5] в контексті системного аналізу фізико-хімічних процесів, які мають місце у вузлах тертя за умов найпоширенішого режиму їх функціонування — межового. Досягненням у вирішенні науково-технічних проблем трибології мастильних матеріалів, в першу чергу базових олів, присадок, тощо і зокрема у формуванні основ їх трибохімії присвячена монографія [6]. Аналізу сучасного стану і перспективам розвитку галузі мастильних матеріалів, як традиційних класів, так і нового класу — біосинтетичних, а також трибохімічним аспектам їх використання присвячена україномовна науково-технічна монографія [1]. В ній розглядаються триботехнічні особливості функціонування вузлів тертя змащених як традиційними, так і біосинтетичними мастильними композиціями.

Весь комплекс науково-технічних проблем сучасних трибології і триботехніки основоположно викладений у фундаментальному творі під назвою “*Tribologi- Handbuch*” [7]. В основу твору покладений системний аналіз питань енергетики та механізмів різнобічних за своєю природою явищ і процесів, які мають місце у змащених трибосистемах,

а також оптимізації умов ефективного їх функціонування з урахуванням фактора трибоматеріалів та методів трибометрії.

Інноваційні тенденції розвитку сучасної трибології знайшли своє відображення в монографії, присвяченій таким важливим і взаємозв'язаним її розділам як трибокatalіз, трибохімія та трибокoroзія [8]. Механізм відповідних трибопроцесів у змащених за межового режиму вузлах тертя розглядаються в контексті явища трибоемісії електронів з активованих поверхонь пар тертя. За умов поверхнево-активних матеріалів “трибоелектрони” проковують явище пластичного деформування поверхневих нано-шарів та сприяють формуванню енергетично стійких змащувальних плівок, а отже і забезпечують ефективну, надійну роботу вузлів тертя. Вперше належна увага приділена явищу трибокatalіза, який чинить вирішальний вплив на енергетику процесів хемісорбції та трибохімічних реакцій у вузлах тертя, знижуючи їх енергію активації [9].

Особливо важливого значення набуло висвітлення результатів дослідження такого актуального питання трибохімії як вплив поверхневої активності (ПА) змащувальних середовищ, зокрема значень дипольних моментів молекул базових олів, їх полярності і поляризуємості на перебіг процесів їх хемісорбції і трибохімічних реакцій. Показано, що рівень полярності і поляризуємості базових олів суттєво впливає на низку поверхневих явищ в нано-шарах металів тертя, в першу чергу на густину дислокацій та пластичне деформування поверхонь, а також на деформаційне їх зміцнення і як наслідок на енергетичні і матеріальні критерії тертя і зношування [9, 11, 12].

Належна увага приділена також і висвітленню сучасного стану досконалості методів дослідження поверхонь матеріалів взагалі, та поверхонь функціонуючих вузлів тертя зокрема з урахуванням механізмів процесів тертя і зношування. Аналіз сутності методів та особливості їх використання розглядаються в контексті динаміки та механізмів фізико-хімічних явищ, які мають місце в поверхневих нано-шарах змащених поверхонь вузлів тертя, та ефективності їх роботи [1, 7, 13]. Отже, поверхнева активність олів є ініціюючим фактором комплексу трибохімічних і трибокatalітичних процесів, які мають місце між елементами змащених ними вузлів тертя і, отже, суттєво впливають на ефективність їх роботи [8, 9, 11, 12].

## II. Основний зміст дослідження

В перебігу трибологічних досліджень процесів і явищ, які мають місце у змащених оливами (мастильними матеріалами взагалі) вузлів тертя орієнтувались на реальний режим їх експлуатації — межовий, з його певними функціональними характеристиками, а саме: а) досить високою енергетичною напруженістю поверхневих шарів тіл тертя в ділянці їх контакту; б) графічною залежністю коефіцієнта тертя ( $f$ , ордината) і товщини

Таблиця 1

Значення дипольного моменту та поляризаційної здатності основних хімічних зв'язків

зв'язок	$\mu, D$	$\alpha, \text{см}^3$	зв'язок	$\mu, D$	$\alpha, \text{см}^3$
H-C	0,3	1,7	C=C	—	4,2
H-O	1,53	1,9	C-O	0,36	1,5
C-C	—	1,3	C=O	2,7	3,3

Таблиця 2

Параметри силового поля деяких функціональних груп

Параметри силових полів	Функціональні групи:		
	-OH	-C(O)-OR(-C=O)	-CH=CH-CH(OH)
1) $(\Delta G_0'/S') \cdot 10^2, \text{Дж/м}^2$	4,15	3,30	1,84
2) $S', \text{м}^2/\text{кмоль}$	1,50	2,20	0,68

прерхневої оливної плівки ( $h$ ) від комплексного параметра " $\eta \cdot \nu \cdot F_N^{-1}$ " (де  $\eta$  — в'язкість,  $\nu$  — швидкість,  $F_N$  — навантаження нормальне), відомою під назвою "крива Штрибека"; в) умовним параметром " $\lambda$ " відповідно до формули  $\lambda = h/\bar{R}$  (де  $\bar{R}$  — середньоквадратичне значення шорсткостей поверхонь), причому за межового режиму тертя  $\lambda \leq 0,4$  [3, 4, 5].

Проблему створення альтернативних базових олив з високим рівнем ПА, які відповідали б оптимальному критерію "ціна — висока функціональна якість — екобезпека", запропоновано вирішувати за напрямком цілеспрямованого хімічного перероблення технічних олій. За цим напрямком нами розроблені методи і технології одержання із олій галузевих базових продуктів нового типу — біосинтетичних, зокрема біоолив, біоолив-присадок, технічних біорідин, біокомпонентів пластичних мастил тощо [2, 3]. Специфічна хімічна будова молекул таких біосинтетичних продуктів (в першу чергу базових біоолив), високий "вміст" в їх структурі ненасичених хімічних зв'язків та високополярних функціональних груп обумовлюють високий рівень ПА та сприятливу фізико-хімічну їх активність в трибохімічних процесах змащених ними вузлів тертя. Особливого практичного значення заслуговувало порівняння впливу базових олив різної поверхневої активності, а саме: мінеральних і біоолив на трибохімічні взаємодії у змащених ними міжповерхневих шарах вузлів тертя, які мінімізують процеси тертя і зношування і, як результат, підвищують ефективність і надійність їх роботи [1, 2].

Враховуючи важливість такого трибологічного показника якості базових біоолив (мастильних композицій на їх основі) як поверхнева активність, важливо аналізувати значення кількісних їх характеристик, а саме: а) полярності і поляризуємості (інколи ще і діелектричної проникності) молекул олив; б) вільної енергії функціональних груп. Обидві характеристики відображають (хоча і відносно) особливості будови молекул олив, а отже і енергетичний рівень їх силових полів. З одного боку, має місце вплив на поверхневу активність олив значень дипольних моментів ( $\mu, D$ ) та поляризуємості ( $\alpha, \text{см}^3$ ) найбільш характерних хімічних зв'язків

відповідно до таких даних:

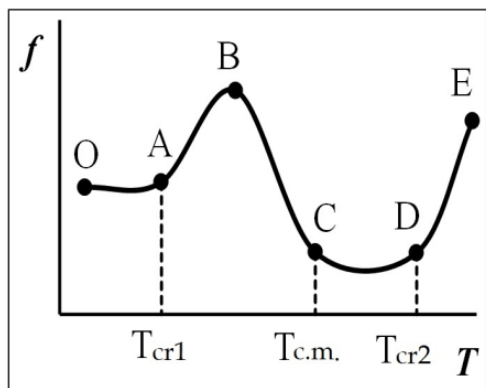
Наведені дані показують, що найбільшу поверхневу активність чинять ті оливи, в молекулах яких містяться зв'язки "H-O", "C=C" та "C=O". З іншого — на поверхневу активність олив впливає вільна енергія високо-полярних функціональних груп, зокрема, "OH", "C(O)-OR"; "CH=CH-CH(OH)-" тощо, відповідно до представлених двох характеристик: а) питомої вільної енергії окремих груп  $\Delta G_0'/S'$ , Дж/м<sup>2</sup>, б) поверхонь окремих груп  $S'$ , м<sup>2</sup>/кмоль, на яких розподілена енергія  $\Delta G_0'$ , кмоль.

Наведені дані показують, що найбільші значення силових полів і поверхонь мають групи: гідроксильна "OH" та естерна (карбонільна) -C(O)-OR (-C=O) [4, 6, 7].

Дані з оцінки рівня поверхневої активності біоолив цілком підтверджуються аналізом запропонованих математичних рівнянь, які функціонально зв'язують питому силу тертя, а також і коефіцієнт тертя з двома типами провідних характеристик роботи змащених оливами трибосистем:

а) з показниками поверхневої активності олив, зокрема: дипольними моментами, поляризуємостю, діелектричною проникністю; б) з показниками енергетики пластичного деформування поверхонь і формування змащувальної плівки, зокрема: питомою силою тертя, поверхневим натягом, густиною поверхневих дислокацій нано-структур металу, теплою адсорбції, товщиною плівки тощо. Аналіз математичних залежностей показав, що питома сила тертя зменшується із зростанням значень як густини дислокацій, так і показників активності олив ( $\mu, \alpha, \epsilon$ ), а також із зменшенням товщини плівки ( $h$ ) [11].

Енергетика всього комплексу трибохімічного процесу на змащених поверхнях трибосистем характеризують величиною енергії активації ( $E_a$ , кДж/моль), оцінювання якої спирається на аналіз залежності коефіцієнта тертя ( $f$ ) від температури ( $T$ ). Графік цієї залежності характеризується трьома перехідними температурними режимами: двома критичними з максимумами за значень  $T_{кр.1}$  та  $T_{кр.2}$ , а також температурою хімічного модифікування —  $T_{х.м.}$  (рис. 1.) Встановлено, що при досягненні значення  $T_{кр.1}$  має місце руйнування енергетично слабкого адсорбційного межового шару, тоді як за умови  $T_{кр.2}$  відбувається руйнування енергетично



**Рис. 1.** Узагальнена залежність коефіцієнта тертя ( $f$ ) від температури ( $T$ ) в трибологічному контакті змащеного трибохімічно активною оливою вузла тертя [ 12].

міцнішого модифікованого шару, сформованого під впливом явища хемісорбції. За умови досягнення значення  $T_{x.m.}$  забезпечується ефективна робота вузла тертя з оптимізацією провідних його функцій — антифрикційної, протизношувальної і протизадирної за рахунок сформованої міжповерхневої змащувальної нано-плівки, яка має будову специфічного квазі-твердого композита з малим опором зсуву, стійкого до руйнувань за умов граничного режиму змащування. Значення температур  $T_{кр.1}$ ,  $T_{кр.2}$  і  $T_{x.m.}$  залежать в першу чергу, від вмісту в структурі змащувальної плівки

(композиті) функціонально якісних біоолив (олив взагалі), зокрема за рівнем їх поверхневої активності (рівнем полярності), а також від оптимізованості провідних експлуатаційних параметрів вузла тертя [1, 12].

Відповідно до завдань дослідження нами сформовані три мастильні композиції, які за своїм складом і властивостями відображають заплановану алгоритмічну послідовність зростання їх поверхневої активності: від найнижчого рівня → до середнього і далі до → високого рівня. Всі три композиції є пластичними мастилами, сформованими на одному і тому ж відомому базовому мастилі — “Ціатим-201” (ГОСТ 6267-74), яке є мінеральною оливою середньої в’язкості, загущеною стеаратом літію  $C_{17:0}H_{35}COOLi$ . Таке мастило призначене для змащування вузлів тертя з малими навантаженнями і температурними ( $t^\circ$ ) режимами в межах  $(-60^\circ C) \dots +90^\circ C$  [2, 3]. Композиції 1, 2, 3 формували цілеспрямовано шляхом додавання до базового мастила (композиція-1) оптимізованої кількості (25 % ваг.) нових біоолив, одержаних в процесах хімічного модифікування технічних олій. а) Оливу “Біо-Ол-1” (з ріпакової олії) додають до базового мастила з одержанням композиції-2. б) Оливу “Біо-Ол-2-гл”, виробленої із суміші ріпакової і рицинової (20%) олій, додають до базового мастила з одержанням композиції-3, яка характеризується найвищими значеннями  $\mu$ ,  $\alpha$  і  $\Delta G_0/S'$ , а отже і найбільшою поверхневою активністю (табл. 3) [10, 11].

Важливим етапом дослідження були трибологічні випробування зразків сталей (двох типів), змащених

**Таблиця 3**

Характеристика мастильних композицій, використаних для змащування поверхонь сталі-45 в перебігу триботехнічних випробувань зразків [2, 3]

Змащувальна композиція (комп.) та її трибоактивність	Склад композиції за компонентами	$M_{сер.}; \eta, \text{Па}\cdot\text{с}$	Функціональні групи, рівень фізико-хімічної активності
Комп.-1. низької трибохімічної активності	Ціатим-201 –пластичне мастило на основі нафтової оливи загущеної стеаратом літію $C_{17:0}H_{35}-C(O)-O-Li$	$\sim 350;$ 1800 Па·с (0°C, $10^{-1}\text{см}$ )	Стеарат-аніон $C_{17:0}H_{35}C(O)O-$ помірної поверхневої активності на рівні фізичної адсорбції; сили Ван-дер-Ваальса
Комп.-2 середньої трибохімічної активності	а)Ціатим-201 — 75% ваг. б)Решта — біоолива “Біо-Ол-1” [ $R_{ВЖК}-C(O)-OCH_2$ ] <sub>2</sub> , M650, $\nu_{100} 10 \dots 12 \text{ мм}^2/\text{с}$ , де “ $R_{ВЖК} - C(O) -$ ” — ацильні групи суміші ВЖ-кислот, похідних від ріпакової олії; де R: $C_{17:1}H_{33}$ ; $C_{17:2}H_{31}$ ; $C_{17:0}H_{35}$ ; ”-C-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -O-“ — діок-сильний залишок етиленгліколя [ 11 ].	$\sim 430,$ 1500 Па·с (0°C, $10^{-1}\text{см}$ )	Групи: -C(O)-O-; [-C(O)-O-CH <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> ; -CH=CH-; [-CH=CH <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> ; поверхнева активність на рівні хемісорбції; частково — ефект пластичного деформування, комплексоутворення.
Комп.-3 високої трибохімічної активності	а)Ціатим-201 — 75% ваг. б)Решта — біоолива “Біо-Ол-2-гл” двокомпонентна: [ $R_{ВЖК}-(OH)-C(O)-OCH_2$ ] <sub>2</sub> + $R_{ВЖК}-(OH)-C(O)-OCH_2-$ -CH <sub>2</sub> -OH, $M_{сер.} 493, \nu_{100} 8 \dots 10 \text{ мм}^2/\text{с}$ , де $R_{ВЖК}$ — похідні від ріпакової олії; $R_{ВЖК} (OH)$ — від ОН-вмісної рицинолевої кислоти $C_{17:1}H_{31}(OH)-$ [ 11 ].	$\sim 410,$ $\sim 1400$ Па·с (0°C, $10^{-1}\text{см}$ )	Групи: “-ОН”; CH=CH-CH(OH)-; [-C(O)-O-CH <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> ; -CH=CH-; [-CH=CH <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> висока поверхнева активність на рівні трибохімічних реакцій, виражений ефект пластичного деформування

Примітки:  $M, M_{сер.}$  — молекулярна маса, те ж саме — середня;  $\eta, \nu_{100}$  — в’язкість відповідно динамічна, кінематична за  $100^\circ C$ ; ВЖК — вищі жирні кислоти

Таблиця 4

Основні функціональні операції і характеристики триботехнічних випробувань експериментальних зразків сталей на трибометрах [ 9 ]

Нормативний документ	Пара тертя у трибометрі, тип сталі	$t, ^\circ\text{C}$ випробування	Частота обертання (коливань), $\text{W}^{-1}$ , Гц	Характерне навантаження, Н (кГс)	Трибологічні показники, що визначають	Тип машини тертя
Визначення антифрикційних властивостей						
ASTM D 6425-99	Машини СНЦ-2 або SRV, площини у зворотньо-поступальному русі, Ст.45	50	110-300	4МПа	Коефіцієнт тертя, $f$ (протягом 2 год)	Optimol; СМЦ-2; SRV; ВПС-1
Визначення протизношувальних властивостей						
ASTM D 4172-94	Чотири кулі, пірамідально, Ст.ШХ-15	75	1200	147 (15); 392 (40)	Діаметр плям зносу, $d_{\text{зн}}$ , мм	Falex-машина; ЧКМ-К1М
Визначення протизадирних властивостей						
ГОСТ 9490-75 ASTM D 2783-88	Чотири кулі, пірамідально, Ст.ШХ-15	20	1460	Ступінчате (по 10с) збільшення від 196 (20) до 9800(1000)	Навантаження, Н: а) критичне $R_{\text{кр}}$ ; б)зварювання $R_{\text{зв}}$ ; в)індекс задиру $I_{\text{з}}$ .	ЧКМ-К; ЧКМ-1М; Falex-машина Extrem Pressure (EP)

Таблиця 5

Триботехнічні показники, які визначені у перебігу випробувань сталених зразків (Ст.45, Ст.ШХ-15), змащених відповідними мастильними композиціями (табл.1) на адаптованих трибометрах (табл. 4)

Мастильні композиції (комп.) і рівень їх активності	Зразків Ст.45 (НВ 193)		Зразків Ст.ШХ-15		
	$f$ за умови 200 Н	$t_{\text{конт.}}$ , $^\circ\text{C}$	$d_{\text{зн}}$ , мм	$R_{\text{кр}}$ , Н	$R_{\text{зв}}$ , Н
Комп.-1. низької трибохімічної активності	0,16	60	0,68	620	1470
Комп.-2 середньої трибохімічної активності	0,11	53	0,62	670	1850
Комп.-3 високої трибохімічної активності	0,08	48	0,45	820	2020

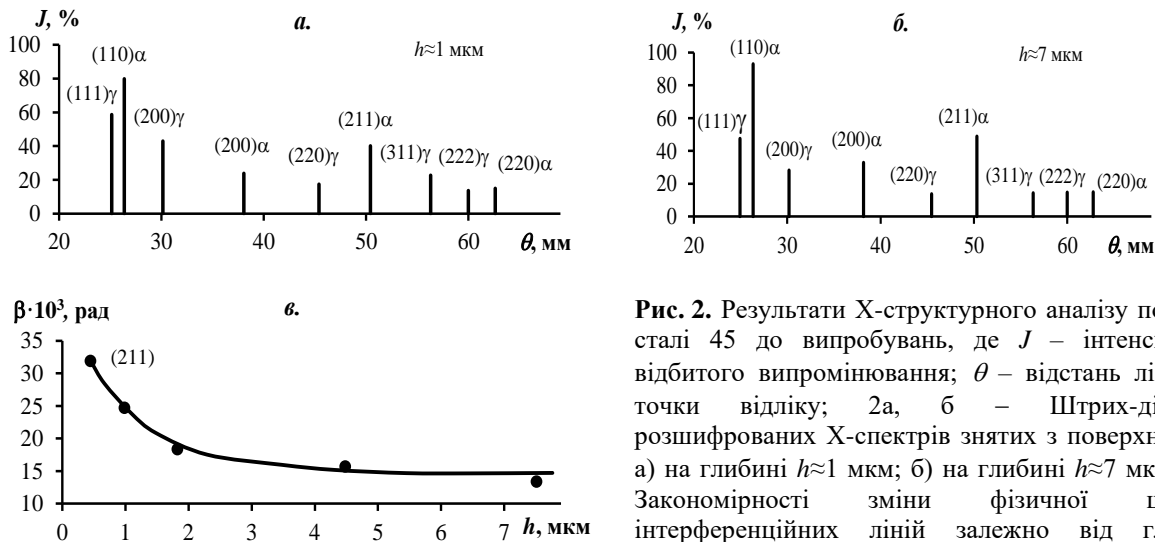
Примітки:  $f$  — коефіцієнт тертя;  $t_{\text{конт.}}$  — температура зони контакту (вимірювали термпарою на відстані 0,7- 0,8 мм від поверхні тертя);  $d_{\text{зн}}$  — діаметр плями зношування кульок після випробувань на трибометрі;  $R_{\text{кр}}$ ,  $R_{\text{зв}}$ . — навантаження відповідно: критичне і зварювання.

запропонованими мастильними композиціями, на відповідних стандартизованих машинах тертя (трибометрах) з визначенням основних функціональних властивостей композицій (табл. 4).

Триботехнічні випробування зразків Ст. 45 (НВ 193), змащених відповідними композиціями (табл. 1), які призначались для наступного рентгено-структурного аналізу їх поверхонь проводились на трибометрах СМЦ-2 або SRV, налаштованих на реалізацію зворотньо-поступального взаємного руху поверхонь. Середня швидкість відносного переміщення зразків — 0,4 м/с; тиск в контакті —

4 МПа, частота остиляцій — 110  $\text{хв}^{-1}$ . Результати трибологічних випробувань зразків Ст.45 та Ст. ШХ-15 на трибометрах (як на СМЦ-2, так і чотирикульовому), за умови змащення відповідними композиціями приведені в табл. 5.

Дослідження поверхонь Ст.45 як у вихідному стані, так і після випробувань на трибометрі з метою встановлення впливу кожної окремої мастильної композиції (1, 2, 3, табл. 3) на структуру і властивості тонких поверхневих шарів сталі спиралось на сучасний метод рентгено-(Х)-структурного аналізу, а саме на метод ковзаючого пучка рентгенівських



**Рис. 2.** Результати X-структурного аналізу поверхні сталі 45 до випробувань, де  $J$  – інтенсивність відбитого випромінювання;  $\theta$  – відстань ліній від точки відліку; 2а, б – Штрих-діаграми розшифрованих X-спектрів знятих з поверхні тертя а) на глибині  $h \approx 1$  мкм; б) на глибині  $h \approx 7$  мкм; 2в – Закономірності зміни фізичної ширини інтерференційних ліній залежно від глибини поверхневого шару сталі.

(X-) променів [3, 4]. Товщину досліджуваних шарів сталі в перебігу опромінення їх таким методом визначає кут нахилу X-променів до поверхні зразка. Цей метод дозволяє аналізувати шари заглиблені від поверхні на  $10^{-8} \dots 10^{-6}$  м, які недоступні для традиційних методів рентгенівських досліджень. Для рентгеноструктурних досліджень використовували комплект обладнання, а саме: апарат УРС-1,0; трубку БСВ-2; камеру РКД. Час експозиції X-променями складав 6 год. Кут нахилу зразків вибирався рівним  $1^\circ$ ;  $2^\circ$ ;  $4^\circ$ ;  $6^\circ$ ;  $10^\circ$ ;  $20^\circ$ .

Структурні зміни в тонких поверхневих шарах сталі-45, які відбулися в перебігу тертя в мастильних композиціях 1, 2 і 3, оцінювали шляхом установлення фазового складу поверхні сталі на глибинах  $0,5 \dots 7$  мкм. Оцінювали також фізичне розширення інтерференційних ліній на рентгенограмах, оскільки ширина рентгенівських ліній визначається наявністю в кристалах ділянок когерентного розсівання (блоків) та мікро-деформацією кристалічної решітки. Відомо, що за величинами ширини інтерференційних ліній можна оцінити густину дислокацій на даній поверхневій глибині метала [7, 9, 11].

X-структурний аналіз поверхні сталі-45 у вихідному стані показав, що її структура складається із  $\alpha$ - і  $\gamma$ -фаз. На рентгенограмі спостерігається падіння інтегральної інтенсивності інтерференційних ліній як в  $\alpha$ -фазі, так і в  $\gamma$ -фазі металу на великих кутах Бреґга-Вульфа, тобто як на лініях (220) для  $\alpha$ -Fe, так і на лініях (222) для  $\gamma$ -Fe (рис. 2). Падіння інтенсивності ліній свідчить про статичне викривлення кристалічної ґратки твердого розчину, який утворюється в результаті проникнення в ґратку сталі атомів карбону і нітрогену (мова йде про нітроцементовану сталь). Кількість  $\alpha$ - і  $\gamma$ -фаз змінюється залежно від глибини поверхневого шару. На глибині  $\approx 1$  мкм кількість  $\alpha$ - і  $\gamma$ -фаз приблизно однакова. Тоді як на глибині  $\approx 7$  мкм кількість  $\alpha$ -фази зростає, про що свідчать дані зміни співвідношення інтенсивностей інтерференційних ліній на штрих-діаграмі, приведеній на рис. 2, а, б). Динаміка зміни фізичної ширини інтерференційних ліній (211)

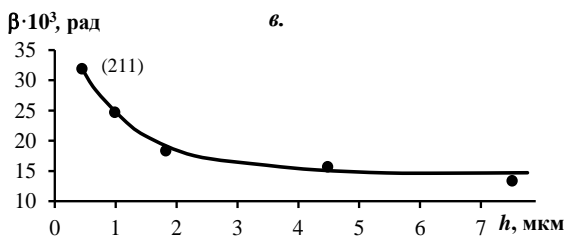
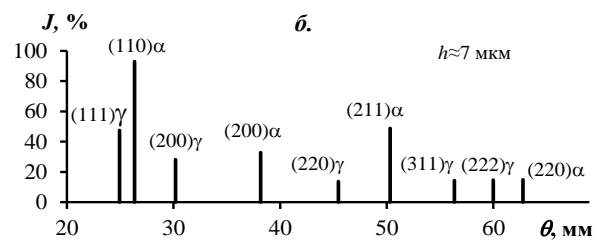
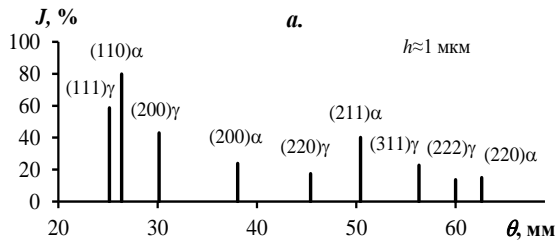
свідчить про те, що в поверхневих шарах на глибині  $\approx 0,5$  мкм спостерігається максимальне викривлення кристалічної ґратки, пов'язане з проникненням в неї інозородних атомів в процесі нітроцементування сталі. В глибших шарах ( $\geq 2$  мкм) фізична ширина інтерференційних ліній стабілізується (рис. 2,в).

X-структурний аналіз поверхонь Ст.45 після випробування на тертя і зношування зразків в середовищі базової мастильної композиції-1 (табл. 1), яка характеризується низькою трибохімічною активністю, засвідчив певні зміни структури, а саме: а) має місце зростання впливу фериту як наслідок розпадання аустеніту; б) із заглибленням в поверхню зразка кількість фериту зростає, а вміст аустеніту зменшується (рис. 3, а, б). Тобто відбувається трибо-процес фазового модифікування поверхонь сталі з перетворенням аустенітної фази у феритну. Причому ферит як твердий розчин вуглецю в  $\alpha$ -залізі характеризується низькими показниками міцності і твердості, але високою пластичністю і ударною в'язкістю. Тоді як аустеніт як твердий розчин вуглецю в  $\gamma$ -залізі (існує за температури  $\geq 1400$  °С) характеризується високими показниками як розчинності вуглецю в  $\gamma$ -залізі (з межею розчинності  $\approx 2,01$  %), так і міцності та твердості, але навпроти показником низької пластичності. В перебігу випробування сталі в такому ж середовищі (композиція-1) визначалась також і фізична ширина інтерференційних ліній  $\beta$  (211), яка набуває дещо більших значень в поверхневому шарі у порівнянні з такими ж лініями у вихідному стані сталі. На глибині  $\approx 7$  мкм значення  $\beta$  (211) стають нижчими у порівнянні з вихідним станом поверхні сталі (рис. 3 в). Зменшення значень  $\beta$  (211) із заглибленням у поверхню зразка пов'язане, ймовірно, з розпаданням структури аустеніту і виділенням  $\alpha$ -фази. Тобто, за умов такого тертя кристалічна ґратка сталі стає менш викривленою (менш деформованою).

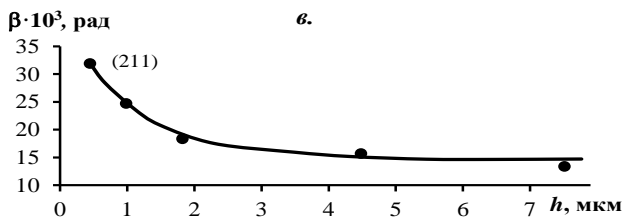
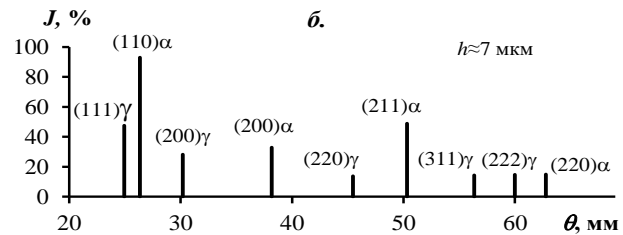
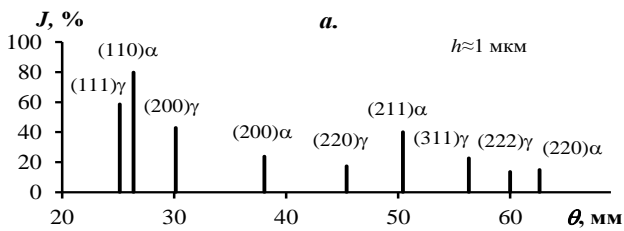
Дослідження структури поверхні сталі-45 (за складом і фазовим станом) в перебігу, наступного випробування на тертя і зношуваність в середовищі змащувальної композиції-2 (табл. 3), яка

характеризувалась більш високою трибохімічною активністю на рівні хемісорбції полярних груп олів, довели, що в такому середовищі має місце інтенсифікація процесу розпадання аустеніту у порівнянні з тертям в інертному середовищі композиції-1 (рис. 4 а, б). На глибині  $\approx 7$  мкм фіксується наявність в основному  $\alpha$ -фази (фериту). При цьому фізична ширина інтерференційних ліній в міру заглиблення зменшується (рис. 4 в)

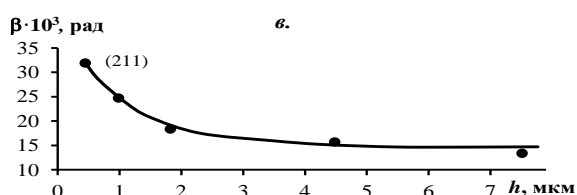
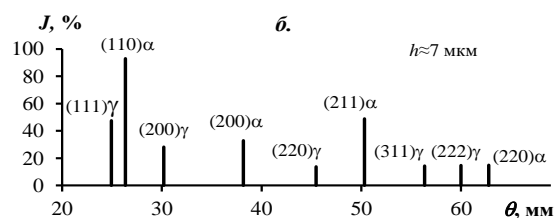
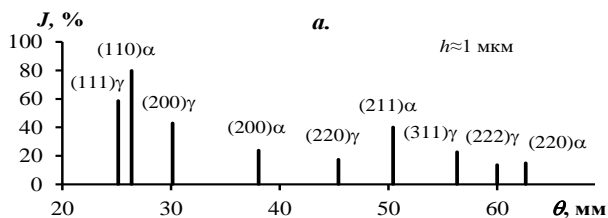
Результати X-структурного аналізу поверхні сталей зразків, які випробувались в трибометрі на тертя і зношуваність (табл. 3) в середовищі трибохімічно найбільш активної композиції-3 (табл. 3), активність якої обумовлена поверхневими хімічними реакціями, переконливо доводять що в цьому середовищі має місце подальше зростання вмісту фериту в нано-шарі і зокрема із заглибленням у поверхню (рис. 5 а, б). Найбільш виразно цей



**Рис. 3.** Результати X-структурного аналізу поверхні сталі 45 після випробувань на трибометрі (табл. 3) в середовищі мастильної композиції-1 (табл. 1) (позначення ті ж самі, що і на рис. 2); 3а, б – Штрих-діаграми розшифрованих X-спектрів знятих з поверхні тертя а) на глибині  $h \approx 1$  мкм; б) на глибині  $h \approx 7$  мкм; 3в – Закономірності зміни фізичної ширини інтерференційних ліній залежно від глибини поверхневого шару сталі.



**Рис. 4.** Результати X-структурного аналізу поверхні сталі 45 після випробувань на трибометрі (табл. 5) в середовищі мастильної композиції-2 (табл. 3) (позначення ті ж самі, що і на рис. 2); 4а, б – Штрих-діаграми розшифрованих X-спектрів знятих з поверхні тертя а) на глибині  $h \approx 1$  мкм; б) на глибині  $h \approx 7$  мкм; 4в – Закономірності зміни фізичної ширини інтерференційних ліній залежно від глибини поверхневого шару сталі.



**Рис. 5.** Результати X-структурного аналізу поверхні сталі 45 після випробувань на трибометрі (табл. 3) в середовищі мастильної композиції-3 (табл. 1) (позначення ті ж самі, що і на рис. 2); 5а, б – Штрих-діаграми розшифрованих X-спектрів знятих з поверхні тертя а) на глибині  $h \approx 1$  мкм; б) на глибині  $h \approx 7$  мкм; 5в – Закономірності зміни фізичної ширини інтерференційних ліній залежно від глибини поверхневого шару сталі.

процес фіксується на глибині  $\approx 7$  мкм. Крім того, аналіз виявив тенденцію зниження ширини інтерференційних ліній  $\beta$  (211) у підповерхневих шарах (рис. 5 в). Все це свідчить про те, що в даному процесі випробувань відбувався ще більш активний процес пластичного деформування поверхні сталі і формування стійкої за умов межового режиму змащувальної плівки типу квазітвердого композита.

## Висновки

Сформовані основні положення ефекту пластичного деформування поверхонь пар тертя трибосистем (ефекта Ребіндера П.О.), його значення як критерію трибохімічного впливу змащувальних середовищ на ефективність роботи трибосистем. Показано, що товщина пластифікованого нано-шару металу вузла тертя залежить від показників хімічної і фізико-хімічної активності нових біоолив (олив взагалі) та їх впливу на інтенсивність трибохімічних взаємодій між поверхнями металів і олівами. Доведено, що трибохімічна активність біоолив у вузлах тертя є вищою у порівнянні з активністю мінеральної оливи. Встановлений напрямок і метод

досягнення трибохімічної активності олів бажаного рівня. Х-структурний аналіз поверхонь тертя зразків сталі як у вихідному стані, так і після випробувань у середовищах композицій 1, 2, 3 показав, що в процесі тертя має місце руйнування структури аустеніту з виділенням  $\alpha$ -фази, інтенсивність якого прогресивно посилюється в зразках, випробуваних послідовно в композиціях 1→2→3. Виявлено, що із заглибленням у поверхневі шари металу після випробувань, кількість фериту зростає, а вміст аустеніту знижується. Цей процес супроводжується зменшенням деформуємості кристалів металу і зміцненням поверхні металу під пластифікованим його шаром. Встановлена відсутність обгрунтованого зв'язку між фізичною шириною інтерференційних ліній і інтенсивністю зношування сталі в різних змащувальних композиціях.

**Кириченко В.І.** - професор, д.т.н.;  
**Рібун В.С.** - лаборант хіміко - аналітичної лабораторії;  
**Нездоровін В.П.** - к.т.н., доцент;  
**Складанюк М.Б.** - к.т.н., доцент кафедри хімії.

- [1] G.O. Sirenko, V.I. Kirichenko, I.V. Sulima, Physico-chemistry of fuels and lubricants (Privat Publisher, Ivano-Frankivsk, 2017).
- [2] V.I. Kirichenko, G.O. Sirenko, V.V. Kirichenko, Modern fuels and lubricants: state and progress of development (Private Publishers, Ivano-Frankivsk, 2017).
- [3] V.I. Kirichenko, V.V. Kirichenko, V.P. Nezdorovin, Energy technology and resource conservation 4, 33 (2019).
- [4] L.S. Shlapak, T. Shihab, P.M. Prysyzhnyuk, I.P. Yaremii, Metallophysical latest technologies 38(7), 968 (2016) (<http://doi:10.15407/mfint.38.07.0969>).
- [5] I.A. Buyanovsky, I.G. Fuchs, T.I. Shabalina, Boundary lubrication: stages of tribology development (Oil and gas, Moscow, 2002).
- [6] Yu.S. Zaslavsky, Tribology of lubricants (Chemistry, Moscow 1991).
- [7] H. Czichos, K.-H. Habid, Tribologie-Handbuch: Tribometrie, Tribomaterialien, Tribotechnik (Springer Vieweg, 2015).
- [8] Kajdas Czeslaw, Hiratsuka Ken'ichi, Tribocatalysis, Tribochemistry, Tribocorrosion (Jenni Stanford Publishing, 2018).
- [9] P.G. Alekseev, A.V. Shcheglova, Friction and wear 4(2), 189 (1983).
- [10] V.I. Kyrychenko, V.V. Kyrychenko, V.S. Ribun, M.B. Skladaniuk, Physics and chemistry of solid state 21(3), 552 (2020) (<http://doi:10.15330/pcss.21..3.552-559>).
- [11] A.I. Bereznyakov, Friction and wear 22(5), 513 (2001).
- [12] I.A. Buyanovsky, Friction and lubrication in machines and mechanisms 12, 22 (2006).
- [13] L.I. Kuksenova, I.G. Lapteva, L.G. Komakov, L.N. Rybakova, Friction and wear test methods (Internet-ring, Moscow, 2001).



V.I. Kyrychenko<sup>1</sup>, V.S. Ribun<sup>2</sup>, V.P. Nezdorovin<sup>1</sup>, M.B. Skladaniuk<sup>3</sup>

## Monitoring of Friction Node Surfaces in the Context of their Physico-Chemical Interactions with Lubricating Media of Different Surface Activity

<sup>1</sup>*Khmelnytsky National University, Khmelnytskyi, Ukraine, [vikirich@ukr.net](mailto:vikirich@ukr.net)*

<sup>2</sup>*Chemical - Analytical laboratory of the PJSC Ukrnafta, Kyiv, Ukraine, [ribun.vika@gmail.com](mailto:ribun.vika@gmail.com)*

<sup>3</sup>*Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, Ivano-Frankivsk, Ukraine, [skladanyuk16@gmail.com](mailto:skladanyuk16@gmail.com)*

The article deals with tribochemical influence of the surface activity of biosynthetic oils on the operational efficiency and reliability of lubricated friction nodes under the critical conditions. It is proved that the oil surface activity is caused by the structure and properties of their molecules and interactions with steel surfaces. Evaluating criteria of oil tribochemical activity influence on the steel surface modification has been studied. The significant influence of biooils on the steel surface nanolayer phase transformations, friction and steel wearing is claimed. It has been established that the effect of the steel crystal structure deformation and strengthening its surface depends on activity of composition of lubricant. It is proved that biooils lead to improved friction and wear indicators of lubricated samples. X-structural analysis of the steel surfaces showed that during friction the austenite is destroyed and ferrite is formed. Penetration in the lubricated steel nanolayers shows increasing the ferrite and decreasing the austenite content, that cases reducing the deformation degree of metal crystals, which leads to the strengthening of its surface under the plasticized layer and to decreasing the level of friction and wear due to the formed intersurface servitotribopolymer film, which is stable under critical friction.

**Key words:** tribochemistry, steel, friction unit, biooils, surface deformation, surface activity, austenite, ferrite.