

PACS numbers: 06.60.Vz, 62.20.Qp, 71.20.Be, 81.40.Np, 81.40.Pq, 81.65.-b, 82.80.Pv

Влияние смазочно-охлаждающих жидкостей с активными химическими элементами на повышение долговечности стальных деталей при фрикционном упрочнении рабочих поверхностей

В. В. Тихонович

*Институт металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины,
бульв. Академика Вернадского, 36,
03142 Киев, Украина*

Установлено, что повышение усталостной трещиностойкости деталей машин и механизмов при фрикционном упрочнении их рабочих поверхностей существенно зависит от выбора технологической среды. Проведено комплексное локальное исследование влияния разных рабочих сред на фазовый и химический составы, микроструктуру и напряжённое состояние фрикционно-упрочнённой стали 45. Показано, что насыщение фрикционно-упрочнённого металла активными химическими элементами смазочно-охлаждающих жидкостей влияет на усталостную трещиностойкость изделий. Эти химические элементы преимущественно находятся в приграничных областях зёрен, не образуют каких-либо химических соединений с атомами исходного металла и существенно изменяют электронную структуру и характер химических связей между атомами. Насыщение фрикционно-упрочнённого металла атомами углерода снижает усталостную трещиностойкость материала из-за малой подвижности атомов в приграничных областях зёрен в результате образования прочных ковалентных связей между атомами углерода и окружающими их атомами металла.

Ключевые слова: смазочно-охлаждающие жидкости, усталостная тре-

Corresponding author: Viktor Vadymovych Tykhonovych
E-mail: tvv050558@gmail.com

*G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S. of Ukraine,
36 Academician Vernadsky Blvd., UA-03142 Kyiv, Ukraine*

Citation: V. V. Tykhonovych, Influence of Lubricoolants with Active Chemical Elements on Increase of Durability of Steel Parts After Frictional Hardening Working Surfaces, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **40**, No. 8: 1005–1027 (2018) (in Russian), DOI: 10.15407/mfint.40.08.1005.

щностойкость, пластическая деформация, примесные атомы, электронная структура, межатомные связи.

Встановлено, що підвищення втомної тріщиностійкості деталей машин і механізмів при фрикційному зміцненні їхніх робочих поверхонь істотно залежить від вибору технологічного середовища. Проведено комплексне локальне дослідження впливу різних робочих середовищ на фазовий і хемічний склади, мікроструктуру та напружений стан фрикційно-зміцненої сталі 45. Показано, що насичення фрикційно-зміцненого металу активними хемічними елементами мастильно-охолодних рідин впливає на втомну тріщиностійкість виробів. Ці хемічні елементи переважно знаходяться у примежових областях зерен, не утворюють будь-яких хемічних сполук з атомами вихідного металу й істотно змінюють електронну структуру та характер хемічних зв'язків між атомами. Насичення фрикційно-зміцненого металу атомами Карбону понижує втомну тріщиностійкість матеріалу через малу рухливість атомів у примежових областях зерен внаслідок утворення міцних ковалентних зв'язків між атомами Карбону й атомами металу, що оточують їх.

Ключові слова: тертя, мастильно-охолодні рідини, втомна тріщиностійкість, пластична деформація, домішкові атоми, електронна структура, міжатомові зв'язки.

As determined, an increase in the fatigue crack resistance of machine parts at frictional hardening of their working surfaces essentially depends on the choice of the technological environment. A complex local study of the influence of different working media on the phase and chemical compositions, microstructure, and stress state of friction-hardened steel 45 is carried out. As shown, a saturation of friction-hardened metal with active chemical elements from lubricoolants influences on the fatigue crack resistance of articles. These chemical elements are predominantly located in the near-boundary regions of grains. They do not form any chemical compounds with the atoms of the parent metal and significantly change both the electronic structure and the nature of chemical bonds between the atoms. Saturation of friction-hardened metal with carbon atoms reduces the fatigue crack resistance of the material because of low atoms' mobility in the near-boundary regions of the grains because of formation of strong covalent bonds between the carbon atoms and the surrounding metal atoms.

Key words: friction, lubricoolants, fatigue crack resistance, plastic deformation, impurity atoms, electronic structure, interatomic bonds.

(Получено 6 марта 2018 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Практически любое воздействие на материал деталей машин и механизмов передаётся через рабочую поверхность. Свойства поверхностных слоёв, как правило, определяют поведение и эксплуатаци-

онные характеристики изделий. Поэтому повысить долговечность ответственных деталей можно, создав на рабочих поверхностях упрочнённые слои или покрытия. Причём, упрочнение тонкого поверхностного слоя массивной детали для технологий машиностроения более предпочтительно. Оно позволяет экономить дорогостоящие легированные стали и сплавы. Однако, далеко не все существующие на сегодня методы упрочнения удобны для применения. В большинстве своём они трудоёмки, сложны, дороги, требуют сложного оборудования и оснащения. К тому же, не все пригодны для восстановительных работ при среднем и капитальном ремонтах. Эффективным средством упрочнения поверхности деталей является их обработка высококонцентрированными потоками энергии. Наиболее простым и технологичным средством такой обработки является фрикционное упрочнение. Оно позволяет создать в приповерхностных слоях деталей такое состояние металла, структура, внутренние напряжения, химический и фазовый состав которого обеспечивают повышение эксплуатационных характеристик изделия. Однако, не смотря на большое количество интересных работ [1–9], посвящённых данной теме, применение фрикционного упрочнения на практике осложняется недостатком научно обоснованных методов управления свойствами упрочнённого металла. В частности, мало изучен механизм воздействия на металл активных химических элементов смазочно-охлаждающих жидкостей (СОЖ), которые подводятся при фрикционном упрочнении в зону контакта деталь–инструмент. Исследованию этого вопроса посвящена данная работа.

2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЙ

Фрикционное упрочнение поверхности стали 45 осуществлялось на плоскошлифовальном станке модели SPC-20A с модернизированным узлом главного привода. Линейная скорость на ободе упрочняющего диска из нормализованной стали 45 равнялась 62 м/с, скорость перемещения стола станка — $6 \cdot 10^{-2}$ м/с, скорость поперечной подачи образца — $2,3 \cdot 10^{-3}$ м/двойной ход стола станка, глубина врезания — $2,5 \cdot 10^{-4}$ м. Эксперименты проводили на закалённой и среднеотпущенной на воздухе стали 45, включающей 0,48% вес. углерода, 0,55% вес. марганца, 0,16% вес. хрома, 0,18% вес. кремния, 0,02% вес. серы и 0,02% вес. фосфора.

В зону контакта деталь–инструмент подавались СОЖ, в качестве которых использовались: индустриальное масло И-20А (ГОСТ 20799-88), индустриальное масло И-20А с 0,7% вес. серы элементарной, насыщенный водный раствор минеральных солей на основе хлоридов магния и кальция (ВРМС), водные эмульсии концентратов СОЖ «Аквол-15П», «Синтал-2» и модельного концентрата

СОЖ с фосфорсодержащей активной присадкой.

В концентрате СОЖ «Аквол-15П» в качестве противозадирной, противоизносной присадки используется дитио-бис-н-бутилксантогенат по ТУ 38101815-80 с содержанием серы 40%. Количество присадки в концентрате — 10%. Роль эмульгаторов исполняют соли карбоновых кислот и алкилсульфокислот, а также неионогенные поверхностно-активные вещества (ПАВ) — оксиэтилированные жирные спирты.

В концентрате СОЖ «Синтал-2» в качестве противозадирной, противоизносной присадки используется хлорпарафин ХП-470 по ТУ 601568-76 с содержанием хлора 50%. Количество присадки в концентрате — 25%. В качестве эмульгаторов используются соли и эфиры карбоновых кислот.

В концентрате модельной СОЖ в качестве противозадирной, противоизносной присадки используется триэтаноламиновая соль фосфорной кислоты. Количество присадки в концентрате — 10%. В качестве эмульгаторов используются соли и эфиры карбоновых кислот.

Контроль температуры в зоне контакта деталь–инструмент при фрикционном упрочнении стали проводился вмонтированной в образец термопарой. Хотя подобные измерения не позволяют точно определить действительную температуру в зоне контакта трущихся тел, они могут быть полезными при сравнении температурных режимов процесса фрикционного упрочнения стали в разных технологических смазочно-охлаждающих средах.

Фрикционное упрочнение повышает трещиностойкость материала [9]. Поэтому фрикционно-упрочнённые в приведённых выше технологических смазочно-охлаждающих средах призматические образцы подвергались испытаниям на установке УРТ-10 с целью определения характеристик сопротивления металла развитию трещины при циклических нагрузках. Методика испытаний подробно описана в работах [9–11].

Наличие в образцах примесных элементов анализировалось с помощью оже-электронной спектроскопии. Исследования проводились на приборе LAS-2000 ('RIBER'). Для определения содержания химических элементов на границах зёрен непосредственно в приборе осуществлялось хрупкое разрушение образцов при температуре -196°C и вакууме $1,3 \cdot 10^{-8}$ Па. Поверхности разрушения были расположены перпендикулярно поверхностям трения. При оже-анализе поверхностей излома выбирались участки с интеркристаллитным разрушением материала. Время регистрации спектров оже-электронов было выбрано так, чтобы исключить возможность влияния на них адсорбции примесей из остаточных газов на анализируемую поверхность или их диффузии из объёма тела.

Рентгеноструктурные исследования фазового состава, макро- и

микронапряжений фрикционно-упрочнённой в разных средах стали 45 были проведены на рентгеновской установке ДРОН-3 в FeK_α -излучении. Методика измерений описана в работах [12, 13].

Металлографические исследования торцевых шлифов фрикционно-упрочнённой в разных средах стали проводились на оптическом микроскопе Neophot-30 ('Carl Zeiss'). Для защиты поверхностных слоёв от возможных повреждений при приготовлении торцевых шлифов на поверхность трения предварительно электролитически осаждался слой никеля толщиной около 300 мкм.

Исследование микроструктуры фрикционно-упрочнённой стали методом трансмиссионной электронной микроскопии проводилось на электронном микроскопе JEM-200CX (JEOL Ltd.) при ускоряющем напряжении 200 кВ. Методика приготовления тонких фольг, описана в работе [14].

Для понимания физического механизма многокомпонентной внутренней адсорбции, которая развивается в условиях фрикционного упрочнения стали при насыщении поверхностных слоёв активными химическими элементами рабочей среды, исследовалось индивидуальное ближайшее атомное окружение атомов примеси на границах зёрен. С этой целью проводился анализ протяжённой тонкой структуры спектров потери энергии рассеянных электронов [15, 16]. Протяжённую тонкую структуру спектров от сегрегаций на границах зёрен регистрировали на приборе ESCALAB-MK-II (VG Ltd.). Исследовались участки границ зёрен образцов, хрупко разрушенных в камере прибора при температуре -196°C и вакууме 10^{-9} Па. Гармонический анализ амплитудных модуляций, присутствующих в электронных спектрах, позволил идентифицировать ближайшее окружение в сегрегации и получить информацию о межатомных расстояниях.

Для качественного анализа влияния примесных элементов на электронную структуру и характер межатомных связей в приграничных областях зёрен с помощью программного комплекса «WIEN2k» были проведены зонные расчёты в LAPW-приближении [17] с использованием полного потенциала и градиентной аппроксимации электронной плотности (GGA—generalized gradient approximation) в форме [18]. Для расчёта полной и парциальных плотностей электронных состояний использовался спин-поляризованный вариант LAPW-метода [19]. В качестве необходимых для расчётов исходных структурных параметров были использованы данные рентгеноструктурного анализа о фазовом составе металлов и спектроскопии высокого разрешения энергетических потерь рассеянных электронов об индивидуальном ближайшем атомном окружении атомов примеси в приграничных областях зёрен и их фрагментов.

Радиусы MT(muffin-tin)-сфер выбирались из соображения минимизации размеров межсферной области. При расчётах плотно-

стей состояний использовалось 100 точек в неприводимой части зоны Бриллюэна. Произведение радиуса МТ-сферы минимального объёма (R_{mt}) и максимального значения волнового вектора плоских волн (K_{max}) было выбрано равным 7. Для парциальных волн внутри МТ-сфер максимальное значение квантового числа $l = 10$, а в вычислениях non-muffin-tin матричных элементов $l = 4$.

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Одной из основных характеристик, определяющих эксплуатационные свойства конструкций и работоспособность деталей машин и механизмов, является их способность оказывать сопротивление долгосрочным циклическим нагрузкам. Известно, что фрикционное упрочнение существенно повышает трещиностойкость материала [1–9]. Поэтому фрикционно-упрочнённые в разных смазочно-охлаждающих средах призматические образцы испытывались на установке УРТ-10 для определения характеристик сопротивления развитию трещин при циклических нагрузках. На рисунке 1 приведены зависимости скорости роста трещины V от наибольшего коэффициента интенсивности напряжений цикла K , характеризующего напряжённо-деформированное состояние около вершины трещины. Коэффициент интенсивности напряжений K определялся на основании линейной теории упругости и учитывал уровень и способ приложения нагрузки, форму и размеры образца и трещины [9–11].

Из приведённых на рис. 1 кинетических диаграмм усталостного разрушения видно, что повышение трещиностойкости стали 45 после фрикционного упрочнения существенно зависит от вида используемой при обработке образцов технологической среды. Применение водных растворов концентратов СОЖ приводит к меньшему повышению трещиностойкости. При этом использование СОЖ с противозадирной и антиизносной органической присадкой, содержащей в молекуле активные атомы хлора, является более эффективным по сравнению с СОЖ с фосфор- и серосодержащими присадками. Максимальное повышение трещиностойкости стали 45 наблюдается при фрикционном упрочнении в насыщенном водном растворе минеральных солей на основе хлоридов магния и кальция (ВРМС).

Физические причины усталостного разрушения материалов достаточно сложны и ещё до конца не изучены. Поскольку усталостная трещиностойкость может зависеть от многих факторов, для выяснения причин разного влияния на неё технологических сред, используемых при обработке образцов, для каждой из них было проведено комплексное исследование химического и фазового составов, структуры и напряжённого состояния фрикционно-упрочнённого металла.

В результате фрикционной обработки стали на рабочей поверхности формировались слои упрочнённого металла с пониженной степенью травимости (белые слои). Их толщина почти не зависела от выбора СОЖ и менялась вдоль поверхности трения от 250 до 320 мкм. Микроструктура белых слоёв состояла из мартенсита, остаточного аустенита, дисперсной карбидной фазы типа Fe_3C и дисперсных оксидов FeO и Fe_2O_3 . В объёме белых слоёв максимальный размер игл мартенсита изменялся в диапазоне от 6 до 0,4 мкм, максимальный размер зёрен аустенита — от 5 до 0,2 мкм, величина

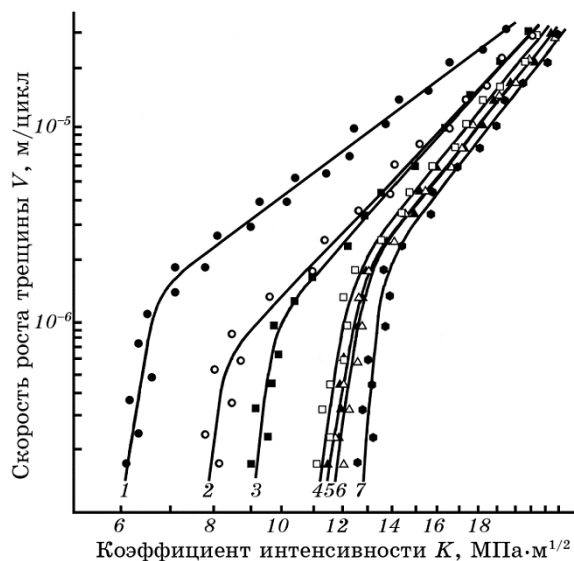


Рис. 1. Кинетические диаграммы усталостного разрушения закалённой и среднеотпущенной на воздухе стали 45 после фрикционного упрочнения в различных технологических средах: 1 — исходная сталь; 2 — водный раствор модельного концентрата СОЖ с фосфорсодержащей присадкой; 3 — водный раствор концентрата СОЖ «Аквол-15П» с серосодержащей присадкой; 4 — водный раствор концентрата СОЖ «Синтал-2» с хлорсодержащей присадкой; 5 — промышленное масло И-20А; 6 — промышленное масло И-20А с 0,7% вес. серы элементарной; 7 — насыщенный водный раствор минеральных солей на основе хлоридов магния и кальция (ВРМС).

Fig. 1. Kinetic diagrams of fatigue destruction of steel 45 after friction hardening in various technological environments: 1—initial steel; 2—aqueous solution of concentrate of model lubricating-cooling liquid with phosphorus-containing additive; 3—aqueous solution of concentrate of lubricoolant ‘Akvol-15P’ with a sulphur-containing additive; 4—aqueous solution of concentrate of lubricoolant ‘Sintal-2’ with chlorine-containing additive; 5—industrial oil I-20A; 6—industrial oil I-20A with 0.7% by weight elemental sulphur; 7—saturated aqueous solution of mineral salts based on the magnesium and calcium chlorides (ASMS).

карбидов не превышала 0,5 мкм, величина оксидов — 0,3 мкм. Эти результаты хорошо согласуются с данными структурного и фазового анализа белых слоёв данного типа сталей, детально проведённого в работе [9]. Сопоставление усталостной трещиностойкости фрикционно-упрочнённого в разных средах металла (рис. 1) с размером его структурных элементов и неоднородностью микроструктуры свидетельствует об отсутствии в условиях данной работы заметной корреляции между ними.

Относительное количество мартенсита и аустенита в упрочнённом слое определялось методом сравнения интегральных интенсивностей интерференционных линий аустенитной и мартенситной фаз,

ТАБЛИЦА 1. Температура (T) стали 45 в зоне контакта деталь–инструмент, периоды кристаллической решётки (a_α , a_γ) мартенсита и аустенита, относительное количество мартенсита (P_α) и аустенита (P_γ), напряжения первого (σ) и второго ($\Delta a/a$) рода в поверхностных слоях трения стали 45 после фрикционного упрочнения в разных технологических средах.

TABLE 1. The temperature (T) of steel 45 in the contact area of the machine part–tool, the periods of the crystal lattice (a_α , a_γ) of martensite and austenite, the relative amount of martensite (P_α) and austenite (P_γ), the stresses of the first (σ) and second ($\Delta a/a$) kind in the surface layers of friction of steel 45 after friction hardening in different technological environments.

Тип МОР	T , К	a_α , Å	a_γ , Å	P_α , %	P_γ , %	σ , Па	$\Delta a/a$
Водный раствор модельного концентрата СОЖ с фосфорсодержащей присадкой	930	2,865	3,615	89,8	10,2	$10,4 \cdot 10^6$	$7,06 \cdot 10^{-3}$
Водный раствор концентрата СОЖ «Аквол-15П» с серосодержащей присадкой	1050	2,873	3,625	86,0	14,0	$-0,4 \cdot 10^6$	$7,70 \cdot 10^{-3}$
Индустриальное масло И-20А с 0,7% вес. серы элементарной	970	2,867	3,591	91,2	8,8	$6,6 \cdot 10^6$	$10,8 \cdot 10^{-3}$
Индустриальное масло И-20А	840	2,871	–	100,0	0,0	$-6,0 \cdot 10^6$	$6,53 \cdot 10^{-3}$
Водный раствор концентрата СОЖ «Синтал-2» с хлорсодержащей присадкой	790	2,870	–	100,0	0,0	$-8,4 \cdot 10^6$	$8,21 \cdot 10^{-3}$
Насыщенный водный раствор минеральных солей на основе хлоридов магния и кальция (ВРМС)	1020	2,869	3,615	85,6	14,4	$5,6 \cdot 10^6$	$2,65 \cdot 10^{-3}$

имеющих близкий угол отражения $(111)_\gamma \cong 27^\circ 45'$ и $(110)_\alpha \cong 28^\circ 30'$. Из приведённых в табл. 1 данных видно, что относительное количество этих фаз в упрочнённом металле зависит от выбора технологической среды и достаточно хорошо коррелирует с температурой в зоне контакта деталь–инструмент. Известно [20], что фазовый состав материала может оказывать влияние на механизм образования и скорость роста усталостной трещины. Тем не менее, сопоставление данных кинетических диаграмм усталостного разрушения (рис. 1) с относительным количеством в упрочнённом слое аустенита и мартенсита (табл. 1) говорит о том, что в условиях данной работы тенденция влияния технологических сред на трещиностойкость фрикционно-упрочнённой стали обусловлена не только фазовым составом упрочнённого слоя. Из данных табл. 1 видно, что максимальное количество аустенита содержится в белом слое, полученном с использованием водного раствора минеральных солей на основе хлоридов магния и кальция (ВРМС), что должно способствовать зарождению усталостных микротрещин. Тем не менее, именно этот материал обладает максимальной усталостной трещиностойкостью (рис. 1).

Известно, что растягивающие остаточные напряжения в поверхностном слое материалов могут понижать предел выносливости и являются важной причиной разрушения деталей. Поэтому в работе исследовались макро- (I рода) и микронапряжения (II рода) в объёме фрикционно-упрочнённого металла. Значения этих величин для разных технологических сред приведены в табл. 1. Растягивающие микронапряжения для водного раствора модельного концентрата СОЖ с фосфорсодержащей присадкой должны способствовать увеличению скорости роста усталостной трещины. Сжимающие микронапряжения для водного раствора концентрата СОЖ «Синтал-2» и Индустриального масла И-20А должны способствовать её снижению. Эти результаты согласуются с данными кинетических диаграмм усталостного разрушения (рис. 1). Но значительные растягивающие микронапряжения в объёме упрочнённых в водном растворе минеральных солей на основе хлоридов магния и кальция (ВРМС) и индустриальном масле И-20А с 0,7% вес. серы элементарной металлов противоречат их максимальной трещиностойкости. Не могут также служить причиной плохой трещиностойкости стали 45, упрочнённой в водном растворе концентрата СОЖ «Аквол-15П», сжимающие микронапряжения в объёме упрочнённого металла.

Из сказанного следует, что в условиях данной работы напряжения первого рода в объёме фрикционно-упрочнённого металла не являются главной причиной, определяющей закономерность влияния различных технологических сред на усталостную трещиностойкость стали. Не могут служить такой причиной также напряжения второго рода, так как между ними и трещиностойкостью стали отсутствует какая-либо корреляция (рис. 1, табл. 1).

Таким образом, из приведённых выше данных видно, что фазовый состав, напряжённое состояние, структурные параметры и их неоднородность не могут полностью объяснить тенденцию влияния используемых при фрикционном упрочнении технологических сред на трещиностойкость стали 45. По-видимому, должна существовать хотя бы ещё одна характеристика материала, влияние на которую выбора технологической среды может оказать воздействие на трещиностойкость фрикционно-упрочнённого материала.

В работах [21–25] показано, что при трении и прокатке сплавов на основе железа происходит насыщение поверхностных слоёв металла активными химическими элементами рабочей среды. Эти элементы находятся преимущественно в пространственно-протяжённых структурно дезорганизованных приграничных областях зёрен и их фрагментов, не образуют каких-либо химических соединений с атомами исходных металлов и могут существенно менять электронную структуру и характер химических связей в приграничных областях. Было доказано, что это может служить причиной разного влияния СОЖ на физико-механические свойства деформированного под давлением металла. Известно, что при переменных нагрузках на границах отдельных включений и поблизости от микроскопических полостей и разных дефектов возникает концентрация напряжений, которая приводит к микропластическим деформациям сдвига некоторых зёрен металла, локальному накоплению дефектов и зарождению микротрещин. Далее происходит развитие сдвигов в микротрещинах, их сращивание, на последнем этапе появляется одна или несколько макротрещин, которые достаточно интенсивно развиваются. Поэтому изменение примесными элементами характера химических связей в приграничных областях зёрен и дефектов структуры может существенно повлиять на подвижность атомов и способность структуры к самоорганизации под влиянием локальных напряжений сдвига, что скажется на скорости накопления дефектов кристаллической структуры, возникновении и развитии микротрещин. Из сказанного следует, что насыщение упрочнённого при трении металла активными химическими элементами технологической среды может повлиять на сопротивление фрикционно-упрочнённого металла усталостному разрушению.

В связи с этим в настоящей работе проведён локальный анализ химического состава фрикционно-упрочнённого в разных средах металла. Для изучения эволюции химического состава границ зёрен при фрикционном упрочнении металла был выбран метод оже-электронной спектроскопии, с помощью которого можно определить содержание химических элементов на поверхности на глубине 1–3 атомных слоя [26].

Для определения содержания химических элементов на границах зёрен непосредственно в приборе осуществлялось хрупкое раз-

рушение образцов при температуре -196°C и вакууме $1,3 \cdot 10^{-8}$ Па. Поверхности разрушения были расположены перпендикулярно поверхностям трения. При оже-анализе поверхностей излома специально выбирались участки интеркристаллитного разрушения образцов с фасетками межзёрненного разрушения.

Спектры оже-электронов, полученные от границ зёрен, расположенных на глубине 30, 140 и 350 мкм от поверхности трения, приведены на рис. 2. Из рисунка видно, что во всех случаях при переходе от исходного металла к поверхностям трения границы зёрен обогащаются атомами углерода. Степень обогащения границ зёрен углеродом существенно зависит от выбора технологической среды. Использование водных растворов концентратов СОЖ, в состав которых входят углеводороды, приводит к максимальному насыщению деформированного металла углеродом. Входящие в состав Индустриального масла И-20А углеводороды более устойчивы к внешним термомеханическим воздействиям. Поэтому использование в качестве технологической среды этого масла приводит к меньшему насыщению деформированного металла углеродом. Минимальное насыщение границ зёрен фрикционно-упрочнённого металла углеродом происходит при использовании водного раствора минеральных солей на основе хлоридов магния и кальция, в состав которого не входят углеводороды.

При этом так же меняется кристаллоструктурное состояние атомов углерода. На границах зёрен недеформированного металла углерод преимущественно находится в карбидной фазе. Развитая пластическая деформация фрикционно-упрочнённого металла приводит к переходу углерода из карбидной фазы в твёрдый раствор, о чём свидетельствует изменение формы пика оже-электронов углерода. Эти результаты хорошо согласуются с данными работ [21–23, 25] в которых было показано, что интенсивная пластическая деформация поверхностных слоёв металла при трении и прокатке приводит к частичному растворению карбидной фазы и переходу атомов углерода в приграничных областях зёрен в твёрдый раствор. По-видимому, именно этим объясняется небольшое увеличение содержания атомов углерода на границах зёрен металла, фрикционно-упрочнённого в водном растворе минеральных солей на основе хлоридов магния и кальция. Несмотря на то, что эта технологическая среда не содержит углеводородов, в этом случае границы зёрен обогащаются углеродом за счёт выноса на них потоком дислокационный скоплений атомов углерода растворенных в ходе пластической деформации мелкодисперсных карбидов. В остальных случаях границы зёрен обогащаются углеродом не только за счёт растворения карбидов, но и за счёт проникновения атомов углерода из рабочей среды в результате термомеханической деструкции молекул углеводородов в местах контакта трущихся поверхностей.

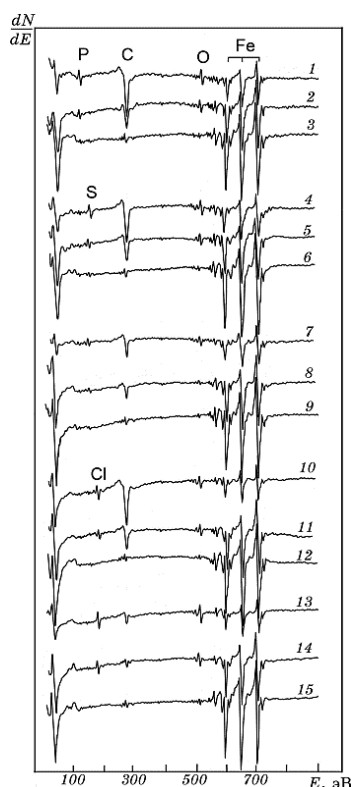


Рис. 2. Спектры оже-электронов границ зёрен поверхности излома стали 45, фрикционно-упрочнённой в: водном растворе модельного концентрата СОЖ с фосфорсодержащей присадкой (1–3); водном растворе концентрата СОЖ «Аквол-15П» с серосодержащей присадкой (4–6); индустриальном масле И-20А с 0,7% вес. серы элементарной (7–9); водном растворе концентрата СОЖ «Синтал-2» с хлорсодержащей присадкой (10–12); насыщенном водном растворе минеральных солей на основе хлоридов магния и кальция (ВРМС) (13–15). Спектры снимались от участков, расположенных на глубине 30 (1, 4, 7, 10, 13), 140 (2, 5, 8, 11, 14) и 350 (3, 6, 9, 12, 15) мкм от поверхности трения.

Fig. 2. The Auger electron spectra of grain boundaries of the fracture surface of steel 45, frictionally hardened in: aqueous solution of concentrate of model lubricoolant with phosphorus-containing additive (1–3); aqueous solution of concentrate of lubricoolant ‘Akvol-15P’ with a sulphur-containing additive (4–6); industrial oil I-20A with 0.7% by weight elemental sulphur (7–9); aqueous solution of concentrate of lubricoolant ‘Sintal-2’ with chlorine-containing additive (10–12); saturated aqueous solution of mineral salts based on magnesium and calcium chlorides (ASMS) (13–15). The spectra were taken from the grain boundaries located at a depth of 30 (1, 4, 7, 10, 13), 140 (2, 5, 8, 11, 14), and 350 (3, 6, 9, 12, 15) μm from the friction surface.

Также границы зёрен деформированного при трении металла обогащаются небольшим количеством атомов кислорода, которые согласно данным рентгеноструктурного анализа находятся в мелкодисперсной оксидной фазе. Его количество минимально при использовании Индустриального масла И-20А, а в остальных случаях практически не зависит от выбора технологической среды.

Из рисунка 2 видно, что в зависимости от выбора технологической среды границы зёрен фрикционно-упрочнённого металла также обогащаются атомами фосфора, серы или хлора. Глубина проникновения этих элементов в объем металла изменяется вдоль поверхности трения от 170 до 250 мкм. Причём количество серы или хлора в упрочнённом металле зависит от выбора СОЖ. Повидимому, это связано с тем, что количество активных химических элементов и их реакционная способность в пятнах фактического контакта трущихся поверхностей зависят от концентрации в СОЖ присадок, их химической, термо- и механостойкости, а так же от того в каком виде находятся активные элементы в продуктах разложения присадок (активные радикалы или единичные атомы).

Анализ пространственного распределения примесных элементов в объёме зёрен проводился путём послойного травливания их границ ионным пучком с последующей записью спектров оже-электронов. Это делалось до тех пор, пока анализируемая поверхность не углублялась в объём зёрен настолько, что концентрация примесных элементов переставала меняться при очередном послойном травлении. Так как общая тенденция пространственного распределения примесных элементов в объёме зёрен для всех технологических сред была одинакова, с целью экономии объёма статьи на рис. 3 приведены только спектры оже-электронов, снятые при послойном травлении границ зёрен стали 45, фрикционно-упрочнённой в водном растворе концентрата СОЖ «Синтал-2» с хлорсодержащей присадкой. Результаты исследований свидетельствуют о том, что в упрочнённом металле глубина приграничной зоны, обогащённой примесными элементами, составляет 10–30 атомных слоёв. В то время как в недеформированном металле атомы сегрегирующих элементов занимают у границы зерна зону глубиной до трёх атомных слоёв. У зёрен, расположенных вблизи от поверхности трения, количество атомов углерода, кислорода, фосфора, серы и хлора существенно убывает при переходе от их границ к объёму. Анализ формы пика оже-электронов углерода свидетельствует о том, что в приграничных областях зёрен атомы углерода находятся преимущественно в твёрдом растворе, в то время как, в их объёме углерод находится в карбидной фазе. У зёрен, находящихся вдали от поверхности трения, атомы кислорода, фосфора, серы и хлора отсутствуют, а количество атомов углерода на границах и в объёме отличается не так существенно. Углерод на границах зёрен и в их объёме

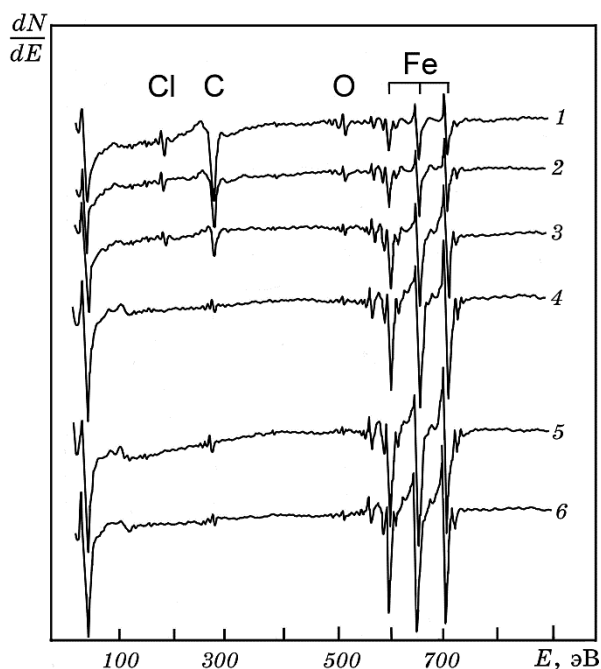


Рис. 3. Спектры оже-электронов границ зёрен поверхности излома стали 45, фрикционно-упрочнённой в водном растворе концентрата СОЖ «Синтал-2» с хлорсодержащей присадкой. Анализируемые участки находились на глубине 30 (1–4) и 350 (5, 6) мкм от поверхности трения. Запись спектров проводилась без травления границ зёрен ионным пучком (1, 5) и с их послойным стравливанием на протяжении 4 (2, 6), 7 (3) и 10 (4) минут.

Fig. 3. The Auger electron spectra of grain boundaries of the fracture surface of steel 45, frictionally hardened in aqueous solution of concentrate of lubricant ‘Sintal-2’ with chlorine-containing additive. The analysed sites were at a depth of 30 (1–4) and 350 (5, 6) microns from the friction surface. The spectra were recorded without etching the grain boundaries by an ion beam (1, 5) and with their layer-by-layer etching during 4 (2, 6), 7 (3), and 10 (4) minutes.

находится преимущественно в карбидной фазе.

Сопоставление кинетических диаграмм усталостного разрушения (рис. 1) и структурных параметров фрикционно-упрочнённого в разных средах металла (табл. 1) с данными локального анализа его химического состава (рис. 2) свидетельствует о том, что обогащение границ зёрен упрочнённого металла атомами углерода существенно снижает трещиностойкость стали. Благодаря минимальному насыщению границ зёрен упрочнённого металла атомами углерода максимальной трещиностойкостью обладает сталь, фрикционно-упрочнённая в водном растворе минеральных солей на основе

хлоридов магния и кальция (ВРМС), не смотря на то, что её упрочнённый металл отличается максимальной структурной неоднородностью и значительными растягивающими напряжениями. Металл, упрочнённый в водном растворе концентрата СОЖ «Аквол-15П», обладает практически такой же, как и в предыдущем случае, структурной неоднородностью и сжимающими напряжениями, но из-за насыщения границ зёрен атомами углерода его трещиностойкость существенно падает.

Так как количество кислорода в упрочнённом металле слабо зависит от выбора технологической среды, можно предположить, что в условиях настоящей работы влияние кислорода на усталостную трещиностойкость не является определяющим.

Также должно влиять на трещиностойкость стали обогащение границ зёрен упрочнённого металла атомами фосфора, серы и хлора, которые входят в состав органических присадок СОЖ. Из рис. 1 видно, что максимальной трещиностойкостью обладают стали упрочнённые в хлорсодержащих технологических средах, а минимальной — в фосфор- и серосодержащих СОЖ. Однако из-за разного влияния технологических сред на фазовый состав, напряжённое состояние и количество атомов углерода на границах зёрен точно установить влияние этих элементов на трещиностойкость стали в условиях данной работы сложно.

Для понимания механизма влияния активных химических элементов СОЖ на физико-механические свойства фрикционно-упрочнённого металла необходимо проанализировать их влияние на электронную структуру и характер межатомных связей в приграничных областях зёрен, где они преимущественно находятся. Выше отмечалось, что изменение примесными элементами характера химических связей может существенно повлиять на подвижность атомов и способность структуры к самоорганизации под влиянием локальных напряжений сдвига, что сказывается на скорости накопления дефектов кристаллической структуры, возникновении и развитии микротрещин, сращивание которых вызывает появление одной или нескольких макротрещин, приводящих к усталостному разрушению образцов.

Однако влияние активных химических элементов технологической среды на электронную структуру и характер межатомных связей существенно зависит от занимаемых этими атомами в приграничных областях зёрен кристаллоструктурных позиций. В связи с этим, для понимания физического механизма многокомпонентной внутренней адсорбции, которая развивается при поверхностном легировании в условиях трения, исследовалось индивидуальное ближайшее атомное окружение атомов примеси. С этой целью в работе использовался анализ протяжённой тонкой структуры спектров потери энергии рассеянных электронов. Этот метод, подробно изложен-

ный в работах [15, 16], позволяет с высокой точностью представить геометрию ближнего порядка, а в предельном случае — получить парциальные радиальные функции и определить межатомные расстояния. Спектры снимались от границ зёрен мартенсита, находящихся на глубине до 70 мкм от поверхности трения. Так как количество аустенита в фрикционно-упрочнённом металле не превышало 14% (табл. 1), а максимальный размер его зёрен был меньше 5 мкм, в условиях данной работы при хрупком разрушении образцов в камере прибора не удалось получить фасетки межкристаллитного разрушения зёрен аустенита, позволяющие корректно записать спектры.

Протяжённая тонкая структура спектров потери энергии электронов от сегрегаций на границах фиксировалась в области низких энергий в диапазоне до 200 эВ от линии упруго-рассеянных электронов или вблизи характеристических оже-линий. Гармонический анализ амплитудных модуляций, присутствующих в электронных спектрах, позволил идентифицировать ближайшее окружение в сегрегациях и получить информацию о межатомных расстояниях. В таблице 2 приведены различные пары атомов, встречающиеся на границах зёрен, и расстояния между ними.

Видно, что в сегрегациях атомы фосфора, серы и хлора замещают атомы железа. Атомы углерода находятся в октапорах ОЦК-железа, которым соответствует расстояние между атомами углерода и железа равное 1,43 Å. Атомы кислорода образуют с атомами железа мелкодисперсные оксиды FeO и α -Fe₂O₃. Межатомное расстояние Fe–O равное 2,15 Å соответствует оксиду FeO [27]. В работе [28] было показано, что для стандарта α -Fe₂O₃ в первой координационной сфере атомов железа, состоящей из атомов кислорода, реализуются два набора межатомных расстояний $R = 1,94$ Å (3 атома) и $R = 2,12$ Å (3 атома). Поэтому приведённые в таблице пары атомов

ТАБЛИЦА 2. Пары атомов, встречающиеся на границах зёрен, и расстояния между ними.

TABLE 2. The pairs of atoms encountered on the grain boundaries and the distance between them.

№ п/п	Кристаллоструктурная позиция атомов примеси	Пары атомов	Расстояние, Å
1		Fe–Fe	2,46
2	Атомы С в октапорах ОЦК-железа	Fe–C	1,43
3	Атом примеси в позиции замещения атомов Fe	Fe–S	2,66
4		Fe–P	2,63
5		Fe–Cl	2,70
6	Оксиды FeO и α -Fe ₂ O ₃	Fe–O	1,95
7		Fe–O	2,15

Fe–O с расстояниями 1,95 Å и 2,15 Å также могут соответствовать этой оксидной фазе.

4. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для анализа влияния активных химических элементов технологической среды (C, P, S и Cl) на электронную структуру и характер межатомных связей фрикционно-упрочнённого металла моделировались три приграничные области зёрен, где атомы фосфора, серы или хлора занимают позиции замещения ОЦК-железа, а атомы углерода находятся в октапорах ОЦК-железа. Для расчётов была выбрана ОЦК-решётка железа, так как количество аустенита в фрикционно-упрочнённом металле не превышало 14% (табл. 1).

С помощью программного комплекса «WIEN2k» были проведены зонные расчёты в LAPW-приближении [17] с использованием полного потенциала и градиентной аппроксимации электронной плотности (GGA) в форме [18].

Постоянные ячейки тетрагональной симметрии $P4/mmm$ и координаты неэквивалентных атомов в долях соответствующих рёбер ячейки для этого случая принимают следующие значения: $a = b = 2,866 \text{ \AA}$ и $c = 14,330 \text{ \AA}$; C (0,50, 0,50, 0,20); P, S или Cl (0,50, 0,50, 0,50); Fe1 (0,00, 0,00, 0,00); Fe2 (0,00, 0,00, 0,20); Fe3 (0,00, 0,00, 0,40); Fe4 (0,50, 0,50, 0,08); Fe5 (0,50, 0,50, 0,32).

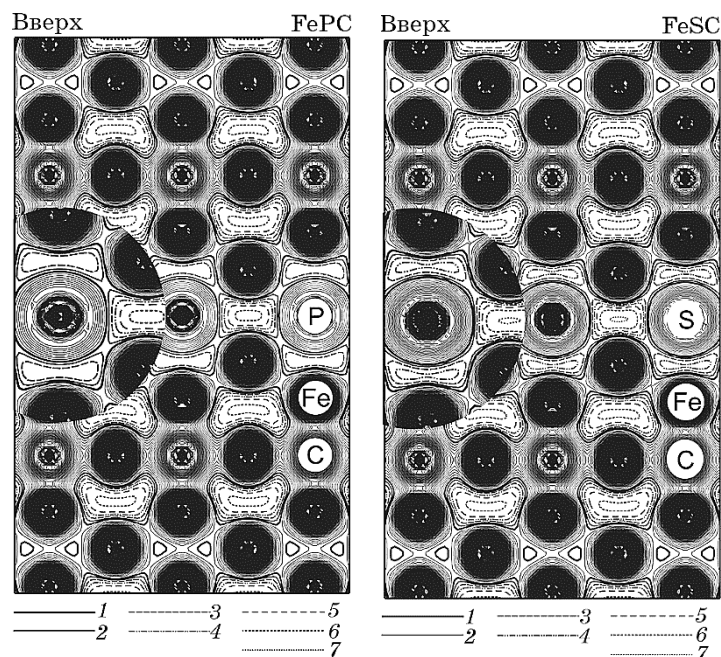
На рисунке 4 представлены карты изолиний пространственного распределения электронной плотности для этих приграничных областей. Карты изолиний строились на плоскости (110), которая была расположена перпендикулярно границам и проходила через находящиеся в позициях замещения ОЦК-железа атомы фосфора, серы или хлора, а также находящиеся в октапорах атомы углерода. Так как пространственное распределение электронной плотности несущественно зависело от направления спина, в целях экономии объёма статьи на рис. 4 приведены карты пространственного распределения плотности электронов с направленным вверх спином.

Из рисунка 4 видно, что находящиеся в октапорах ОЦК-железа атомы углерода образуют сильные ковалентные связи с атомами железа. Плотность электронного заряда, локализованного между этими атомами, меняется в диапазоне от $0,085 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$ до $0,235 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$, в то время как, плотность электронного заряда, локализованного между атомами железа, меняется в диапазоне от $0,060 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$ до $0,070 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$. Минимальное значение электронной плотности наблюдается в местах скопления атомов фосфора, серы и хлора. Из рисунка 4 видно, что плотность электронного заряда, локализованного между атомами примеси и железа, меняется в диапазоне от $0,055 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$ до $0,060 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$ для атомов фосфора; от $0,050 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$ до $0,055 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$ для атомов серы и от $0,045 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$ до $0,050 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$ для атомов хлора.

Из сказанного выше следует, что насыщение приграничных областей зёрен атомами углерода, которые находятся в октаэдрах ОЦК-железа, приводит к образованию прочных ковалентных связей между атомами углерода и окружающими их атомами железа. Это снижает подвижность атомов в приграничных областях зёрен, препятствуя самоорганизации структуры и релаксации, возникающих при пластической деформации микронапряжений, что должно способствовать снижению его пластичности, локальному накоплению дефектов и зарождению микротрещин, их срастанию и появлению одной или нескольких макротрещин. Это должно снижать усталостную трещиностойкость материала, что наблюдалось на эксперименте.

Самые слабые межатомные связи в объёме металла образуются в местах скопления в приграничных областях зёрен, проникающих из рабочей среды атомов фосфора, серы и хлора. Поэтому эти участки являются наиболее предрасположенными к локальной пластической деформации металла. Причём наименьшее сопротивление сдвигу атомов оказывают места скопления атомов хлора, а наибольшее — места скопления атомов фосфора. По-видимому, в тех случаях, когда атомами P, S и Cl в приграничных областях зёрен находятся в позициях замещения атомов железа и не образуют каких-либо химических соединений с атомами исходного металла,

Начало рисунка 4 (см. далее).



Продолжение рисунка 4.

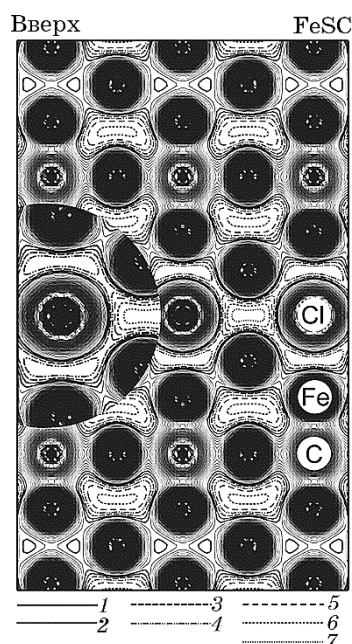


Рис. 4. Карты изолиний пространственного распределения плотности электронов с направленным вверх спином для границ зёрен, образованных атомами P, S и Cl, которые находятся в позициях замещения ОЦК-железа, и атомами углерода, расположенными в октапорах кристаллической решётки. Изолинии строились на плоскости (110). Выделенные на рисунке изолинии соответствуют следующим значениям электронной плотности: 1 — $0,060 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$; 2 — $0,055 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$; 3 — $0,050 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$; 4 — $0,045 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$; 5 — $0,040 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$; 6 — $0,035 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$; 7 — $0,030 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$. В левой части каждой панели изображена сферическая область с увеличенным масштабом.

Fig. 4. The maps of isolines of the space distribution of the electron density of the grain boundaries. Atoms of P, S and Cl are in positions of substitution of bcc iron, carbon atoms are in octahedral sites of the crystal lattice. Isolines were constructed on the (110) plane. Contours marked in the figure correspond to the following values of the electron density: 1— $0.060 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$; 2— $0.055 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$; 3— $0.050 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$; 4— $0.045 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$; 5— $0.040 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$; 6— $0.035 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$; 7— $0.030 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$. The left part of each panel shows a spherical area with an enlarged scale.

они благотворно влияют на трещиностойкость материала. Особенно сильно этот эффект должен наблюдаться для атомов хлора, что подтверждается экспериментально.

Автор работы выражает большую благодарность за помощь в проведении экспериментов О. Д. Смияну, И. В. Гурею и А. И. Кова-

лёву, без которых выполнение этой работы стало бы затруднительным.

5. ВЫВОДЫ

Повышение усталостной трещиностойкости деталей машин и механизмов при фрикционном упрочнении их рабочих поверхностей существенно зависит от выбора технологической среды.

Фрикционное упрочнение стали 45 в смазочно-охлаждающих жидкостях, содержащих активные химические элементы, приводит к насыщению упрочнённого металла этими элементами. Они преимущественно находятся в приграничных областях зёрен, не образуют каких-либо химических соединений с атомами исходного металла и существенно меняют электронную структуру и характер химических связей между атомами. Это приводит к влиянию активных химических элементов технологической среды на трещиностойкость фрикционно-упрочнённого материала. Поэтому при выборе технологической среды нужно учитывать не только её влияние на фазовый состав, напряжённое состояние и структурные параметры материала, но и возможное изменение химического состава фрикционно-упрочнённого материала.

Насыщение приграничных областей зёрен фрикционно-упрочнённого металла атомами углерода приводит к образованию прочных ковалентных связей между ними и окружающими их атомами железа. Это снижает подвижность атомов в приграничных областях зёрен, препятствуя самоорганизации структуры и релаксации, возникающих при пластической деформации микронапряжений, что должно способствовать локальному накоплению дефектов и зарождению микротрещин, их сращиванию и появлению одной или нескольких макротрещин. Поэтому насыщение фрикционно-упрочнённого металла атомами углерода снижает усталостную трещиностойкость материала.

Самые слабые межатомные связи в объёме фрикционно-упрочнённого металла образуются в местах скопления в приграничных областях зёрен проникающих из рабочей среды атомов фосфора, серы и хлора. Эти участки являются наиболее предрасположенными к локальной пластической деформации металла. Наименьшее сопротивление сдвигу атомов оказывают места скопления атомов хлора, а наибольшее — места скопления атомов фосфора. По-видимому, в тех случаях, когда насыщение приграничных областей зёрен этими элементами не сопровождается образованием каких-либо химических соединений с атомами исходного металла, они должны благотворно влиять на трещиностойкость материала. Особенно сильно этот эффект должен наблюдаться для атомов хлора.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. В. М. Смелянский, *Механика упрочнения деталей поверхностным пластическим деформированием* (Москва: Машиностроение: 2002).
2. І. В. Гурей, *Вісник Тернопільського державного технічного університету*, 4, № 4: 11 (1999).
3. І. В. Гурей, *Вісник Тернопільського державного технічного університету*, 3, № 4: 124 (1998).
4. І. В. Гурей, *Вісник Тернопільського державного технічного університету*, 4, № 3: 91 (1999).
5. І. В. Гурей, Т. А. Гурей, В. В. Тихонович, *Физ.-хим. механика материалов*, 35, № 1: 122 (1999).
6. І. В. Гурей, М. І. Пашечко, *Трение и износ*, 21, № 2: 192 (2000).
7. М. І. Пашечко, І. В. Гурей, *Металознавство та обробка металів*, № 4: 19 (1999).
8. І. В. Гурей, *Машинознавство*, № 11/12: 30 (1998).
9. Ю. І. Бабей, *Физические основы импульсного упрочнения стали и чугуна* (Киев: Наукова думка: 1988).
10. С. Я. Ярема, *Физ.-хим. механика материалов*, 17, № 4: 100 (1981).
11. С. Я. Ярема, *Рост усталостных трещин: методические аспекты исследований. Методы и средства оценки трещиностойкости конструкционных материалов* (Киев: Наукова думка: 1980), с. 177.
12. С. С. Горелик, Л. Н. Расторгуев, Ю. А. Скаков, *Рентгенографический и электронно-оптический анализ* (Москва: Металлургия: 1970).
13. Н. И. Комяк, Ю. Г. Мясников, *Рентгеновские методы и аппаратура для определения напряжений* (Ленинград: Наука: 1972).
14. В. В. Немошкаленко, В. В. Горский, В. В. Тихонович и др., *Металлофизика*, 6, № 6: 93 (1984).
15. А. И. Ковалев, Г. В. Щербединский, *Современные методы исследования поверхности металлов и сплавов* (Москва: Металлургия: 1989).
16. А. И. Ковалев, В. П. Мишина, Г. В. Щербединский, *Металлофизика*, 9, № 3: 112 (1987).
17. D. Singh, *Plane Waves, Pseudopotentials and LAPW Method* (Dordrecht: Kluwer Academic: 1994).
18. J. P. Perdew, S. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Let.*, 77: 3865 (1996).
19. P. Blaha, K. Schwarz, G. K. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luits, *WIEN2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculation Crystal Properties* (Wien: Techn. Universität Wien: ISBN 3-9501031-1-2: 2001).
20. Л. Р. Ботвина, *Кинетика разрушения конструкционных материалов* (Москва: Машиностроение: 1989).
21. В. В. Тихонович, *Металлофиз. новейшие технол.*, 37, № 6: 817 (2015).
22. В. В. Тихонович, В. Н. Уваров, *Успехи физ. мет.*, 12, № 2: 209 (2011).
23. В. В. Тихонович, *Металлофиз. новейшие технол.*, 33, № 12: 1671 (2011).
24. В. В. Горский, А. Н. Грипачевский, В. В. Тихонович, В. Н. Уваров, *Успехи физ. мет.*, 4, № 4: 271 (2003).
25. В. В. Тихонович, *Металлофиз. новейшие технол.*, 38, № 6: 763 (2016).
26. Д. Бриггс, М. П. Сих, *Анализ поверхности методами оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии* (Москва: Мир: 1987) (пер. с англ.).

27. В. И. Архаров, *Окисление железа* (Москва: Металлургиздат: 1945).
28. R. L. Blake, R. E. Nessevick, T. Zoltai, and L. W. Finger, *American Mineralogist*, **51**: 123 (1966).

REFERENCES

1. V. M. Smelyanskiy, *Mekhanika Uprochneniya Detaley Poverkhnostnym Plasticheskim Deformirovaniem* (Moscow: Mashinostroenie: 2002) (in Russian).
2. I. V. Gurey, *Visnyk Ternopil's'kogo Derzhavnogo Tekhnichnogo Universytetu*, **4**, No. 4: 11 (1999) (in Ukrainian).
3. I. V. Gurey, *Visnyk Ternopil's'kogo Derzhavnogo Tekhnichnogo Universytetu*, **3**, No. 4: 124 (1998) (in Ukrainian).
4. I. V. Gurey, *Visnyk Ternopil's'kogo Derzhavnogo Tekhnichnogo Universytetu*, **4**, No. 3: 91 (1999) (in Ukrainian).
5. I. V. Gurey, T. A. Gurey, and V. V. Tykhonovych, *Fiziko-Khimicheskaya Mekhanika Materialov*, **35**, No. 1: 122 (1999) (in Russian).
6. I. V. Gurey, and M. I. Pashenko, *Trenie i Iznos*, **21**, No. 2: 192 (2000) (in Russian).
7. M. I. Pashenko and I. V. Gurey, *Metaloznavstvo ta Obrobka Metaliv*, No. 4: 19 (1999) (in Ukrainian).
8. I. V. Gurey, *Mashynoznavstvo*, Nos. 11/12: 30 (1998) (in Ukrainian).
9. Yu. I. Babey, *Fizicheskie Osnovy Impul'snogo Uprochneniya Stali i Chuguna* (Kiev: Naukova Dumka: 1988) (in Russian).
10. S. Ya. Yarema, *Fiziko-Khimicheskaya Mekhanika Materialov*, **17**, No. 4: 100 (1981) (in Russian).
11. S. Ya. Yarema, *Rost Ustalostnykh Treshchin: Metodicheskie Aspekty Issledovaniy. Metody i Sredstva Otsenki Treshchinostoykosti Konstruktsionnykh Materialov* (Kiev: Naukova Dumka: 1980), p. 177 (in Russian).
12. S. S. Gorelik, L. N. Rastorguev, and Yu. A. Skakov, *Rentgenograficheskii i Elektronno-Opticheskii Analiz* (Moscow: Metalurgiya: 1970) (in Russian).
13. N. I. Komyak and Yu. G. Myasnikov, *Rentgenovskie Metody i Apparatura dlya Opredeleniya Napryazheniy* (Leningrad: Nauka: 1972) (in Russian).
14. V. V. Nemoshkalenko, V. V. Gorskiy, V. V. Tikhonovich et al., *Metallofizika*, **6**, No. 6: 93 (1984) (in Russian).
15. A. I. Kovalyov and G. V. Shcherbedinskiy, *Sovremennye Metody Issledovaniya Poverkhnosti Metallov i Splavov* (Moscow: Metalurgiya: 1989) (in Russian).
16. A. I. Kovalyov, V. P. Mishina, and G. V. Shcherbedinskiy, *Metallofizika*, **9**, No. 3: 112 (1987) (in Russian).
17. D. Singh, *Plane Waves, Pseudopotentials and LAPW Method* (Dordrecht: Kluwer Academic: 1994).
18. J. P. Perdew, S. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Let.*, **77**: 3865 (1996).
19. P. Blaha, K. Schwarz, G. K. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luits, *WIEN2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculation Crystal Properties* (Wien: Techn. Universität Wien: ISBN 3-9501031-1-2: 2001).
20. L. R. Botvina, *Kinetika Razrusheniya Konstruktsionnykh Materialov* (Moscow: Mashinostroenie: 1989) (in Russian).

21. V. V. Tykhonovych, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **37**, No. 6: 817 (2015) (in Russian).
22. V. V. Tykhonovych and V. M. Uvarov, *Uspehi Fiziki Metallov*, **12**, No.2: 209 (2011) (in Russian).
23. V. V. Tykhonovych, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **33**, No. 12: 1671 (2011) (in Russian).
24. V. V. Gors'kiy, O. M. Grypachevs'ky, V. V. Tykhonovych, and V. M. Uvarov, *Uspehi Fiziki Metallov*, **4**, No. 4: 271 (2003) (in Russian).
25. V. V. Tykhonovych, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **38**, No. 6: 763 (2016) (in Russian).
26. D. Briggs and M. P. Sikh, *Analiz Poverkhnosti Metodami Auger- i Rentgenovskoy Fotoelektronnoy Spektroskopii* (Moscow: Mir: 1987) (Russian translation).
27. V. I. Arkharov, *Okislenie Zheleza* (Moscow: Metallurgizdat: 1945) (in Russian).
28. R. L. Blake, R. E. Nessevick, T. Zoltai, and L. W. Finger, *American Mineralogist*, **51**: 123 (1966).