

*На правах рукописи*

**СИДАШОВ Андрей Вячеславович**

**ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ, ЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ И  
ПРОЧНОСТНЫЕ СВОЙСТВА МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЛАЗЕРНЫМ  
ИЗЛУЧЕНИЕМ ПОВЕРХНОСТЕЙ СТАЛЕЙ, АЛМАЗНЫХ И  
ГРАФЕНОВЫХ ПЛЕНОК ДЛЯ ТРИБОЛОГИЧЕСКИХ ПРИМЕНЕНИЙ**

*Специальность*

**01.04.07** – физика конденсированного состояния

**АВТОРЕФЕРАТ**

*диссертации на соискание ученой степени*

**доктора** физико-математических наук

Ростов-на-Дону – 2022

Работа выполнена на кафедре «Теоретическая механика» ФГБОУ ВО «Ростовский государственный университет путей сообщения».

*Научный  
консультант:*

доктор физико-математических наук, профессор  
**Козаков Алексей Титович**  
(Южный федеральный университет, НИИ Физики,  
главный научный сотрудник)

*Официальные  
оппоненты :*

доктор физико-математических наук, профессор  
**Терехов Владимир Андреевич**  
(Воронежский государственный университет, кафедра  
физики твердого тела и наноструктур, профессор)

доктор физико-математических наук, доцент  
**Калажиков Хамидби Хажисмелович**  
(Кабардино-Балкарский государственный университет  
имени Х.М. Бербекова, кафедра теоретической и  
экспериментальной физики, профессор)

доктор химических наук, старший научный сотрудник  
**Кузнецов Михаил Владимирович**  
(Институт химии твердого тела Уральского отделения  
РАН, директор и заведующий лабораторией квантовой  
химии и спектроскопии имени А.Л. Ивановского)

Защита диссертации состоится **14 сентября 2022 г. в 15<sup>00</sup>** часов на заседании диссертационного совета ЮФУ01.07 по физико-математическим наукам (специальности 01.04.07 Физика конденсированного состояния и 01.04.18 Кристаллография, физика кристаллов) при НИИ физики ЮФУ по адресу: 344090, г. Ростов-на-Дону, пр. Стачки, 194, НИИ физики ЮФУ, ауд. 411.

С диссертацией можно ознакомиться в Зональной научной библиотеке имени Ю.А. Жданова ЮФУ по адресу: г. Ростов-на-Дону, ул. Зорге, 21Ж и на официальном сайте <https://hub.sfedu.ru/diss/show/1301082/>.

Отзывы на автореферат (укажите дату, свои фамилию, имя и отчество полностью, ученую степень со специальностью, ученое звание, организацию, подразделение, должность, адрес, телефон, e-mail, с обязательной нумерацией страниц), заверенные подписью рецензента и гербовой печатью учреждения, просим присылать в 2 экз. по адресу: 344090, г. Ростов-на-Дону, просп. Стачки, 194, НИИФ ЮФУ, ученому секретарю диссертационного совета ЮФУ01.07, а также в формате .pdf на e-mail: [geguzina@sfedu.ru](mailto:geguzina@sfedu.ru)

Автореферат разослан

июля 2022 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета ЮФУ01.07

Гегузина Галина Александровна

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы исследования.** Развитие науки и техники заставляет ученых и инженеров создавать новые теории, материалы, электронные и механические устройства на их основе, машины и технологии, расширяющие области применения, условия эксплуатации и среды их функционирования от низких температур и влажности воздушных сред, характерных для Антарктиды и Северного полюса, вплоть до инертных сред или условий высокого вакуума ближнего и дальнего космоса. Несмотря на развитие нанотехнологического материаловедения, в настоящее время остается актуальной работа ученых и технологов по увеличению номенклатуры новых материалов на основе железа от труднообрабатываемых и жаропрочных сталей и сплавов до композиционных материалов, обусловленная необходимостью создания узлов трения изделий и конструкций, приспособленных для эксплуатации в условиях высоких контактных давлений и температур, а также процессов, материалов, изделий и устройств, с помощью которых можно придавать первоначально не имеющей определенной формы металлической заготовке задуманную форму и функции. В ходе выполнения этих работ или функционирования различных технических устройств неизбежно происходит взаимодействие металлических поверхностей, которое сопровождается развитием деформаций от поверхностей вглубь изделия и различных химических процессов на поверхности в зависимости от среды, в которой происходит это взаимодействие. Поэтому трущиеся поверхности не являются неизменными в процессе трения. Их элементный и фазовый состав, а также химические связи модифицируются в зависимости от давления, скоростей и температуры. Современные методы анализа поверхности, в частности, методы рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (далее – РФЭС) и оже-электронной спектроскопии (далее – ОЭС) с глубиной анализа от 5 Å до 30 Å, предоставляют уникальные возможности в исследовании кристаллического

строения, элементного состава и трансформации химических связей на поверхностях трения.

На фрикционные свойства материалов можно влиять, изменяя определенным образом элементный состав, структуру и морфологию тонкого поверхностного слоя. Это может быть выполнено с помощью нанесения на основной материал тонкой пленки в несколько десятков ангстрем из антифрикционного материала (например, политетрафторэтилена, ультра- или нанокристаллических алмазных пленок, пленок из алмазоподобного материала и т.д.), помещая между трущимися поверхностями смазочные составы, в том числе на основе графена, или модифицируя предварительно тонкие поверхностные слои с помощью различных современных физических методов, например, лазерным излучением (далее – ЛИ), плазменной струей/дугой, потоком высокоэнергетичных электронов и т. п. Во всех этих случаях для понимания получаемой при данном способе модификации поверхности трибологической характеристики поверхности трения необходимо использовать методы анализа поверхности. В настоящей работе исследованиями охвачены все три вышеупомянутых технологических процесса изменения трибологических характеристик поверхности: модификация поверхности сталей и сплавов ЛИ, создание смазочных пленок на поверхностях трения на основе новых наноматериалов и нанесение на металлические поверхности трения пленок алмазных и алмазоподобных материалов. Поэтому тема диссертации является **актуальной**.

**Цель работы:** установление электронного строения модифицированных ЛИ поверхностных слоев, защитных алмазных и алмазоподобных покрытий и граничных пленок на поверхности некоторых углеродистых и легированных сталей, а также выявление связи этого строения с трибологическими свойствами модифицированных поверхностей. Для выполнения поставленной цели потребовалось решение следующих **задач**:

- ❖ определить фазовый состав зоны лазерного воздействия (далее – ЗЛВ) на инструментальные углеродистые стали У8, У10 и стали 45 по всей ее глубине, включая тонкие оксидные пленки и зону закалки из твердой фазы;
- ❖ выявить распределение по глубине структурных составляющих оксидов и модификации фазового состава при лазерной обработке (далее – ЛО) инструментальных углеродистых сталей У8, У10 и стали 45;
- ❖ оценить влияние ЛИ на элементный и фазовый составы оксидного слоя по глубине, обработанной лазером инструментальных легированных сталей 9ХС, Р6М5, Р9К5, ЭП657 и ЭП722, а также физических закономерностей, которые приводят к формированию сложного распределения легирующих элементов Мо, Со, V, W, Cr по глубине;
- ❖ выявить влияние ЛО инструментальных углеродистых сталей У8, У10 и легированной стали Р9К5 на трибологические свойства поверхности стали;
- ❖ разработать физические основы и практику применения методик определения долей  $sp^2$  и  $sp^3$  фаз с помощью данных РФЭС и ОЭС;
- ❖ разработать методику определения долей фаз  $sp^2$  и  $sp^3$  с использованием РФЭ спектров валентных полос;
- ❖ определить относительные доли  $sp^2$  и  $sp^3$  фаз для алмазных пленок, выращенных в различных газовых средах;
- ❖ определить доли  $sp^2/sp^3$  фаз для исходных поверхностей пленок, а также для участков пленок, подвергшихся трению.

**Объекты исследования.** В качестве объектов исследования были выбраны семь наборов образцов:

1) инструментальные углеродистые стали У8, У10 и сталь 45. Стали У8, У10 и сталь 45 содержат одинаковое количество химических элементов Si, Ni, S, P, Cr и Cu. Разница в элементном составе проявляется в содержании углерода, которого в стали У10 больше на 0.2% вес., чем в стали У8, а в стали 45 на 0.3 % вес. меньше, и в содержании марганца – (0.17-0.33) для стали У8 и У10, а для ст. 45 (0.5-0.8), соответственно. Стали У8 и У10 имеют практически одинаковые механические характеристики после стандартной термической

обработки. Вследствие указанных причин эти стали взаимозаменяемы при изготовлении инструмента, эксплуатируемого в условиях, не вызывающих разогрева режущего лезвия;

2) инструментальные легированные стали 9ХС, Р6М5, Р9К5, ЭП657 и ЭП722 содержат различные легирующие элементы и достаточно высокие концентрации различных легирующих элементов. Так, в зависимости от содержания вольфрама в объеме стали, указанные стали можно расположить в ряд ЭП 657 (12 %), Р9К5 (9.5 %), ЭП 722 (8.5 %), Р6М5 (6 %), 9ХС (0.2 %);

3) ультрананокристаллические алмазные (далее – УНКА) пленки, сформированные в плазме  $H_2(6\%)/Ar$  и  $H_2(0\%)/Ar$ , осажденные на титановые подложки;

4) УНКА пленки, сформированные в среде из метана и аргона, до и после термического отжига при высокой температуре (1473 К) в высоком вакууме ( $\sim 6 \times 10^{-6}$  мбар), осажденные на кремниевые подложки;

5) нанокристаллические алмазные (далее – НКА) пленки, осажденные на подложки из сталей Р6М5, 12Х2Н4А и 38Х2МЮЛ, с использованием адгезионного подслоя из хрома. Выращивание НКА пленок происходило в установках химического осаждения из пара при активации СВЧ плазмы в аргоновой атмосфере с добавками 2.5 %  $CH_4$  и 6 %  $CO_2$  в 2.5 %  $H_2$ ;

6) оксид графена (GO), восстановленный оксид графена (rGO), полиэтиленгликоль (PEG), смазочный материал 10W40, ионная жидкость бис(салицилато)борат (BScB);

7) в качестве смазочной среды было выбрано синтетическое масло – бис(2-этилгексил)себацинат (диоктилсебацинат, ДОС) чистотой 95 % производства Alfa Aesar, а в качестве присадок: а) ацетилацетон, ацетоуксусный эфир, малоновый эфир производства Acros Organics чистотой 99+%; б) бензойная кислота, салициловая кислота (2-гидроксибензойная кислота), сульфосалициловая кислота (2-гидрокси-4-сульфобензойная кислота), салициламид, ацетилсалициловая кислота (2-ацетилоксибензойная

кислота, 2,4-дигидроксibenзойная кислота, 1,2-дигидроксibenзол, бензол-1,2-дикарбоновая кислота).

**Научная новизна.** В ходе выполнения работы *впервые*:

❖ методами РФЭС и ОЭС проведен качественный, количественный элементный и фазовый анализ приповерхностного слоя ряда инструментальных углеродистых (У8, У10, сталь 45) и легированных (9ХС, Р6М5, Р9К5, ЭП657 и ЭП722) сталей после ЛО по всей его глубине;

❖ методом РФЭС показано, что оксидные пленки железа на поверхностях инструментальных углеродистых и легированных сталей, сформированные ЛО, различаются по характеру контакта между пленкой и объемом стали: в углеродистых сталях (У8, У10, сталь 45) он занимает протяженную область, в то время как в инструментальных легированных сталях (Р9К5, ЭП657 и ЭП722) он существенно меньше (до трех раз);

❖ экспериментально и теоретически показано, что результат сегрегационных процессов в многокомпонентных сталях при равновесных и неравновесных условиях нагрева определяется разными физическими механизмами;

❖ теоретически показано, что сегрегационная модель Гуттманна хорошо описывает результат сегрегационных процессов на поверхностях многокомпонентных инструментальных легированных сталей после ЛО в воздушной среде;

❖ предложена и обоснована комплексная методика определения долей  $sp^2/sp^3$  фаз в алмазоподобных материалах, которая, наряду с анализом параметров  $C1s$ - РФЭ и  $C KLL$  оже-спектров, использует валентные спектры;

❖ установлена корреляция между долями  $sp^2/sp^3$  фаз в алмазных и алмазоподобных пленках и их трибологическими свойствами;

❖ синтезированы и исследованы методом РФЭС новые высокоэффективные, недорогие и экологически безопасные нанокomпозиционные добавки к смазочным материалам на основе ионной жидкости BScB и оксида графена, а также ацетоуксусного и малонового

эфиров и аналогов салициловой кислоты, повышающие антифрикционные характеристики промышленных масел;

❖ методом РФЭС исследованы граничные пленки на поверхностях сталей, сформированные в смазочных средах на основе синтетического масла – ДОС и различных присадок ацетилацетона, ацетоуксусного эфира, малонового эфира, салициловой кислоты, и установлено, что антифрикционные характеристики пленок повышаются с 3 МПа для чистой ДОС до 5 МПа для ДОС+0.5 % ацетилацетона, 5.5 МПа для ДОС+0.5 % малонового эфира, 7 МПа для ДОС+0.5 % ацетоуксусного эфира.

**Практическая значимость полученных результатов:** полученные в ходе выполнения диссертационной работы результаты по состоянию поверхности и приповерхностного слоя могут быть использованы для оценки сегрегационных тенденций на поверхности инструментальных углеродистых и легированных сталей при ЛО поверхности изделий в кислородной среде с целью повышения их эксплуатационных характеристик. Сделанная в работе оценка фазового состава, строения и толщин оксидных пленок на поверхности углеродистых и легированных инструментальных сталей после ЛО может быть положена в основу теорий износа режущего инструмента. Полученные в ходе выполнения диссертационных исследований распределения твердости по глубине ЗЛВ ряда углеродистых и легированных сталей могут быть использованы для прогнозирования на практике прочностных характеристик в других сталях близких составов.

Предложенная и развитая в настоящей работе комбинированная методика определения долей  $sp^2/sp^3$  в алмазных ультра- и нанокристаллических пленках и алмазоподобных материалах может использоваться на практике при нанесении на изделия алмазоподобных покрытий с заранее заданными трибологическими характеристиками. Предложенные добавки к маслам на основе оксида графена и восстановленного оксида графена, а также ацетоуксусного и малонового эфиров и производных салициловой кислоты могут быть использованы в

дальнейших разработках присадок, повышающих антифрикционные характеристики промышленных масел.

Актуальность темы и практическая значимость диссертационного исследования подтверждается многолетней поддержкой её результатов Российским фондом фундаментальных исследований (проекты 08-08-00853\_а, 08-08-90025-Бел\_а, 09-08-12062-офи\_м, 10-08-90029-Бел\_а, 10-08-00416-а, 11-08-12087-офи\_м, 11-08-13152-офи\_м-2011-РЖД, 11-08-90447-УКР\_ф\_а, 12-08-00972-а, 12-08-90022-Бел\_а, 13-08-00732, 13-08-13147 офи\_м\_РЖД, 14-08-00829 А, 14-08-90015 Бел\_а, 16-08-00264, 18-08-0026, 18-58-00026, 20-58-00004, 20-08-00614), Российским научным фондом (проекты 14-29-00116, 16-19-10467, 18-19-00292), Министерством науки и высшего образования РФ (проектом № 075-02-2018-261).

#### **Научные положения, выносимые на защиту.**

1. Лазерное излучение существенным образом изменяет оксидные фазы на поверхности сталей У8 и У10, модифицируя их качественно и количественно, что обуславливает различные фрикционные характеристики сталей.

2. Распределение оксидных фаз железа по глубине инструментальных углеродистых сталей характеризуется постепенным уменьшением их количества и ростом фазы чистого железа до объемного значения, в то время как их распределение в инструментальных легированных сталях резко прерывается на тех глубинах, где начинается рост содержания легирующих элементов, при этом содержание фазы чистого железа доходит до объемного значения за более короткое время ионного травления, до 3 раз.

3. Результаты сегрегационных процессов в многокомпонентных металлических системах в равновесных и неравновесных случаях определяются разными физическими механизмами. Так, обогащение поверхности стали 9ХС атомами молибдена, а стали Р6М5 атомами ванадия и молибдена при равновесном изотермическом нагреве обусловлено более высокими скоростями диффузии атомов сегрегантов по сравнению со

скоростями диффузии остальных атомов сплавов. В неравновесном же случае лазерного облучения сталей Р6М5, ЭП657, ЭП722 и Р9К5 диффузионные механизмы менее существенны, что приводит к обогащению поверхностей сталей атомами W и Mo, вследствие больших значений теплоты образования их высших оксидов.

4. Определение относительных долей  $sp^2$  и  $sp^3$  фаз на поверхности ультрананокристаллических алмазных пленок тремя независимыми методами, основанными на анализе возбужденных рентгеновским излучением C KVV оже-, фотоэлектронных C1s и спектров валентной полосы, позволяет оценить их изменение по глубинам, определяемым длинами свободного пробега электронов с кинетическими энергиями в диапазоне от 250 эВ до 1486 эВ.

5. На коэффициент трения поверхности ультрананокристаллических алмазных пленок оказывает влияние соотношение  $sp^2/sp^3$  фаз при определенном количестве функциональных кислородных групп, паров воды, водорода и транс-полиацетиленовой фазы на границах алмазных микрокристаллитов и их изменений в процессе трения, в зависимости от степени взаимной трансформации гибридизированных  $sp^2/sp^3$  связей, так, что при неполной трансформации  $sp^3$  фазы в  $sp^2$  фазу в условиях воздушной среды наличие транс-полиацетиленовой фазы повышает коэффициент трения, но в условиях вакуума понижает его; а когда трансформация  $sp^2/sp^3$  связей на поверхности достигает уровня графитизации, то в отсутствие транс-полиацетиленовой фазы пассивация поверхности в условиях воздушной среды функциональными кислородными группами и парами воды понижает коэффициент трения по сравнению с условиями вакуума.

6. В смазках на основе минеральных и синтетических масел адгезия к подложке осуществляется за счет химических связей молекул масел к металлу подложки, но механизмы скольжения зависят от природы добавок к маслам: в случае добавки на основе оксида графена скольжение в основном происходит между графеновыми плоскостями, а в случае присадок ацетоуксусного,

малонового эфиров и салициловой кислоты – за счет формирования полимеров трения, удерживающих под нагрузкой молекулы масел.

**Степень надежности и достоверности результатов** основана на использовании оптоволоконного иттербиевого квазинепрерывного лазерного источника ЛК-150/1500-QCW-AC и лазерной импульсной установки с активным элементом из стекла с примесью неодима для модификации поверхности; системы анализа поверхности фирмы SPECS и рентгеновского микрозонда ESCALAB 250 для исследования электронного строения поверхности; электронного микроскопа FE-SEM Zeiss SUPRA 25 для исследования морфологии поверхности; энергодисперсионного спектрометра INCA Energy Oxford Instruments для объемного элементного анализа; трибометра версии 6.2.8 фирмы Anton Paar GmbH для трибологических испытаний. Обработка экспериментальных результатов осуществлялась с использованием апробированных методик и стандартных компьютерных программ, а также средств вычислительной техники. Точность результатов работы методом РФЭС подтверждена аттестацией методик (метода) измерений в Росстандарте: свидетельство № 224.0043/01.00258/2012 (ФИФ № ФР.1.21.2012.12503) и свидетельство № 016-01.00281-2013-2020 (ФИФ № ФР.1.31.2020.37729).

**Апробация работы.** Результаты диссертационного исследования докладывались и обсуждались на Международных и Всероссийских конференциях, конгрессах и симпозиумах, в их числе: Международная научно-практическая конференция «Транспорт: наука, образование, производство» (Транспорт – 2006, 2007, 2010, 2011, 2012, 2013, 2014, 2015, 2016, 2017, 2018, 2019, 2020, 2021, 2022); Intelligent Information Technology and Mathematical Modeling 2021 (ИТММ 2021, Divnomorskoe); Всероссийская национальная научно-практическая конференция «Инновационные технологии в строительстве и управление техническим состоянием инфраструктуры» (Ростов-на-Дону, 2021); 12-ая и 13-ая Международные научно-практические конференции «Перспективы развития локомотиво-, вагоностроения и технологии обслуживания подвижного состава» (Ростов-на-Дону, 2020, 2021); International conference on «Physics and mechanics of new materials and their applications» (PHENMA 2020, Kitakyushu, Japan, 2021); Международная научная конференция «Механика и трибология транспортных систем» («МехТрибоТранс-2021», Ростов-на-Дону, 2021); Международная научная конференция «Механика, трение и износ в транспортных системах» (International Scientific Conference «Mechanics, Friction and Wear in Transport System») (Ростов-на-Дону, 2021); Международная мультидисциплинарная

научно-практическая конференция «Актуальные проблемы и перспективы развития локомотиво-, вагоностроения и технологии обслуживания подвижного состава» (International Multidisciplinary Research and Practice Conference «Actual Problems and Prospects for the Development of Locomotive and Car Building and Rolling Stock Maintenance Technology») (Ростов-на-Дону, 2021); 5th International conference on industrial engineering (South, 2019); International scientific-technical conference «Dynamics of technical systems», DTS 2018, DTS 2019 (Ростов-на-Дону, 2018, 2019); 11th International conference on mechanics, resource and diagnostics of materials and structures (MRDMS 2017, Ekaterinburg, 2017); Международная научно-техническая конференция «Полимерные композиты и трибология» (Поликомтриб – 2005, 2007, 2009, 2017) (Гомель, Беларусь); International conference on physics, mechanics of new materials and their applications (PHENMA Surabaya, 2016); XII Международная научно-практическая конференция (ежегодная) «Инновации на основе информационных и коммуникационных технологий» (Сочи, 2015); Международная научно-техническая конференция «Актуальные проблемы трибологии» (Самара, 2014); Международная научно-практическая конференция «Перспективы развития и эффективность функционирования транспортного комплекса Юга России» (Ростов-на-Дону, 2014); Второй международный междисциплинарный симпозиум «Физика низкоразмерных систем и поверхностей» (Ростов-на-Дону, Лоо, 2010); Международный междисциплинарный симпозиум «Порядок, беспорядок и свойства оксидов» (ODPO-11, Лоо, 2008; ODPO-13, Лоо, 2010; ODPO-16, п. Южный, 2013); World Tribology Congress 2009 (Kyoto, Japan, 2009); Международная конференция «Наука, техника и высшее образование: проблемы и тенденции развития» (Ростов-на-Дону, 2011); Всероссийская конференция «Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах» (Воронеж, 2010); Международная научно-техническая конференция «Проблемы трибоэлектрохимии» (Новочеркасск, 2006).

**Публикации.** Основное содержание диссертационной работы опубликовано в 88 печатных работах. В частности, 29 работ индексируются в изданиях WebS и Scopus, из них: 12 – в журналах, отнесенных к Q1-Q2 квартилям и импакт фактором до 6.7; 27 работ – в изданиях ВАК. По материалам исследований опубликована 1 монография и 2 главы в коллективных монографиях. Ссылки в тексте автореферата на работы автора снабжены литерой «А».

**Личный вклад автора.** Содержание диссертации, формулировка основных выводов и положений, выносимых на защиту, отражают личный вклад автора в опубликованные работы. Автором лично выполнены эксперименты по получению методами РФЭС и ОЭС обзорных спектров, оже-электронных спектров, спектров внутренних уровней и спектров валентных полос модифицированных поверхностей инструментальных углеродистых сталей У8, У10, стали 45; инструментальных легированных сталей 9ХС, Р6М5, Р9К5, ЭП657 и ЭП722; ультра- и нанокристаллических алмазных и алмазоподобных пленок, нанесенных на стальные, титановые и кремниевые подложки; граничных пленок на поверхностях стали после испытаний в средах синтетических масел с различными присадками, их разложению на компоненты, сопоставлению энергетического положения каждой компоненты химическому состоянию атома и вычисление элементного состава поверхности.

Научный консультант д.ф.-м. н. профессор Козаков А.Т. принимал участие в обсуждении большинства вопросов по теме диссертационного исследования и интерпретации результатов.

Совместно с авторами научных публикаций осуществлялась подготовка к опубликованию полученных результатов, причем вклад диссертанта был определяющим. Образцы для исследований были предоставлены: Ярьско С.И. (Самарский филиал ФИАН, г. Самара, РФ) – стали до и после ЛО; Niranjana Kumar (Materials Science Group, Indira Gandhi Centre for Atomic Research, Kalpakkam, India) – ультра- и нанокристаллические пленки и покрытия, ионные жидкости и диспергированные присадки; смазочные материалы и их трибологические исследования были выполнены Бойко М.В.

**Объем и структура работы.** Диссертация состоит из введения, 6 разделов и заключения. Работа изложена на 409 страницах машинописного текста, включающего 149 рисунков, 44 таблицы и список литературы из 367 наименований.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** изложена актуальность темы, заявлена цель и сформулированы задачи диссертационного исследования, указаны объекты исследования, раскрыта структура работы. Аргументирована научная новизна и установлена практическая значимость выполненных исследований. Представлены научные положения, выносимые на защиту. Приведены сведения об апробации результатов, публикациях автора, обозначен личный вклад автора в диссертационное исследование.

В **первом** разделе обсуждаются термодинамические теоретические модели, позволяющие рассчитывать поверхностные сгущения и оценивать сегрегационные тенденции в многокомпонентных материалах. Детально рассмотрены связи между экспериментально определенными поверхностными концентрациями и поверхностными сгущениями, рассчитанными в рамках различных моделей, и установлено, что модель Гуттманна для тройных систем лучше подходит при анализе взаимодействия кислорода с поверхностями промышленных многокомпонентных сталей, обработанных лазерным облучением на воздухе [A1-A5]. Применяя эту модель для конкретных сталей, мы рассматриваем структуру решетки железа в качестве матрицы или, по аналогии с жидкими растворами, растворителя, а легирующие и примесные элементы, содержащиеся в них в небольших количествах (доли процентов и проценты), представляют собой компоненты растворенного материала. Показано, что в общем случае элементные концентрации, полученные каким-либо методом анализа поверхности, например, методами РФЭС или ОЭС, не будут по абсолютной величине равны поверхностным сгущениям, рассчитанным в приближении конечного слоя. Однако, при правильном и последовательном применении термодинамических теорий, все отношения между рассчитанными поверхностными избытками и соответствующими экспериментальными величинами будут одинаковыми.

**Второй** раздел посвящен исследованию фазового состава ЗЛВ по всей ее глубине, включая анализ тонких оксидных пленок и анализ зоны закалки из твердой фазы, а также распределения по глубине структурных составляющих оксидов и модификации фазового состава при ЛО инструментальных углеродистых сталей У8, У10 и стали 45.

Стали У8, У10 и сталь 45 содержат одинаковое количество следующих элементов (Si (0.17-0.33); Ni (~ 0.25); S (~ 0.028); P (~ 0.03); Cr (~ 0.2); Cu (~ 0.25)) % вес. Разница в элементном составе проявляется в содержании углерода, которого в стали У10 больше на ~ 0.2 % вес., чем в стали У8, а в стали 45 на ~ 0.3 % вес. меньше, и в содержании марганца – (~ 0.17-0.33) для стали У8 и У10, а для стали 45 (~ 0.5-0.8).

РФЭ спектры  $2p$  остовных уровней атомов железа для сталей У8, У10, стали 45 получены при разном времени ионного профилирования поверхности после ЛО (рисунки 1-3).

Ионное профилирование для стали У8 осуществлялось в течение 13 ч., для стали У10 – 10 ч. и 7 ч. – для стали 45. Съемка спектров выполнялась каждые 5 мин. в течение первого часа травления, затем с интервалом в 10 мин. до тех пор, пока концентрация кислорода не составила менее 7 ат. %.

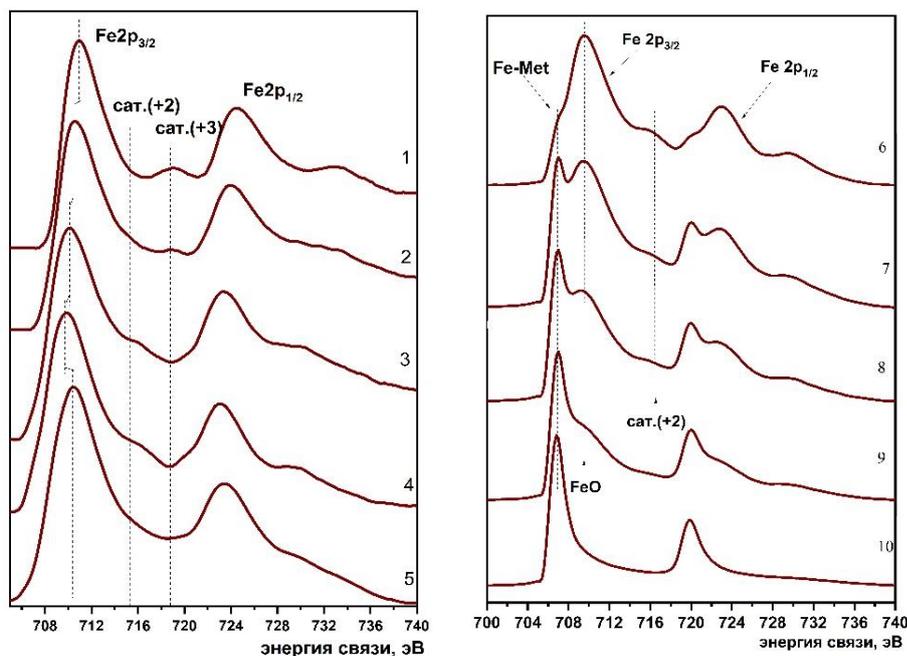


Рисунок 1 – Fe $2p$ -РФЭ спектры после различных времен ионного профилирования стали У8:  
 1 – исходная поверхность;  
 2 – 5 мин.;  
 3 – 15 мин.;  
 4 – 30 мин.;  
 5 – 2 ч.; 6 – 4 ч.;  
 7 – 7 ч.; 8 – 9 ч.;  
 9 – 11 ч.; 10 – 12 ч.

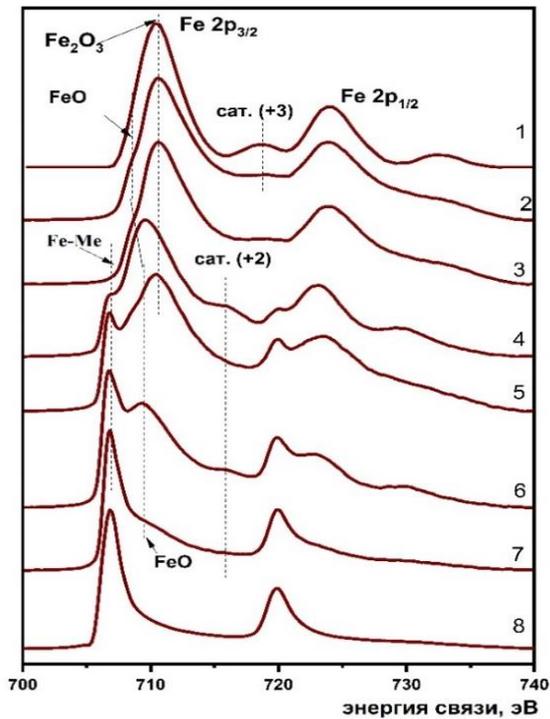


Рисунок 2 – Fe2p- РФЭ спектры после различных времен ионного профилирования стали У10: 1 – исходная поверхность, 2 – 3 ч.; 3 – 4 ч.; 4 – 6 ч.; 5 – 7 ч.; 6 – 8 ч.; 7 – 9 ч.; 8 – 10 ч.

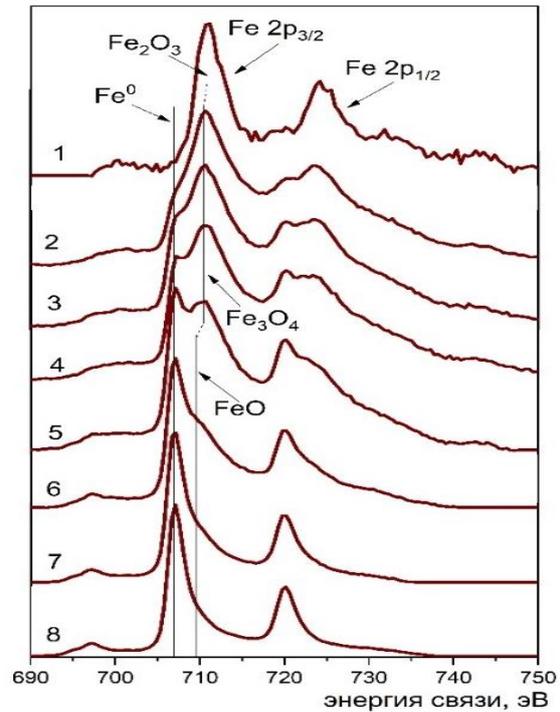


Рисунок 3 – Fe2p- РФЭ спектры после различных времен ионного профилирования стали 45: 1 – исходная поверхность, 2 – 15 мин.; 3 – 0.5 ч.; 4 – 1 ч.; 5 – 1.5 ч.; 6 – 2.5 ч.; 7 – 4 ч.; 8 – 5 ч.

Fe2p спектры состоят, в основном, из двух пиков  $Fe2p_{3/2}$  и  $Fe2p_{1/2}$ , отвечающих эмиссии электрона из  $2p_{3/2}$  и  $2p_{1/2}$  уровней железа, разделенных спин-орбитальным взаимодействием. Кроме этих основных линий на спектрах имеются детали тонкой структуры, для обозначения которых на рисунках приведены вертикальные штриховые линии. Эти линии относятся к т.н. спутникам переноса заряда сат. (+2) и сат. (+3), по которым легко идентифицировать, находится ли ион железа в двухвалентном или трехвалентном состоянии. Энергетическое положение  $Fe2p_{3/2}$  и  $Fe2p_{1/2}$  пиков служит при этом дополнительным признаком, позволяющим различить, находится ли железо в окисленном состоянии или нет, а также определить степень окисления. Для  $Fe2p_{3/2}$ -уровня, к металлической компоненте мы относим энергетический диапазон 706.75-707.5 эВ, а к оксиду  $Fe_3O_4$  мы относим компоненту, расположенную в энергетическом диапазоне 710.3-710.7 эВ, и к оксидам со степенью окисления (+2) и (+3) компоненты с энергией

связи 709.5 эВ и 711.0-711.5 эВ. При этом дополнительным признаком присутствия магнетита  $Fe_3O_4$  в исследуемом слое является наличие в профиле  $Fe2p_{3/2, 1/2}$  спектра характерной особенности с энергией, отстоящей от максимума спектра на расстоянии 1.8 эВ в сторону меньших энергий связи, и отсутствие сателлита переноса заряда сат. (+3) около 718.5 эВ [А6-А8].

На рисунке 4 (а, б и в) приведены данные концентрационных распределений атомов железа, кислорода и углерода по глубине оксидных слоев сталей У8, У10 и стали 45, соответственно. Сравнение данных, представленных на этих рисунках (см. рисунок 4), свидетельствует о различиях в сформированных оксидных слоях на поверхности рассматриваемых сталей уже на стадии исследования концентрационных зависимостей по глубине.

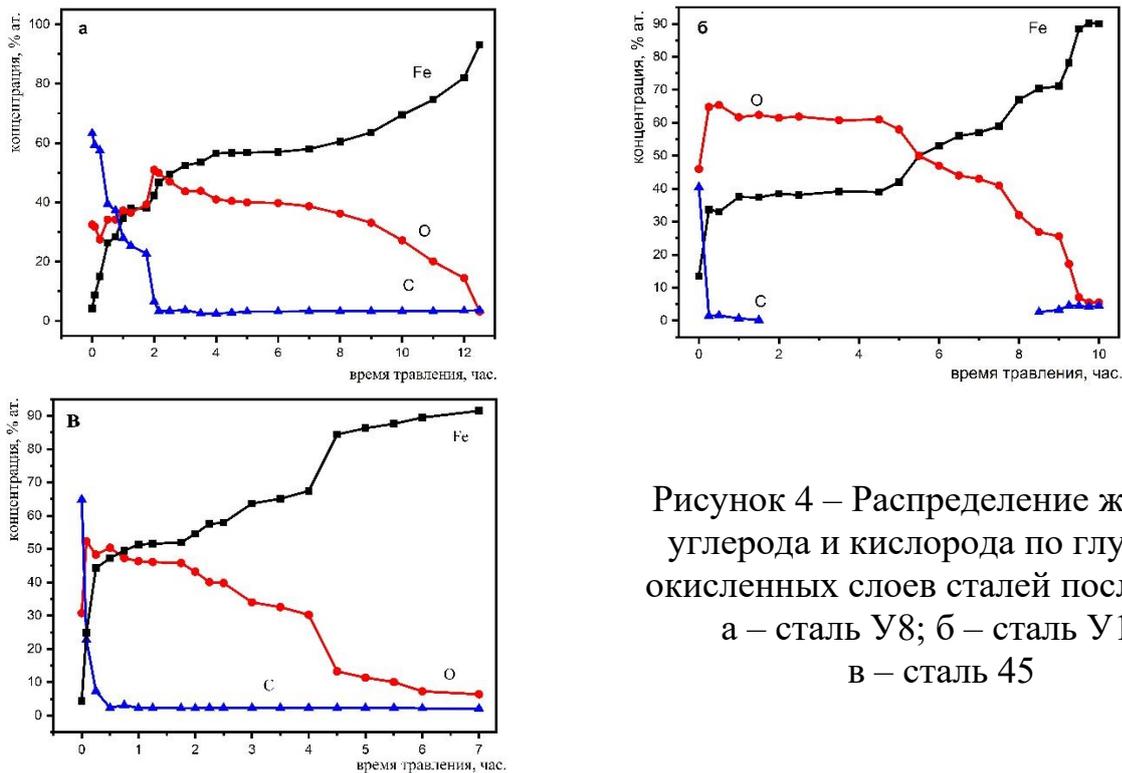


Рисунок 4 – Распределение железа, углерода и кислорода по глубине окисленных слоев сталей после ЛО:  
а – сталь У8; б – сталь У10;  
в – сталь 45

Концентрационные зависимости атомов железа, углерода и кислорода по глубине ведут себя сложным образом, при этом прослеживается общая тенденция к уменьшению содержания атомов кислорода и углерода, а железа – к увеличению на поверхности образцов сталей. Углерод и часть кислорода на исходной поверхности ( $t_{\text{травл.}} = 0$ ) можно отнести к типичным для сталей,

находящихся в условиях воздействия окружающей среды, поверхностным загрязнением, однако с глубиной их концентрация может определяться содержанием в сталях растворенного в матрице и входящего в состав их структурных компонентов углерода или составом оксидных пленок и растворенного по границам зерен кислорода. В самом поверхностном слое концентрации углерода, кислорода и железа для сталей У8, У10 и стали 45 равны 63 ат. %, 32 ат. %, 4 ат. % (см. рисунок 4 а), 40 ат. %, 46 ат. %, 14 ат. % (см. рисунок 4 б) и 64.88 ат. %, 30.77 ат. %, 4.35 ат. % (см. рисунок 4 в). С увеличением глубины травления содержание углерода и кислорода уменьшается, а содержание железа увеличивается. Однако в стали У8 содержание углерода становится близким к объемному (3.5 ат. %) только на глубине, соответствующей 2 ч. ионного травления, а для стали У10 и стали 45 оно резко уменьшается и становится равным объемному уже на глубине, соответствующей 0.3 и 0.5 ч. ионного травления.

Атомы железа на поверхности сталей У8, У10 (рисунок 5) находятся в двух окисленных состояниях в виде  $Fe^{2+}$  и  $Fe^{3+}$ , которые относятся к оксидам  $FeO$  и  $Fe_2O_3$ . Области сосуществования оксидов  $FeO$  и  $Fe_2O_3$  в сталях У8 и У10 разные, в стали У8 этот слой очень тонкий, а в стали У10 область совместного существования простирается вглубь до 2 ч. ионного травления. В случае стали 45 (см. рисунок 5 в) поверхностный слой представлен одним оксидом  $Fe_2O_3$ , который простирается вглубь до 15 мин. ионной очистки. За тонким слоем в стали 45 оксида  $Fe_2O_3$  расположен слой, состоящий уже из железа в нулевой степени окисления и оксида  $Fe_3O_4$ .

В стали У8 слой толщиной от 15 мин. травления и до 2 ч. включительно, состоит из железа в валентном состоянии  $Fe^{2+}$ , т.е. это оксид состава  $FeO$  (см. рисунок 5 а). Состояние поверхности, соответствующее промежутку времени травления между 2 и 2.5 ч., представлено тонким слоем оксида  $Fe_3O_4$ . С 2.5 ч. травления на исследуемой глубине впервые появляется чистое железо и железо в степени окисления  $Fe^{2+}$ .

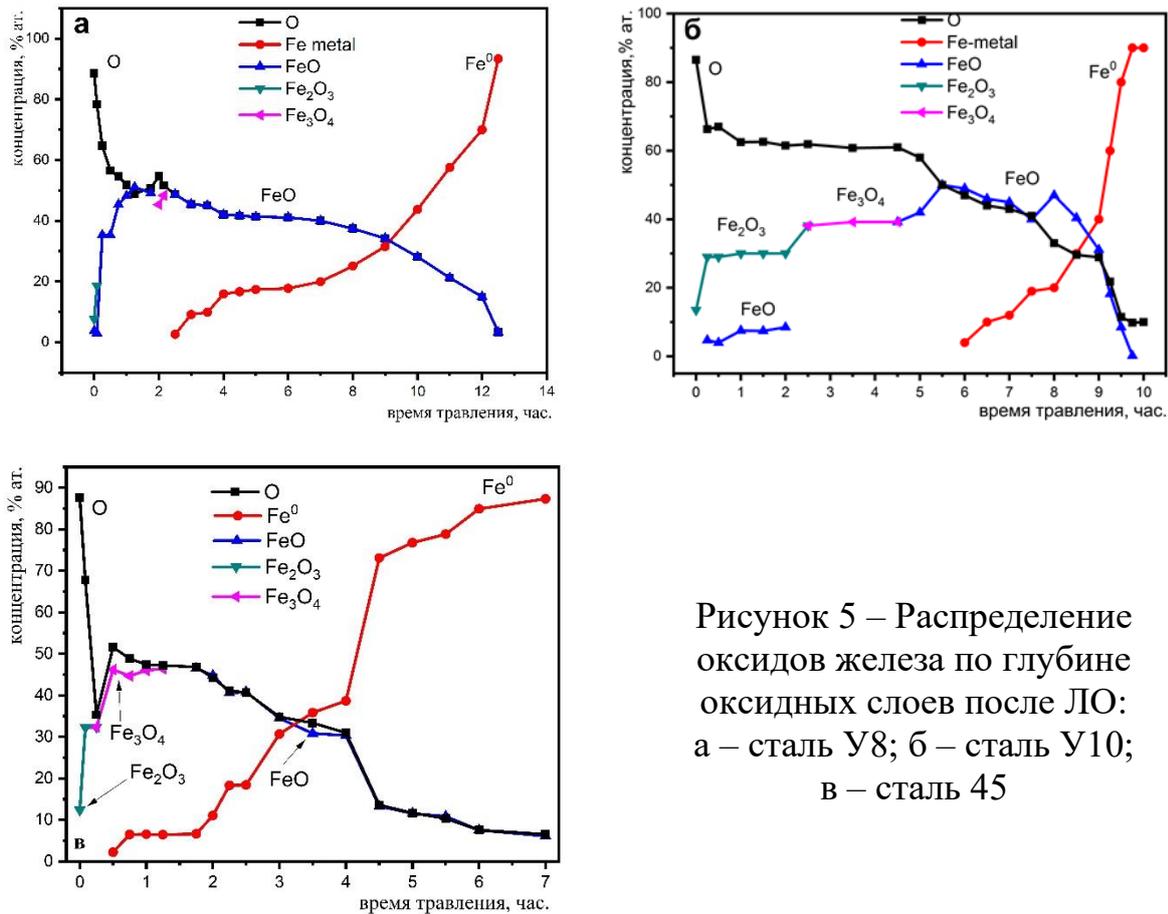


Рисунок 5 – Распределение оксидов железа по глубине оксидных слоев после ЛО: а – сталь У8; б – сталь У10; в – сталь 45

В стали У8 слой толщиной от 15 мин. травления и до 2 ч. включительно, состоит из железа в валентном состоянии  $Fe^{2+}$ , т.е. это оксид состава FeO (см. рисунок 5 а). Состояние поверхности, соответствующее промежутку времени травления между 2 и 2.5 ч., представлено тонким слоем оксида Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. С 2.5 ч. травления на исследуемой глубине впервые появляется чистое железо и железо в степени окисления  $Fe^{2+}$ .

В сталях У10 и 45 также имеется тонкий слой оксида Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, расположенный выше слоя, где методом РФЭС обнаруживается чистое железо. Под слоем состава Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> находится слой, состоящий из смеси оксида FeO и железа в нулевой степени окисления. В этом слое концентрация оксида FeO постепенно уменьшается с ростом глубины анализа, а концентрация железа металла увеличивается, пока не станет равной концентрации железа в объеме стали.

Несмотря на то, что концентрационные кривые (см. рисунок 4), а также кривые, характеризующие фазовый состав оксидов (см. рисунок 5),

количественно отличаются для разных сталей, качественная картина окисления сталей при ЛО примерно одинакова. Проведенная ЛО сталей У8 и У10 привела к модификации их фазового состава на глубинах до 1 мм (металлографический анализ) [А6-А8]. Факторы, обуславливающие изменение структуры сталей в ЗЛВ, были разными на поверхности и по глубине зоны термического влияния. В частности, в первом случае нагретый выше температуры фазовых превращений металл мог взаимодействовать с кислородом воздуха.

В третьем разделе приведены исследования оксидных пленок и сегрегационное поведение легирующих элементов Cr, Mo, W, V, Co после ЛО поверхности инструментальных быстрорежущих сталей марок Р9К5, ЭП 657, ЭП 722, Р6М5 и 9ХС [А1-А5]. Стали ЭП 657, Р9К5, ЭП 722, Р6М5 содержат достаточно высокие концентрации различных легирующих элементов, а сталь 9ХС, напротив, содержит их десятые доли. Например, указанные стали можно расположить в следующий ряд, в зависимости от уменьшения содержания вольфрама в объеме стали: ЭП 657 (12 %), Р9К5 (9.5 %), ЭП 722 (8.5 %), Р6М5 (6 %), 9ХС (0.2 %). В этом ряду имеют место интересные закономерные изменения между распределением оксидов железа, оксидами легирующих элементов и их металлическими компонентами.

Элементный и фазовый составы поверхностных слоев инструментальных сталей Р9К5, Р6М5, ЭП567, ЭП722 и 9ХС формировались в результате ЛО на воздухе (быстрый подъем температуры поверхностного слоя), а сталей Р6М5 и 9ХС – еще и в результате постепенного подъема температуры образцов в воздушной среде [А2, А5]. Исследование составов поверхности вышеуказанных сталей проводилось методом РФЭС, причем температура образцов при постепенном прогреве изменялась в пределах от 293 К до 1273 К. Лазерное облучение осуществлялось при плотности энергии ~2.6-2.8 Дж/мм<sup>2</sup>, что обеспечивало температуру около 1300 К, близкую к температуре плавления.

При проведении качественного анализа методом РФЭС регистрировались обзорные спектры как с исходных, так и обработанных ЛО поверхностей всех сталей.

По обзорным спектрам выбирались энергетические диапазоны для записи  $1s$ - линий углерода и кислорода,  $2p$ - линий железа, хрома, ванадия, кобальта, для вольфрама выбрали основную  $4f$ - и побочную  $4d$ - линии, а для молибдена  $3d$ - и  $4p$ - линии. Полученные в узких энергетических интервалах вышеупомянутые спектры обрабатывались и раскладывались на компоненты с использованием встроенного программного обеспечения CasaXPS [1]. Это позволило провести анализ химического состояния атомов по глубине образца.

Распределение оксидных фаз железа по глубине модифицированного слоя после ЛО для легированных сталей Р9К5, ЭП 657, ЭП 722 приведено на рисунке 6.

На рисунке 7 приведены примеры разложения на компоненты  $V2p$ ,  $Cr2p$ ,  $W4f$ - рентгеновских фотоэлектронных спектров для стали Р9К5.

Совместное рассмотрение данных, представленных на рисунке 8, показывает, что в самых верхних слоях модифицированной ЛО сталей Р9К5, ЭП657 и ЭП722 наряду с оксидами железа присутствуют оксиды вольфрама, молибдена и ванадия. Таким образом, в расположении оксидов можно видеть определенную закономерность.

Сопоставляя данные (рисунки 6 и 8), можно отметить, что резкий обрыв оксидных фаз железа (рисунок 6) приходится на подъем в содержании легирующих металлов по глубине. В этой связи следует указать, что распределение оксидных фаз железа по глубине инструментальных углеродистых сталей У8, У10 и стали 45 (см. рисунки 4 и 5) характеризуется постепенным уменьшением их количества и постепенным ростом фазы чистого железа до объемного значения.

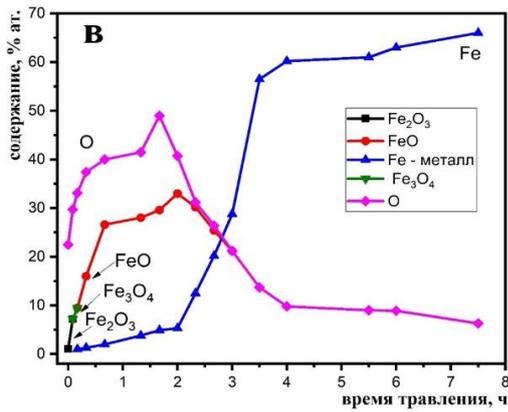
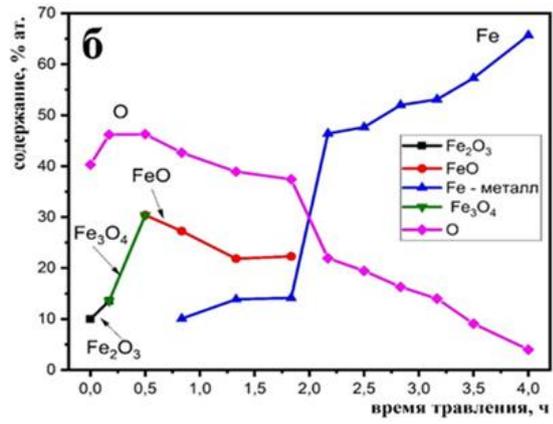
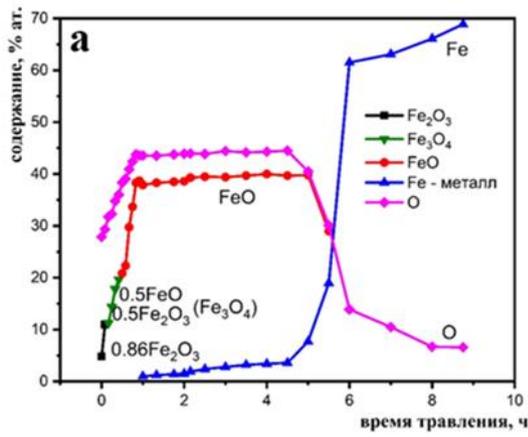


Рисунок 6 – Распределение оксидов железа, кислорода и железа-металла по глубине образцов после ЛО сталей Р9К5 (а), ЭП657 (б) и ЭП722(в)

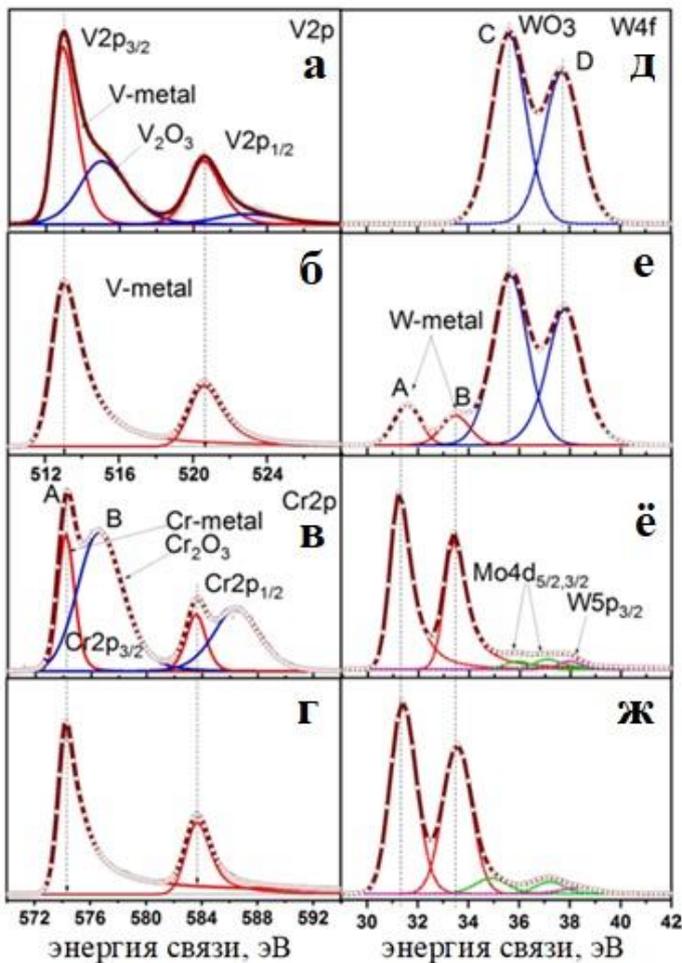


Рисунок 7 – РФЭ спектры после ЛО стали Р9К5, полученные из модифицированной поверхности (V2p-: а – 5 ч. 30 мин.; б – 8 ч.; Cr2p-: в – 5 ч. 30 мин.; г – 8 ч.; W4f, Mo4d, W5p3/2-: д – 50 мин.; е – 1 ч.; ё – 5 ч. 30 мин.; ж – 8 ч.) [A1]

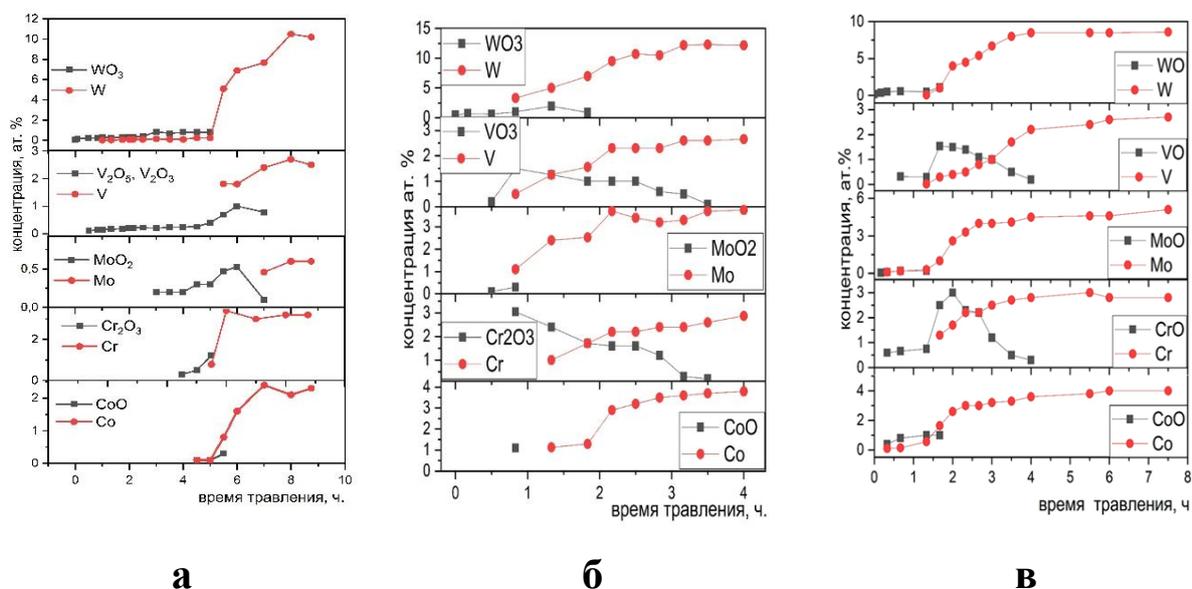


Рисунок 8 – Распределение атомов металлов W, V, Mo, Cr, Co и их оксидов по глубине приповерхностных слоев после ЛО для сталей Р9К5 (а), ЭП657 (б) и ЭП722 (в)

На рисунке 9 приведены на панели слева (а и в) результаты равновесного температурного прогрева, соответственно, для сталей 9ХС и Р6М5. Видно, что при температуре около 800 К поверхность стали 9ХС обогащается атомами марганца и молибдена. С ростом температуры количество атомов марганца и молибдена на поверхности образца 9ХС увеличивается. Максимум количества атомов марганца был зарегистрирован при 900 К, а максимальное значение концентрации по молибдену достигается 1100 К. При дальнейшем росте температуры образца содержание атомов молибдена уменьшается. Концентрация атомов хрома в исследованном образце стали 9ХС в течение всего времени не превышает своего объемного значения. В случае стали Р6М5 в интервале температур 700-800 К на поверхности наблюдается немонотонный рост концентраций атомов ванадия, молибдена и вольфрама, и при температуре около 1200 К их содержание на поверхности превышает содержание в объеме. Концентрация атомов хрома для стали Р6М5 в течение всего цикла исследования не превышала его объемное содержание, за исключением исходной поверхности стали.

На рисунке 9 на панели справа (б и г) приведены результаты ЛО, соответственно, для сталей 9ХС и Р6М5. Из представленных данных видно,

что поверхность образца стали 9ХС обогащена до 26 раз атомами титана, содержание которого при дальнейшем профилировании в течение 3.5 ч. убывает. Содержание атомов марганца на поверхности в течение всего времени ионного профилирования превышала его объемное значение и постепенно увеличивалось, пока его содержание при 7 ч. ионной бомбардировки не вышло на плато. Стоит заметить, что исходная модифицированная поверхность стали 9ХС изначально обогащена атомами титана и марганца еще до обработки ЛИ. Можно предположить, что это обогащение происходит в процессе механической обработки при изготовлении образцов. Содержание атомов хрома в интервале времени ионного профилирования от 1.5 до 8 ч. на поверхности соответствовало его содержанию в объеме стали. Превышение количества атомов ванадия на поверхности над объемным значением становится заметным только после 8-часового ионного профилирования.

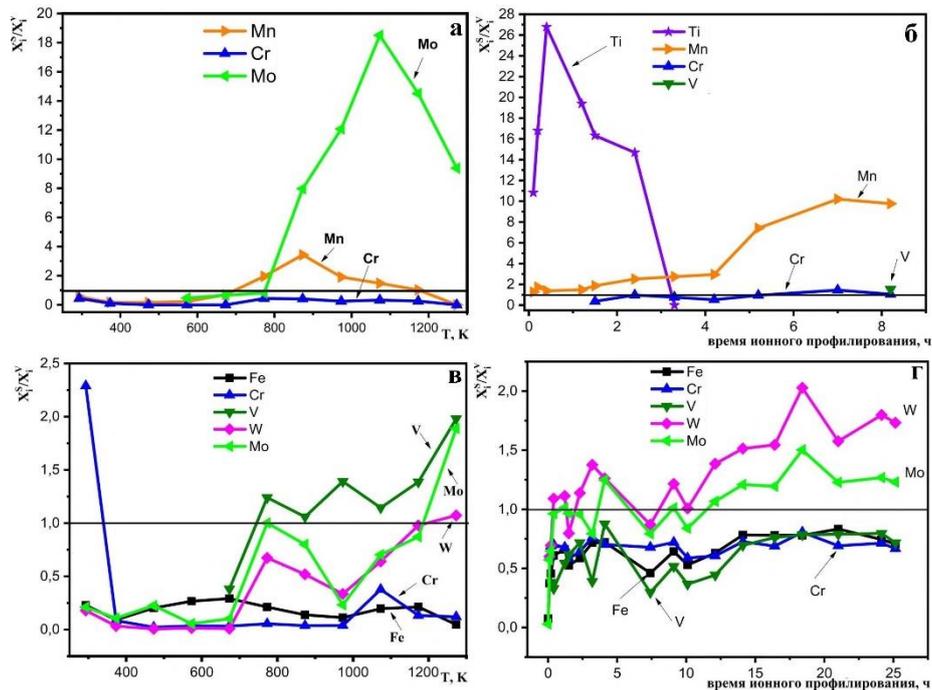


Рисунок 9 – Распределение атомов химических элементов по глубине образцов для сталей 9ХС (а, б) и Р6М5 (в, г), соответственно, в случаях изотермической и лазерной температурной обработки

В случае стали Р6М5 практически в течение всего времени ионного профилирования поверхность была обогащена атомами вольфрама и

молибдена, причем каждый раз, при увеличении или уменьшении содержания атомов вольфрама на поверхности, кривая, соответствующая молибдену, изменялась с кривой вольфрама симбатно.

Обогащение поверхности и рост концентрации атомов ванадия и молибдена в температурном интервале  $\sim 1100-1300$  К при медленном подъеме температуры для сталей 9ХС и Р6М5 объясняется процессами диффузии этих атомов. Для атомов молибдена, вольфрама и хрома, согласно значениям коэффициентов общей диффузии [2], также намечается тенденция к обогащению поверхности со временем.

ЛО сталей Р9К5, Р6М5, ЭП722 и ЭП567 приводит к селективному обогащению их поверхности легирующими элементами W, Mo, V (рисунок 10). Для описания сегрегационных свойств какого-либо легирующего элемента в данной матрице вводится величина  $\beta_i = X_i^S / X_i^B$  [3, А5], где  $X_i^S$  и  $X_i^B$  – атомарные концентрации легирующих элементов.

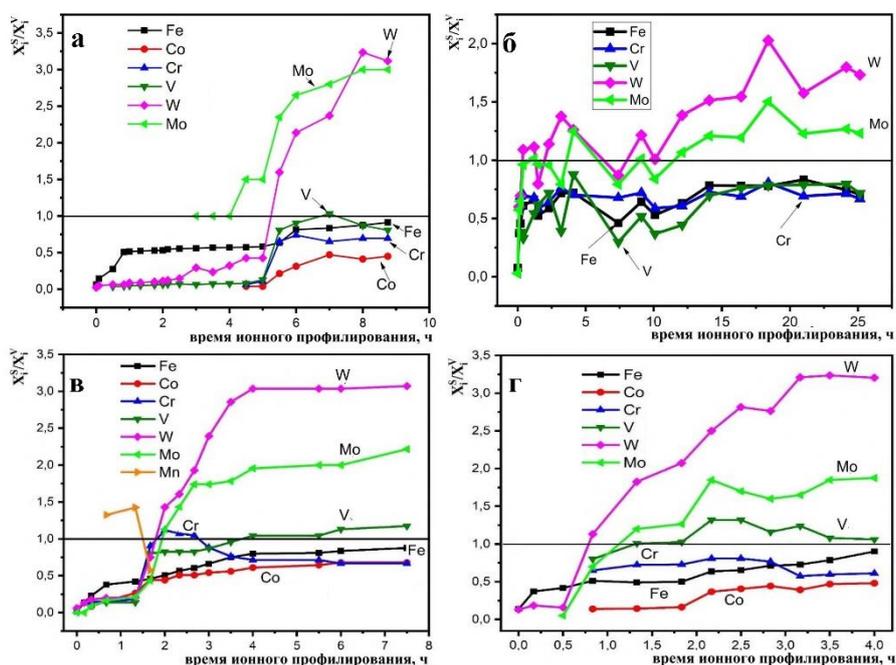


Рисунок 10 – Распределение атомов химических элементов по глубине образцов для сталей Р9К5 (а), Р6М5 (б), ЭП722 (в) и ЭП567 (г) в случае ЛО

На рисунке 10 представлено экспериментально установленное значение величин  $\beta_i$  для всех легирующих элементов сталей Р9К5, Р6М5, ЭП722 и ЭП567 в случае ЛО, в зависимости от анализируемых глубин.

В наших работах по сегрегациям в равновесных условиях в бинарных сплавах  $Pd_{25}V_{75}$ ,  $Pd_{44}V_{56}$ ,  $Cr_{20}Ni_{80}$  [A5, A9-A11] и сталях 40X13, 9XC и P6M5 [A2-A5] адекватное описание экспериментальных результатов обеспечивалось в рамках теории тройных систем Гуттманна [A5], благодаря учету в выражении для энергии Гиббса  $\Delta G$  коэффициентов теплоты образования соответствующих оксидов  $\Delta H_j$ , в первую очередь, коэффициентов взаимного влияния.

В сталях P9K5, ЭП657, ЭП722 и P6M5 сегрегация W и Mo может определяться в значительной степени теплотой образования их оксидов  $WO_3$  и  $MoO_3$ . В рамках теории Гуттманна нами проанализированы две тройные системы Fe-W-O и Fe-Mo-O для двух случаев, где кислород в поверхностном слое рассматривался в качестве примеси, увеличение концентрации которой при приближении к поверхности стимулирует сегрегацию вольфрама и молибдена. В первом случае матрицей служило железо, а вольфрам и молибден рассматривались как сегреганты. В другом – наоборот, вольфрам и молибден образуют матрицу, а железо является сегрегантом. Следуя Гуттманну, для сегрегации вольфрама, молибдена или железа  $\theta_i$  ( $i = W, V, Fe$ ) на поверхность, можно записать выражение [A1, A5]:

$$\theta_i = \frac{X_i \exp(\Delta G_i^S / RT)}{1 + [\exp(\Delta G_i^S / RT) - 1]X_o + [\exp(\Delta G_i^S / RT) - 1]X_i},$$

$$\text{где } \Delta G_i^S = \Delta G_i^{\circ S} + \alpha'_{I_a O_b} X_o$$

$$\alpha'_{I_a O_b} = \alpha_{I_a O_b} + \alpha_{IY} + \alpha_{Y_n O_m}.$$

Здесь  $\Delta G_i^{\circ S}$  – свободные энергии сегрегации легирующих элементов в соответствующей матрице.

Доля атомов сегреганта  $\Theta$  в монослое поверхности модельной системы представлена на рисунке 11 в зависимости от параметра  $KX_c$ , где  $X_c$  – атомные концентрации сегрегирующих легирующих элементов стали P9K5 (т.е. W, Mo), а  $K = \exp(-\Delta G_i^S / RT)$ ,  $i = W, Mo, Fe$ . С ростом  $X_o$  изотермы для вольфрама и молибдена сдвигаются влево, в сторону меньших значений

произведения  $KX_C$ . Это означает, что насыщение верхнего поверхностного монослоя стали вольфрамом и молибденом с увеличением в нем концентрации кислородных атомов достигается быстрее, чем при меньших значениях концентрации кислорода, и тем более при его отсутствии в поверхностном слое. Т.е. атомы кислорода, растворенные в поверхностном слое в результате воздействия лазерного облучения и еще не образовавшие оксидов с вольфрамом и молибденом, стимулируют их сегрегацию на поверхность и последующее образование их оксидов.

На рисунке 11 отдельно приведены изотермы Ленгмюра-Маклина для сегрегации вольфрама и молибдена в матрице из железа при одинаковой концентрации кислорода. Большое значение коэффициента взаимодействия вольфрама и кислорода по сравнению с коэффициентом взаимодействия молибдена и кислорода приводит к тому, что изотерма сегрегации для вольфрама сдвинута в сторону меньших значений  $KX_C$ . Принимая во внимание кинетику сегрегации, описывающую временную зависимость сегрегации, можно предположить, что указанная разница в сегрегациях легирующих элементов в сталях в модели Гуттманна обусловлена разными количествами атомов кислорода внешней среды в поверхностных слоях стали при равновесных и неравновесных нагревах на воздухе.

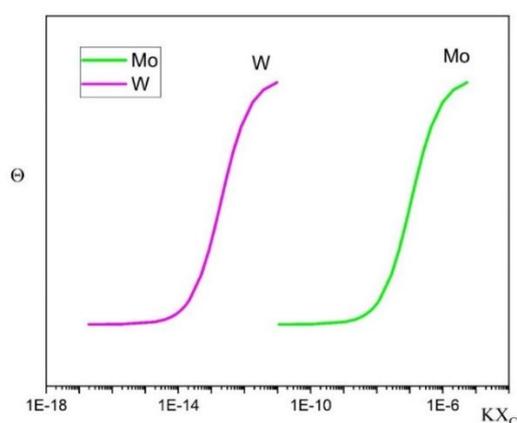


Рисунок 11 – Сегрегационные кривые для систем Fe-W-O и Fe-Mo-O в присутствии кислорода (10 %), где матрицей выступает железо и, соответственно, вольфрам или молибден в качестве растворенного элемента

В модели Маклина этому может способствовать только большая величина коэффициента объемной диффузии вольфрама по сравнению с молибденом. Как видно из рисунка 11, рассмотренная выше модель Гуттманна

адекватно описывает сегрегационное поведение элементов в сталях Р9К5, Р6М5, ЭП722 и ЭП567 на рисунке 10 в случае ЛО.

В **четвертом** разделе обсуждаются результаты трибологических экспериментов на сталях, поверхности которых были исследованы методом РФЭС [А1, А6-А8, А12].

Для оценки степени влияния фазового состава оксидов поверхности ЗЛВ, полученных на сталях У8 и У10, на их трибологические характеристики, были проведены испытания на изнашивание (рисунки 12 и 13). Измерения проводились как на окисленной поверхности после лазерной модификации, так и на поверхностях сталей в исходном необлученном состоянии. Первичные экспериментальные данные в форме типичной для режима линейного возвратно-поступательного движения представлены на вставках к рисункам 12 и 13. Приведенные здесь результаты на вставках для модифицированной поверхности обозначены литерой «а», а для поверхности в исходном состоянии - литерой «б».

Представленные данные (вставки «а» и «б», рисунки 12 и 13) свидетельствуют о наличии изменений трибологических характеристик исследуемых сталей при лазерной модификации их поверхности. Чтобы лучше видеть разницу в поведении исходной и облученной поверхностей после испытаний (кривые 1 и 2, рисунки 12 и 13), полученный на трибометре массив данных был обработан соответствующим образом, чтобы выделить максимальные значения коэффициента трения для одной из ветвей колебаний.

Для определенности рассматривались положительные амплитуды колебаний возвратно-поступательного движения. Эти значения фактически представляют собой огибающие фигур (рисунки 12 а, 12 б, 13 а, 13 б) и характеризуют собой зависимости максимальных значений коэффициента трения от количества циклов трения (кривые 1 и 2 для облученной и исходной поверхности).

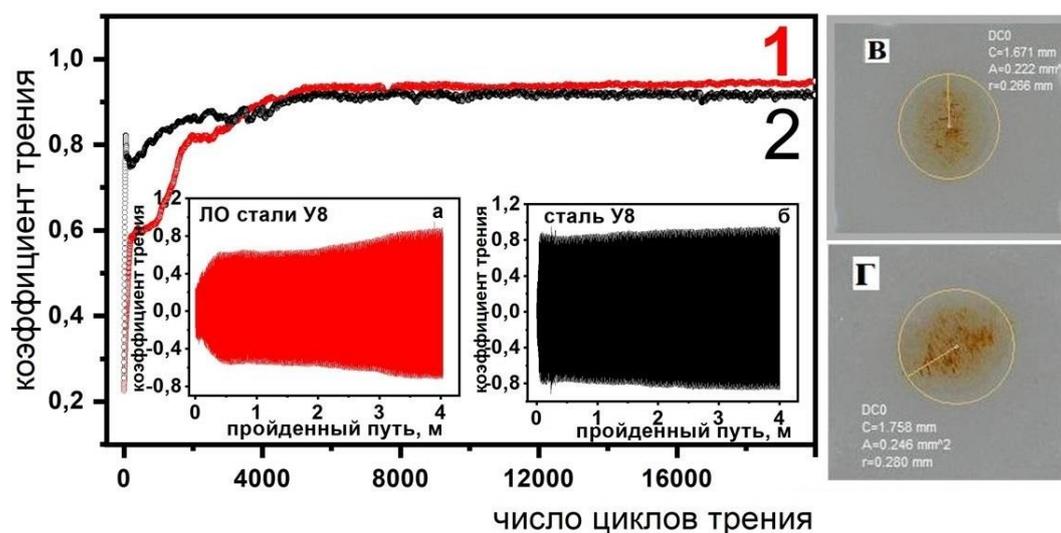


Рисунок 12 – Коэффициент трения в зависимости от пройденного пути: а – модифицированная поверхность стали У8; б – исходная поверхность стали У8. Цифрами отмечены кривые, представляющие собой огибающие фигур:

1 – с модифицированной поверхности стали У8; 2 – с исходной поверхности стали У8; в, г – изображения следа износа на поверхности тестового шара при скольжении по модифицированной и исходной поверхности [Аб]

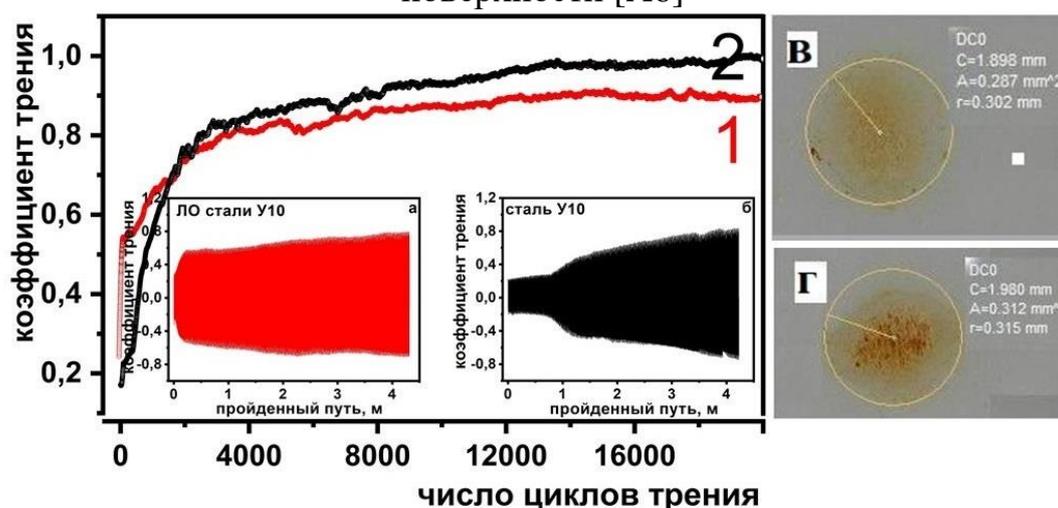


Рисунок 13 – Коэффициент трения в зависимости от пройденного пути: а – модифицированная поверхность стали У10; б – исходная поверхность стали У10. Цифрами отмечены кривые, представляющие собой огибающие фигур:

1 – с модифицированной поверхности стали У10; 2 – с исходной поверхности стали У10; в, г – изображения следа износа на поверхности тестового шара при скольжении по модифицированной и исходной поверхности [Аб]

Диаграмма распределения по глубине стали Р9К5 оксидов железа и легирующих элементов, с учётом скорости травления ионами  $\text{Ar}^+$ , приведена на рисунке 14.

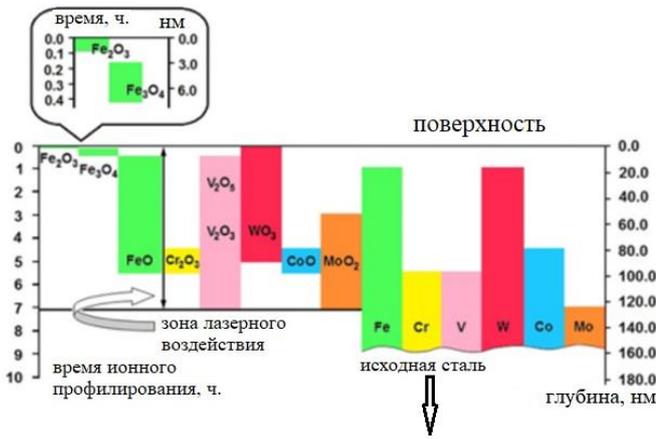


Рисунок 14 – Формирование слоев в стали P9K5 после ЛО [А1]

Она обобщает в наглядной форме результаты исследований, приведенные на рисунках 6а, 8а, 10а. Кроме того, она позволяет сопоставить распределение по глубине в единицах времени травления и в единицах длины. Из неё видно, что оксиды железа и легирующих элементов образуют слои различной толщины, расположенные поверх железа и легирующих элементов в нулевой степени окисления. Только самый верхний поверхностный слой толщиной около 7 нм представлен исключительно оксидами железа и вольфрама. Наличие оксидных пленок железа и легирующих элементов проявляется в характеристиках износа поверхности обработанной ЛО стали P9K5, рассмотренных на рисунке 15.

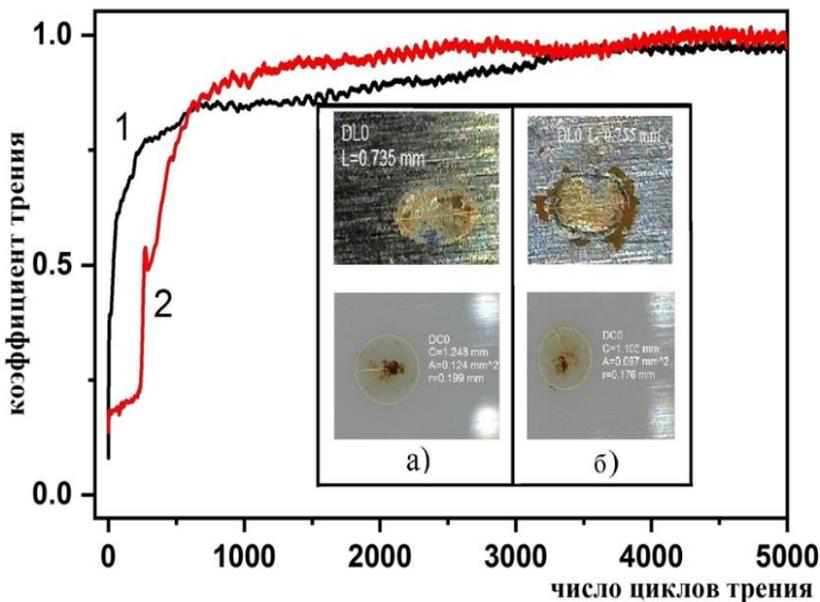


Рисунок 15 – Коэффициент трения в зависимости от пройденного пути: 1 – исходная поверхность стали P9K5, 2 – поверхность после ЛО стали P9K5; а, б – изображение дорожки износа на поверхности стали P9K5 (вверху) и испытательного шарика (внизу) при скольжении по исходной и поверхности после ЛО [А1]

На рисунке 15 представлена зависимость коэффициента трения от пройденного пути для схемы скольжения шарика из  $Al_2O_3$  диаметром 6 мм по

исходной поверхности стали Р9К5 (кривая 1) и по поверхности после ЛО (кривая 2). На вставках к рисунку 15 приведены изображения зоны контакта в виде ямок, образованных при движении тестового шара по поверхности стали. Верхние изображения относятся, соответственно, к необработанной (а) и модифицированной (б) поверхности стали. Внизу приведены изображения зоны контакта на поверхности тестового шара: а – при движении по необработанной ЛИ поверхности стали Р9К5; б – по обработанной поверхности, соответственно. Видно, что в присутствии слоя оксидов на модифицированной поверхности стали Р9К5 ямка получается больше ( $L=0.755$  мм), чем на необработанной поверхности ( $L=0.735$  мм). Но при трении по мягкой пленке оксида, расположенной на обработанной ЛИ поверхности стали, площадь пятна контакта на тестовом шаре оказывается существенно меньше ( $0.097$  мм<sup>2</sup>), чем при трении по необработанной поверхности ( $0.124$  мм<sup>2</sup>). Наконец, кривая 2, хотя и круче, чем кривая 1 (мы полагаем, из-за обогащения поверхности стали вольфрамом и молибденом), но сдвинута относительно кривой 1 вправо, свидетельствуя о скольжении по более мягким оксидным слоям.

**Пятый** раздел посвящен исследованию методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии ультра- и нанокристаллических алмазных и алмазоподобных пленок. Большое место уделено разработке методики определения  $sp^2/sp^3$  отношения ультра- и нанокристаллических алмазных пленок и влияния доли  $sp^2$  связей в пленках на их фрикционные свойства [A16, A17].

Начиная с 80-х гг. прошлого века,  $sp^2/sp^3$  отношения в алмазоподобных материалах определяли, проводя разложения на компоненты C1s-спектры, отвечающие гибридизированным  $sp^2$  и  $sp^3$  связям на исследованных поверхностях [4]. Применение этой методики по неизвестным в то время причинам не всегда было успешным. Позже была разработана методика определения долей  $sp^2$  и  $sp^3$  фаз по C KLL оже-спектрам, которая оказалась более успешной. Следует отметить, что C KLL оже-спектры могут

возбуждаться как электронным ударом, так и рентгеновским излучением. В последнем случае в английской литературе их обозначают или развернуто (X-ray excited C *KLL* spectrum), или сокращенно (XAES) [5, A16]. Мы будем обозначать эти спектры аббревиатурой РФЭ C *KLL* оже-спектр. Однако данные, полученные с помощью этой методики, не всегда согласовывались с данными, полученными по C1s-спектрам. Нами были проанализированы причины этих несоответствий, уточнены правила разложения C1s-спектров на компоненты, найдены новые особенности в профилях РФЭ C *KLL* оже-спектров, позволяющие в ряде случаев точнее определять доли  $sp^2$  и  $sp^3$  фаз, и, наконец, было показано, что в случае ультра- и нанокристаллических алмазных и алмазоподобных пленок можно использовать РФЭ спектры валентных полос. Таким образом, была создана комплексная методика, в которой используются C1s- и РФЭ C *KLL* оже-спектры, а также рентгеновские фотоэлектронные спектры валентных полос [A16]. Эти спектры находятся в разных энергетических диапазонах кинетических энергий электронов, начиная от 274 эВ для РФЭ C *KLL* оже-спектров и энергий около 1480 эВ – для спектров валентной полосы. Кинетическая энергия C1s-спектров находится посередине и равна 1200 эВ.

Пример разложения C1s-спектра приведен на рисунке 16. Профиль C1s спектра представляет собой гладкую кривую, на которой не всегда можно установить энергии компонент разложения. В литературе в таких случаях ограничивались установлением определенного расстояния между компонентами, отвечающими  $sp^2$  и  $sp^3$  связям, и затем подгоняли энергетические ширины компонент, чтобы получить суммарную кривую. На этой стадии анализа профиля C1s-спектра и закладывались будущие ошибки в определении долей  $sp^2$  и  $sp^3$  связей на поверхности. Они детально рассмотрены нами в [A16]. Первая и вторая производные спектра (см. рисунок 16) позволяют достаточно уверенно получить энергии максимумов компонент А и В, с помощью которых осуществляется хорошая подгонка профиля основного максимума. Компоненты А и В с энергиями связи 284.4 эВ и 285.0

эВ относится к атомам углерода в конфигурациях  $sp^2$  и  $sp^3$ , а компоненты (С, D, E, G) – связям С-ОН.

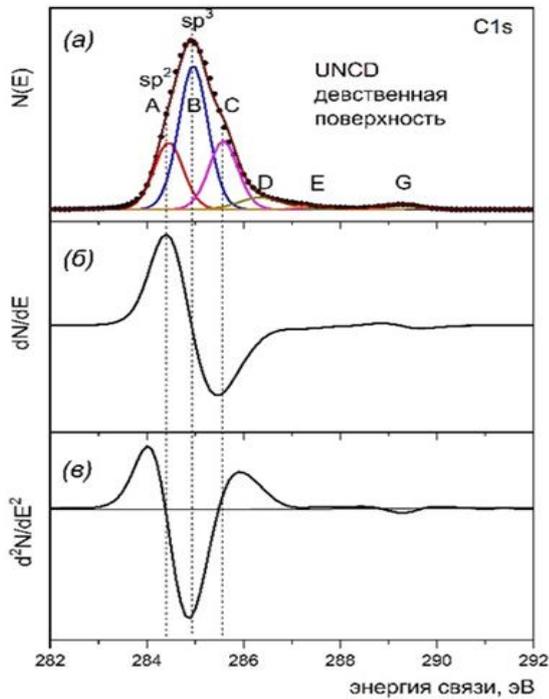


Рисунок 16 – РФЭ спектр C1s:  
а – исходной пленки UNCD,  
осажденной в Ar/CH<sub>4</sub>; б и в – первая  
и вторая производные  
спектрального профиля [A16]

На рисунке 17 приведены РФЭ C KLL оже-спектры графита и полиэтилена, РФЭ C KLL оже-спектр которого в своей тонкой структуре совпадает с РФЭ C KLL оже-спектром алмаза [5, A16].

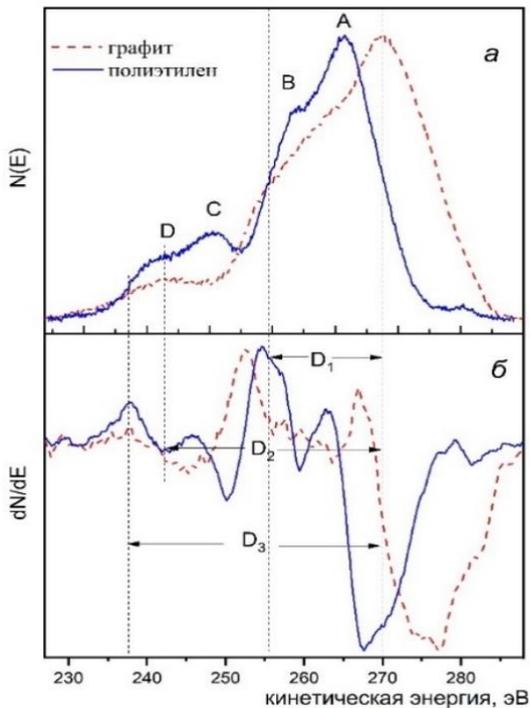


Рисунок 17 – РФЭ C KLL оже-  
электронные спектры графита и  
полиэтилена: а –  $N(E)$  и б –  $dN/dE$  [A16]

Поэтому его удобно использовать на практике вместо РФЭ C KLL оже-спектра алмаза. Дифференцированная форма спектра C KLL позволяет

измерять D-параметр (см. рисунок 17), который дает представление об относительных количествах углерода  $sp^2$  и  $sp^3$  [A16, A17]. На рисунке 17 приведены разные варианты использования особенностей С *KLL* оже-спектра углеродной структуры для определения отношения  $sp^2/sp^3$  связей (параметры  $D_1$ ,  $D_2$ ,  $D_3$ ).  $D_1$  использовался авторами [5].

Мы предлагаем использовать параметры  $D_2$ ,  $D_3$ . Использование всех трех параметров позволяет надежнее определить доли  $sp^2/sp^3$  связей на поверхности. Зависимости параметров  $D_1$ ,  $D_2$  и  $D_3$  от относительной доли атомов углерода в состоянии  $sp^2$  гибридизации приведены на рисунке 18.

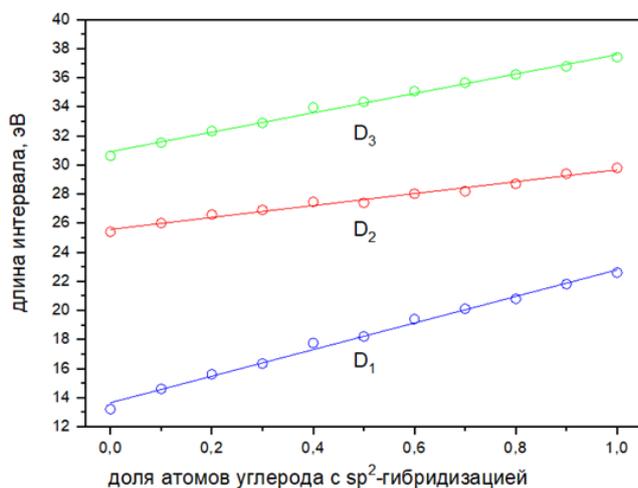


Рисунок 18 – Длины интервалов  $D_1$ ,  $D_2$  и  $D_3$  в зависимости от относительной доли атомов углерода в состоянии  $sp^2$ -гибридизации [A16]

Спектры валентной полосы непосредственно зависят от типа связей, образуемых атомами исследуемого соединения, и они могут быть использованы для идентификации типа связи. Нами показано [A16], что и рентгеноэлектронные спектры валентных полос также представляют собой комбинацию рентгеноэлектронных спектров валентных полос графита и алмаза. Это позволяет произвести определение долей  $sp^2/sp^3$  фаз на поверхности и по спектрам валентных полос УНКА и НКА пленок. На рисунке 19 приведены профили рентгеновских спектров валентных полос НКА пленок с различным соотношением долей  $sp^2/sp^3$  фаз в поверхностных слоях. Изменение относительных долей фаз  $sp^2$  и  $sp^3$  приводит к заметному изменению формы суммарного спектра валентной полосы (рисунок 19).

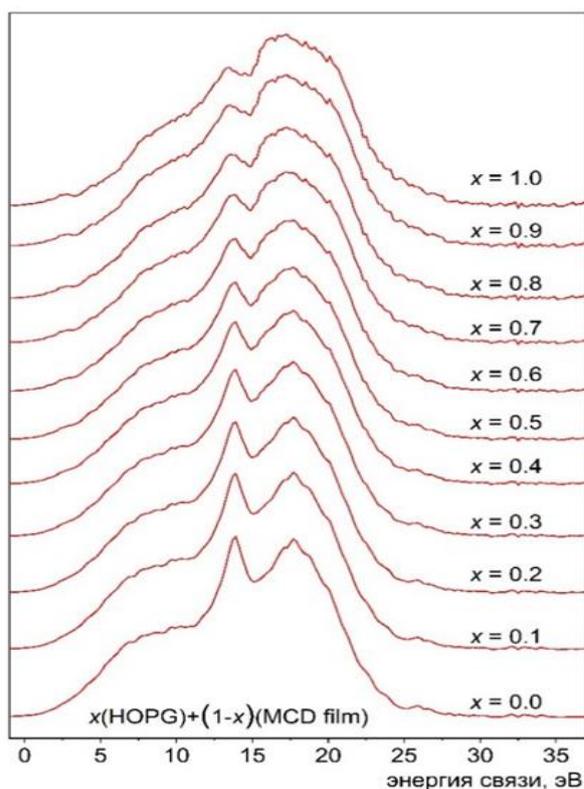


Рисунок 19 – РФЭ спектры VB гипотетических образцов с различным относительным присутствием  $sp^2/sp^3$  [A16]

Определенные по всем трем видам спектров относительные доли  $sp^2$  и  $sp^3$  фаз в НКА пленках [A16] приведены в таблице. Там же добавлены данные рамановской спектроскопии. Из таблицы видно, что доли  $sp^2$  и  $sp^3$  фаз, определенные разными методами, отличаются друг от друга до двух раз. Так, если рамановские измерения [A16] и данные обработки спектров валентной полосы дают долю  $sp^3$  фазы, равную 0.97-0.98, то использование  $C1s$ -электронной и РФЭ  $C KLL$  оже-электронной линий для измерения доли  $sp^3$  фазы дают значения, равные 0.81 и 0.41, соответственно. Это происходит потому, что анализируемая по разным спектрам глубина уменьшается в ряду рамановский спектр → валентная полоса →  $C1s$ -электронный спектр →  $C KLL$  спектр [5-7]. Согласно [7], глубина анализа методом рамановской спектроскопии на длине волны лазерного излучения 500-550 нм составляет около 200 нм. Согласно [6], глубина анализа  $C1s$ -электронной и РФЭ  $C KLL$  оже-линии составляет около 2 нм и 1 нм. Наши оценки по формуле Пенна [8] дают длину свободного пробега электронов с кинетическими энергиями 1486 эВ (VB), 1200 эВ ( $C1s$  линия) и 280 ( $C KLL$  оже-спектр) в углеродной матрице 18.6, 15.8 и 5.6 Å.

Таблица – Доли фазы  $sp^3$  в алмазных пленках, полученные из спектров комбинационного рассеяния (КР),  $C1s$ ,  $C KLL$  и валентной полосы (VB) [A16]

| Образец синтезирован<br>в                   | Размер<br>зерна, нм | Доля $sp^3$ фазы |       |         |      |
|---|---------------------|------------------|-------|---------|------|
|   |                     | КР               | $C1s$ | $C KLL$ | VB   |
| Ag/ $CH_4$ , чистая<br>поверхность          | 7-12                | 0.85             | 0.68  | 0.73    | 0.71 |
| Ag/ $CH_4$ , поверхность<br>трения          | 7-12                | -                | 0.61  | 0.60    | 0.47 |
| Ag/ $1.5H_2/CH_4$ , чистая<br>поверхность   | 10-15               | 0.90             | 0.67  | 0.70    | 0.71 |
| Ag/ $1.5\%H_2/CH_4$ ,<br>поверхность трения | 10-15               | -                | 0.71  | 0.55    | 0.88 |
| Ag/ $3\%H_2/1\%CH_4$                        | 2000 -3000          | 0.97-0.98        | 0.81  | 0.41    | 1    |

На рисунке 20 схематично представлены пространственные распределения  $sp^2$  и  $sp^3$  фаз в UNCD пленке и крупнозернистой алмазной пленке [A16]. Там же указаны относительные глубины анализа по спектрам валентной полосы,  $C1s$ - и РФЭ С  $KVV$ -оже-спектрам.

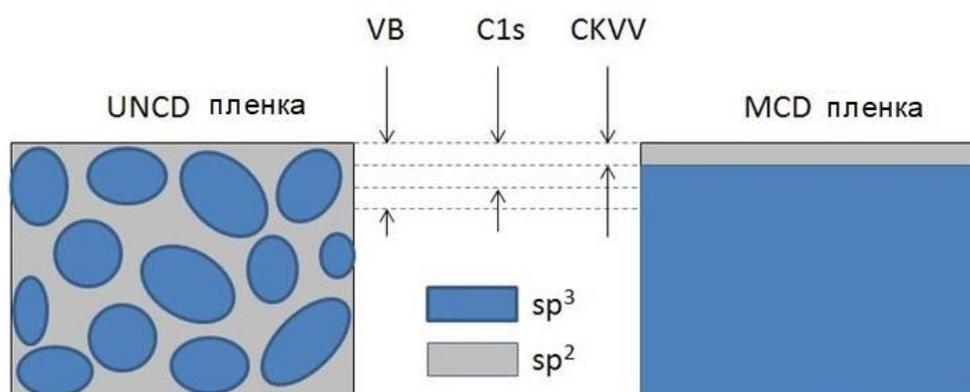


Рисунок 20 – Схема пространственного распределения атомов углерода в состояниях  $sp^2$ - и  $sp^3$ -гибридизации в пленках UNCD и MCD. Стрелками показаны относительные глубины анализа по спектрам валентной полосы,  $C1s$  и  $C KVV$ . Пространственный масштаб приблизительный [A16]

Разработанная комплексная методика определения  $sp^2/sp^3$  отношения в углеродсодержащих материалах по глубине была использована для оценки долей  $sp^2$  и/или  $sp^3$  фаз на исходных поверхностях и дорожках трения ультра- и нанокристаллических алмазных пленок (подразделы 5.2-5.4) с целью установления его корреляции с трибологическими характеристиками поверхности трения.

Коэффициент трения на поверхности ультра- и нанокристаллических алмазных пленок зависит от ряда факторов: соотношения между долями на поверхности трения  $sp^2/sp^3$  фаз и различных функциональных кислородных групп типа C-COO/CH<sub>3</sub>/CH<sub>2</sub>-O, CH<sub>2</sub>-O. Не все они определяются методом РФЭС [A18-A20]. Так,  $sp^2$  связи входят еще в состав транс-полиацетиленовой фазы на границах зерен, которая определяется методом рамановской спектроскопии. Рассмотрим влияние соотношения  $sp^2/sp^3$  фаз на поверхности на коэффициент трения, которое проявляется для двух, резко отличающихся сред трения. Были выращены две УНКА пленки на кремнии, обладающие, по рамановским спектрам, одинаковым количеством транс-полиацетиленовой фазы на границах зерен. Для определенности обозначим их буквами А и В. Пленку В после осаждения отожгли при температуре 1473 К для удаления транс-полиацетиленовой фазы. Это исходное состояние пленки В, исходное состояние пленки А не отожжённое.

На рисунке 21 а, б приведены РФЭС спектры с исходной поверхности обеих пленок, а на рисунке 21 в и г – с поверхности пленки В: (в) внутри дорожки трения, сформированной при нормальных условиях (в условиях окружающей среды) и (г) в условиях вакуума.

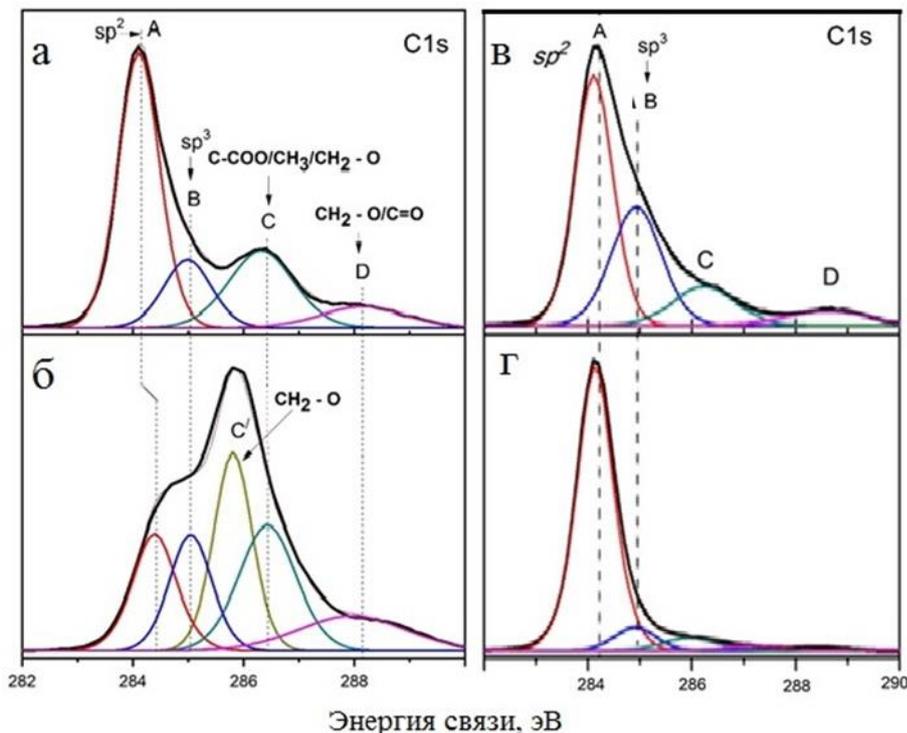


Рисунок 21 – РФЭС спектры с исходной поверхности: а – пленка В; б – пленка А; в и г – с поверхности внутри дорожки трения только пленки В: (в), сформированной в условиях окружающей среды, (г) – в условиях вакуума [А 19]

Как видно из рисунков 21 а и б, интенсивности компонент А ( $sp^2$ ) и В ( $sp^3$ )  $C1s$  спектра в исходной пленке А, приблизительно одинаковы, а в отожженной пленке В компонента А существенно превышает по интенсивности компоненту В. Количество функциональных кислородных групп уменьшается в пленке В в результате термического отжига (см. рисунок 21 а).  $C1s$ -спектр, полученный из дорожки трения пленки В в условиях окружающей среды (см. рисунок 21 в), содержит доли  $sp^2$  и  $sp^3$  фаз, незначительно отличающихся от их количества на исходной поверхности (причем доля  $sp^2$  существенно больше доли  $sp^3$  фаз), и определенное количество функциональных кислородных групп, которые эффективно пассивируют свободные активные связи на поверхности. Кроме того, атмосферные водяной пар и водород также эффективно пассивируют оборванные углеродные связи в этой пленке. Эта пленка демонстрирует низкий коэффициент трения в условиях окружающей атмосферы (рисунок 22). В условиях высокого вакуума коэффициент трения пленки А мал, что связано с эффективной химической пассивацией оборванных связей с помощью транс-полиацетиленовой фазы, расположенной на ее межзеренных границах. В условиях высокого вакуума цепочка С-Н этой фазы может разлагаться, и она дополнительно участвует в пассивации углеродных оборванных связей, несмотря на отсутствие водяного пара в окружающей среде.

$C1s$ -спектр внутри дорожки трения пленки В содержит меньшее количество функциональных групп кислорода (см. рисунок 21 г), но более высокую долю  $sp^2$  фазы по сравнению с долей фазы  $sp^3$  трения. Поэтому можно было бы ожидать достаточно низкого коэффициента трения. Однако, результат трибологического эксперимента свидетельствует об обратном. Для объяснения этого противоречия нами были проанализированы спектры  $C KLL$  (рисунок 23) пленки В с дорожки трения в вакууме для определения долей  $sp^2/sp^3$  фаз.

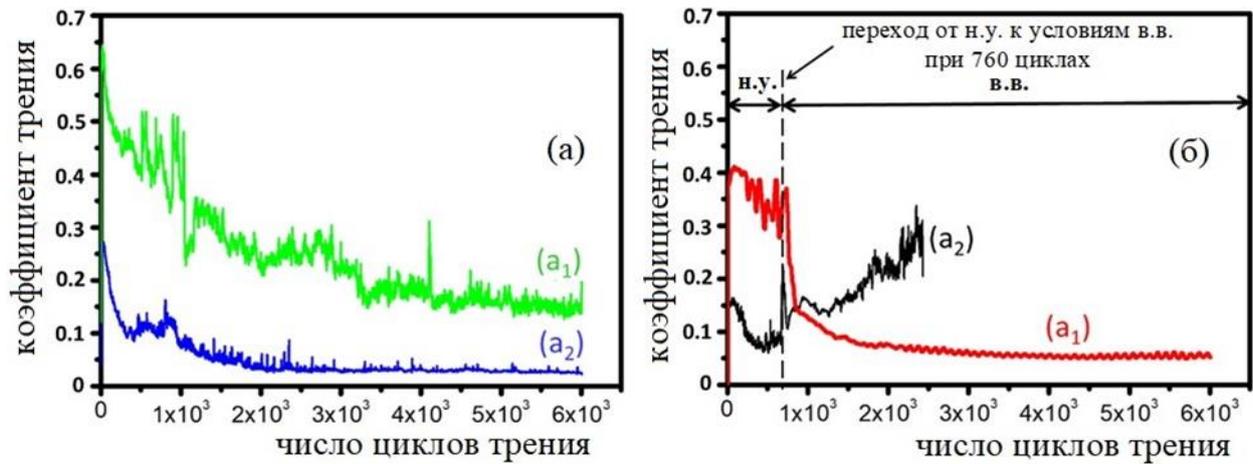


Рисунок 22 – Коэффициент трения пленки А ( $a_1$ ) и пленки В ( $a_2$ ) в условиях окружающей среды (а) и после перехода к трению в условиях высокого вакуума (б) [A19]

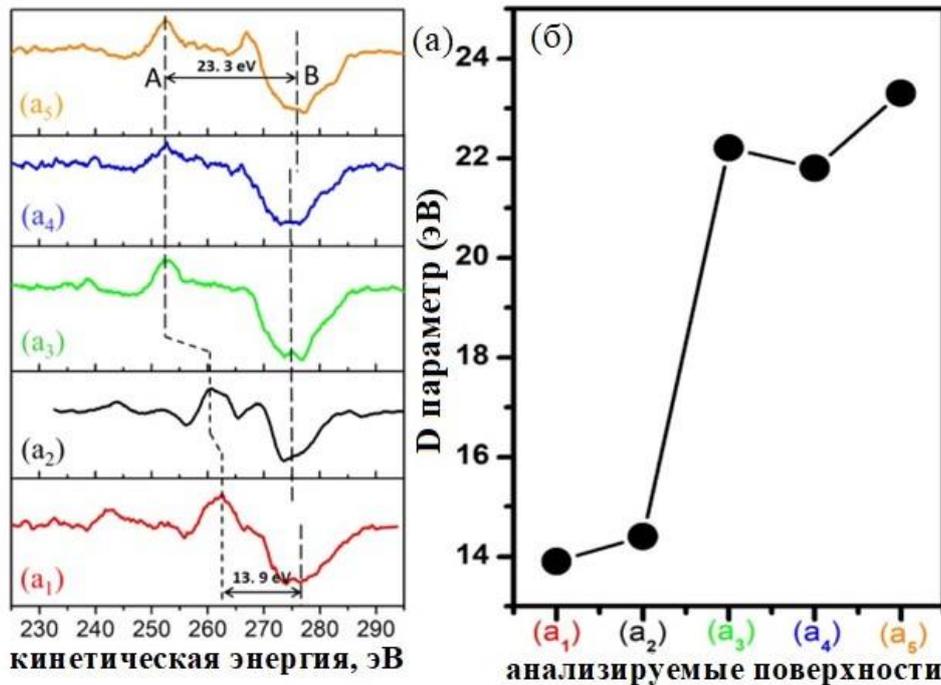


Рисунок 23 – (а) спектры С *KLL* в дифференциальной форме: ( $a_1$ ) полиэтилена; ( $a_2$ ) внутри дорожки износа, полученные из поверхности пленки В в вакууме; ( $a_3$ ) турбостратического графита; ( $a_4$ ) стекловидного углерода; ( $a_5$ ) пиролитического графита; (б) параметр D в спектрах С *KLL* на рисунке (а) [A19]

Согласно данным рисунка 23, верхняя поверхность дорожки износа содержит  $sp^3$  связи, т.е. во время трения скольжение тестового шара осуществлялось по верхней поверхности слоя дорожки износа, состоящего, в основном, из  $sp^3$  связей. По данным РФЭС, в более глубоком слое эти  $sp^3$  связи

трансформировались в основном в  $sp^2$  связи. Кроме того, пленка В не содержит значительного количества водорода из-за недостатка транс-полиацетиленовой фазы после термического отжига, а также имеет незначительное количество функциональных кислородных групп. Это означает, что в условиях высокого вакуума химическая пассивация углеродных оборванных связей неэффективна, и поэтому значение коэффициента трения высокое.

В других подразделах раздела 5 приведены результаты электронного строения алмазоподобных покрытий, сформированных на титановом сплаве [A18] и сталях Р6М5, 12Х2Н4А, до и после триботестов [A20].

В **шестом** разделе метод РФЭС применен для исследования химических превращений в смазочных пленках, сформированных действием присадок: а) оксида графена и восстановленного оксида графена; б) ацетилацетона, ацетоуксусного эфира, малонового эфира, салициловой кислоты и ее аналогов.

В наших работах [A22-A24] показано, что состаривание графитовых порошков в условиях окружающей среды приводит к их окислению. Окисление вызывает дефекты в  $sp^2$  графитовой решетке, которые модифицируют химическую структуру (кислородные функциональные группы обеспечивают химическое взаимодействие rGO с PEG). Такая модификация обусловлена водородной связью, когда гидроксил rGO взаимодействует с атомом кислорода молекулы PEG. В исходном образце rGO количество карбонила ( $>C=O$ ) незначительно, в то время как для образца, который находился на воздухе, содержание карбонильной группы постоянно увеличивалось по мере его старения. В результате трибологических испытаний установлено, что в исходном образце rGO минимальное значение коэффициента трения составило  $\sim 0.145$ , которое было получено при концентрации 0.1 мг/мл, и которое снизилось, соответственно, до  $\sim 0.13$  при концентрации 0.05 мг/мл, а в образцах, которые подвергались состариванию, при концентрации 0.01 мг/мл коэффициент трения составил 0.1. В чистом PEG200 коэффициент трения был наибольшим  $0.18 \pm 0.01$  при аналогичных

параметрах трибоконтакта [A22]. Образец rGO без PEG-функционализации показал наименьшее значение среднего коэффициента трения 0.177 при концентрации 0.15 мг/мл. Улучшение смазочных свойств окисленных rGO можно объяснить сосуществованием кристаллической графитовой фазы в структуре rGO. Большое расстояние между плоскостями решетки rGO позволяет разместить между ними больше кислородных функциональных групп, что и обеспечивает эффективную функционализацию с молекулами PEG.

С другой стороны, кристаллический графит имеет пластинчатую структуру и небольшую прочность на сдвиг между слоями, что благоприятно для установления режима граничного трения на контакте сталь-сталь путем образования высокопрочной трибопленки. Однако смазка неэффективна при отсутствии кристаллического графита в ней и меньшего расстояния между графеновыми плоскостями, где может разместиться ограниченное количество кислородных функциональных групп. В первом случае диспергирование rGO в PEG может быть ограничено, а во втором - отсутствие кристаллического графита ограничивает смазывающие свойства. Таким образом, сочетание в смазке присадок rGO и нанокристаллического графита повышает эффективность смазки, которая увеличивается со старением.

Методом РФЭС нами были исследованы изменения химических связей в трибопленке, сформированной ионной жидкостью, функционализированной оксидом графена в минеральном масле 10W40 [A25]. Антифрикционные и противоизносные свойства масла 10W40 были существенно улучшены при смешивании небольших количеств ионной жидкости, функционализированной оксидом графена с маслом. Установлена высокая износостойкость сформированной пленки толщиной в несколько молекулярных слоёв, состоящей из смеси графена в ионной жидкости. Зарегистрированные спектры  $C1s$  показали, что после трения в течение  $10^2$ ,  $10^3$  и  $10^5$  циклов пробега спектры ни по форме, ни по тонкой структуре, ни по энергетическому положению компонент не отличаются от спектров с

исходной поверхности [A25]. Толщина пленки на стали из оксида графена и ионной жидкости составляет  $\sim 16 \text{ \AA}$ , что соответствует двум монослоям трибопленки оксида графена. Такой толщины трибопленки графена оказалось достаточно для эффективного смазывания при длительных циклах скольжения.

Далее обсуждается механизм формирования граничных смазочных пленок при трении в синтетическом масле бис(2-этилгексил)себацinate (диоктилсебацinate, ДОС) [A26, A27]. Исследование кинетики взаимодействия ДОС с поверхностью металла показало, что образование граничной пленки протекает в первые 40 сек. трения. Обнаруженное методом РФЭС на дорожке трения неокисленное железо катализирует химические превращения молекул смазочного материала. Удаление с поверхности трения оксидной пленки является механоактивированным процессом. При взаимодействии ДОС с поверхностью железа протекают реакции декарбоксилирования молекул, в результате образуются свободные радикалы и ненасыщенные соединения. Последовательность превращений свободных радикалов и соединений со связями  $C=C$  приводит к формированию поверхностных пленок при трении [A27, A39]. Удерживание пленки на поверхности происходит за счет сил взаимодействия между металлом и свободными радикалами или ненасыщенными связями органических молекул.

В [A39] нами продемонстрировано влияние присадок на процессы образования граничных смазывающих пленок в ДОС. Добавление в ДОС салициловой кислоты и ее производных позволяет повысить максимальную нагрузочную способность и антифрикционные свойства ДОС. Исследование граничных пленок, сформированных в присутствии комплексообразующих присадок, методами ИК-спектроскопии НПВО и РФЭС показало, что «полимеры трения» образуются из молекул основы смазочного материала на поверхности неокисленного металла. Комплексообразующие присадки растворяют поверхностную оксидную пленку. Установлено, что влияние производных салициловой кислоты на процесс образования граничных

смазывающих пленок определяется способностью молекул присадок образовывать прочные комплексные соединения с железом; наличием кислотной группы, участвующей в реакции растворения поверхностной оксидной пленки; растворимостью в ДОС присадок и продуктов их взаимодействия с металлами.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии выполнено исследование строения и фазового состава по глубине оксидного слоя на поверхности зоны лазерного воздействия углеродистых инструментальных сталей У8, У10 и стали 45 по всей ее глубине.

2. С помощью металлографических исследований установлены по глубине зоны лазерного воздействия структурные составляющие сталей У8, У10, определяющие её прочностные характеристики после лазерного воздействия.

3. Методом РФЭС с ионным травлением показано, что фазовые составляющие пленок располагаются по направлению от основного металла к поверхности в следующей последовательности: наиболее глубоко расположен слой, содержащий FeO и атомы железа металла, далее следует слой оксида состава Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и, наконец, – внешний слой, преимущественно состоящий из смеси оксидов FeO и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

4. Определенные по известной скорости ионного распыления металла в сталях У8, У10 и стали 45 толщины полностью окисленных поверхностных слоев составляют ~ 38.7 нм, 99 нм и 4.5 нм, соответственно.

5. Установлено, что тонкие оксидные слои на поверхности модифицированных сталей и их фазовый состав оказывают влияние на фрикционные характеристики сталей: для стали У8 поверхностная пленка вюстита определяет низкие износные характеристики поверхности ЗЛВ, напротив, более толстый окисный слой модифицированной стали У10, содержащий оксиды Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> с лучшими прочностными характеристиками, обеспечивает более высокую износостойкость

поверхности стали У10, скорость износа модифицированной поверхности которой после ЛО уменьшается более, чем в 2 раза, в то время как для стали У8 этот показатель составляет всего 17 %.

6. Металлографические исследования позволили установить, что наличие износостойких структурных составляющих сталей У8 и У10 после ЛО обуславливает повышение их деформационных характеристик.

7. Установлено, что лазерное облучение приводит к селективному обогащению поверхности сталей Р6М5, Р9К5, ЭП657 и ЭП722 легирующими элементами W, Mo, V.

8. Экспериментально установлены следующие корреляции между объемным содержанием вольфрама и молибдена в сталях и их поверхностной концентрацией: при большей концентрации вольфрама в объеме стали по сравнению с молибденом поверхность обогащается вольфрамом; при равных и меньших концентрациях вольфрама в объеме поверхность стали будет обогащаться молибденом.

9. Для легированных сталей Р9К5, ЭП657 и ЭП722 установлены глубины интервалов окисленных слоев легирующих элементов сталей после лазерной обработки, в частности, вольфрама, ванадия, молибдена, хрома.

10. Показано, что трибологические свойства поверхности сталей после ЛО определяются составом и толщиной тонких оксидных слоев модифицированных сталей, так, для быстрорежущей стали Р6М5 наличие компактной окисной пленки на поверхности ЗЛВ оказывает влияние на фрикционные свойства стали и определяет стабильное протекание процесса резания и устойчивую работу облученного инструмента.

11. Показано, что в случае нано- и ультрананокристаллических алмазных пленок, содержащих  $sp^2$  и  $sp^3$  гибридные связи, профиль валентной полосы представляет собой комбинацию профилей валентных полос графита и алмаза с весовыми коэффициентами, соответствующими долям каждой из фаз гибридной связи.

12. Разработана комплексная методика определения отношения  $sp^2/sp^3$  фаз в нанокристаллических алмазных пленках по профилям возбужденных рентгеновским излучением C KVV оже-спектров, C1s-электронной линии и валентной полосы.

13. Анализом литературных данных продемонстрировано, что энергетическое положение компонентов C1s-линии, соответствующих  $sp^2$  и  $sp^3$  связям на поверхностях алмаза или алмазных наночастиц, зависит от чистоты поверхности и адсорбированных атомов на ней.

14. Показана эффективность дифференцирования C1s-спектра для выявления положений компонент, отражающих состояния  $sp^2$  и  $sp^3$  гибридизации в алмазоподобных пленках, нано- и ультрананокристаллических алмазных пленках.

15. Построены профили интегральных C KVV оже-линий для различных относительных вкладов  $sp^2$  и  $sp^3$  гибридизированных фаз в алмазных и алмазоподобных материалах, пригодные для быстрого полуколичественного анализа.

16. Проанализирована возможность использования для определения долей  $sp^2$  и  $sp^3$  фаз на поверхностях алмазных, алмазоподобных материалов, нанокристаллических алмазных пленок различных параметров C KVV-спектров. Показано, что параметры  $D_1$  и  $D_3$  имеют наибольшие диапазоны изменения при варьировании относительных долей фаз от 100%  $sp^2$  до 100%  $sp^3$ , составляющие 9.6 эВ и 10.0 эВ, соответственно. Поэтому они наиболее удобны для определения долей  $sp^2$  и  $sp^3$  фаз в углеродных структурах.

17. Ионная жидкость бис(салицилато)борат (BScB), функционализированная оксидом графена GO, была приготовлена методом  $\gamma$ -облучения при концентрациях GO-BScB в диапазоне 0-0.25 мг/л и протестирована для возможных трибологических применений. Значение коэффициента трения было наименьшим (0.138) при оптимизированной концентрации 0.08 мг/мл GO-BScB в масле 10W40.

18. РФЭС анализ по глубине трибопленки в дорожке износа на металле показал образование графеновой пленки толщиной в несколько монослоев, которая была устойчива в течение длительных циклов скольжения тестового шара по металлу до  $10^5$ .

19. Показано, что увеличение нагрузок до 3 МПа и выше сопровождается увеличением антифрикционных свойств модифицированных масел (ДОС + салициловая кислота), по сравнению с чистым ДОС. (Коэффициенты трения у смазок ДОС + салициловая кислота были меньше, чем у ДОС при нагрузках 3 МПа и выше.)

20. Величина коэффициента трения в среде ДОС с присадками ниже, чем у чистого ДОС, причем с увеличением нагрузки антифрикционные свойства модифицированных масел увеличиваются. Максимальная нагрузочная способность смазочного материала возрастает с 3 МПа для ДОС до 5 МПа для ДОС+0,5 % ацетилацетона, 5.5 МПа для ДОС+0,5 % малонового эфира, 7 МПа для ДОС+0,5 % ацетоуксусного эфира.

21. Добавление салициловой кислоты изменяет нагрузочную способность ДОС, так, максимальная нагрузочная способность смазки ДОС + 6 вес. % салициловой кислоты была в 4 раза больше, чем у исходного ДОС. Увеличение концентрации салициловой кислоты в ДОС приводит к образованию насыщенного раствора присадки и резкому снижению максимальной нагрузочной способности масла за счет снижения растворимости салицилатов металлов в насыщенном растворе салициловой кислоты в ДОС.

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Computed aided surface analysis for X-ray photoelectron spectroscopy (CASA XPS). Version 2.0. Casa XPS user's manual [Text]. – Cheshire: Casa Software Ltd., 2001. – 151 p.

2. Лариков, Л.Н. Диффузия в металлах и сплавах: Справочник [Текст] / Л.Н. Лариков, В.И. Исайчев. – Киев: Наукова думка, 1987. – 509 с.

3. Анализ поверхности методами оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии [Текст] / под ред. Д. Бриггса и М.П. Сиха. – М.: Мир, 1987. – 600 с.

4. Surface chemistry and bonding configuration of ultrananocrystalline diamond surfaces and their effects on nanotribological properties [Text] / A.V. Sumant, D.S. Grierson, J.E. Gerbi et al. // *Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics*. – 2007. – Vol. 76. – № 23. – P. 235-429.

5. State of C-atoms on the modified nanodiamond surface [Text] / A. Dementjev, K. Maslakov, I. Kulakova et al. // *Diamond & Related Materials*. – 2007. – № 16. – P. 2083–2086.

6. Direct evaluation of the  $sp^3$  content in diamond-like-carbon films by XPS [Text] / P. Merel, M. Tabbal, M. Chaker et al. // *Applied Surface Science*. – 1998. – № 136. – P. 105–110.

7. Monitoring the quality of diamond films using Raman spectra excited at 514.5 nm and 633 nm [Text] / S.R. Sails, D.J. Gardiner, M. Bowden et al. // *Diamond & Related Materials*. – 1996. – № 5. – P. 589–591.

8. Penn, D.R. Quantitative chemical analysis by ESCA [Text] / D.R. Penn // *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* – 1976. – № 9 (1). – P. 29–40.

9. Interpretation of friction and wear in DLC film: role of surface chemistry and test environment [Text] / S.R. Polaki, N. Kumar, K. Madapu et al. // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 2016. – № 49. – P. 445302–445314.

10. Humidity-dependent friction mechanism in an ultrananocrystalline diamond film [Text] / N. Kumar, R. Radhika, A.T. Kozakov et al. // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 2013. – № 46. – P. 275501–275509.

11. Dayan, M. Study of the auger line shape of polyethylene and diamond [Text] / M. Dayan, S.V. Pepper // *Surf. Sci.* – 1984. – № 138. – P. 549–560.

## ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ АВТОРА ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

A1. Effect of Nd: YAG pulsed laser radiation on oxidation and segregation processes in the surface layers of T8 high speed tool steel: Tribological consequences / **A. V. Sidashov**, A. T. Kozakov, S. I. Yares'ko, D. S. Manturov, O. V. Marunovich // *Applied Surface Science*. – 2021. – Vol. 564. – Art № 150434 (17 p.). – Режим доступа: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.150434> (дата обращения 05.05.2022) – Q1 (SJR).

A2. Study of the Segregation Processes and Chemical Bonding at Equilibrium and Nonequilibrium Oxidation of the R6M5 Alloy Surface. / A. T. Kozakov, V. I. Kolesnikov, **A. V. Sidashov**, K. A. Guglev // *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*. – 2009. – Vol. 73. – № 5. – P. 694-696. – Режим доступа: <https://doi.org/10.3103/S1062873809050499> (дата обращения 05.05.2022).

A3. Composition of an Oxide Layer Formed by Laser Radiation and the Structure of an Oxide–Metal Interface on the Surface of 9XC and P6M5 Tool Steels According to XPS / A. T. Kozakov, **A. V. Sidashov**, S. I. Yares'ko, V. I. Kolesnikov // *Bulletin of the Russian Academy of Sciences. Physics*. – 2011. – Vol. 75. – № 5. – P. 635-638. – DOI: 10.3103/ S1062873811050315.

A4. Surface compositions of 9XC and R6M5 tool steels after laser pulse irradiation according to X-ray photoelectron spectroscopy data / A. T. Kozakov, S. I. Yares'ko, V. I. Kolesnikov, **A. V. Sidashov** // *Journal of Surface Investigation:*

X-Ray, Synchrotron and Neutron Techniques. – 2011. – Vol. 5. – № 3. – P. 431-439. – DOI: 10.1134/S1027451011050089.

А5. Козаков, А. Т. Модификация и анализ поверхности сталей и сплавов / А. Т. Козаков, С. И. Ярьсько, **А. В. Сидашов**. – Ростов-на-Дону : ФГБОУ ВПО РГУПС, 2015. – 378 с. – ISBN: 978-5-88814-396-4.

А6. Study of the Phase Composition and Tribological Properties of Carbon Tool Steels after Laser Surface Hardening by Quasi – CW Fiber Laser / **A. V. Sidashov**, A. T. Kozakov, S. I. Yares'ko, N. G. Kakovkina, D. S. Manturov // Surface & Coatings Technology. – 2020. – Vol. 385. – Art. № 125427 (13 p.). – DOI: 10.1016/j.surfcoat.2020.125427. – Q1 (SJR).

А7. Особенности модификации поверхности инструментальных сталей лазерным излучением / **А. В. Сидашов**, А. Т. Козаков, В. И. Колесников, Д. С. Мантуров, С. И. Ярьсько // Трение и износ. – 2020. – Т. 41. – № 6. – С. 738-744. – DOI: 10.32864/0202-4977-2020-41-6-738-744.

А8. Фазовый состав и трибологические характеристики поверхностных слоев углеродистых инструментальных сталей после лазерной обработки на воздухе / **А. В. Сидашов**, А. Т. Козаков, С. И. Ярьсько, Н. Г. Каковкина, Д. С. Мантуров // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2021. – № 4. – С. 47-58. – DOI: 10.31857/S1028096021020138.

А9. Особенности сегрегационных явлений на поверхности сплавов  $Pd_xV_{x-1}$  в кислородной среде / А. Т. Козаков, В. И. Колесников, **А. В. Сидашов**, А. В. Никольский // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2007. – № 8. – С. 12-19. *Англоязычная версия: Peculiarities of segregation phenomena at the surface of  $Pd_xV_{x-1}$  alloys in an oxygen medium / A. T. Kozakov, A. V. Nikol'skii, V. I. Kolesnikov, A. V. Sidashov // Journal of Surface Investigation: X-Ray, Synchrotron and Neutron Techniques. – 2007. – Vol. 1. – No 4. – P. 443-449. – DOI 10.1134/S1027451007040143.*

А10. **Сидашов, А. В.** Применение метода РФЭС для изучения особенности строения, химической связи и состава границы раздела "оксид – металл" бинарного сплава "нихром" / А. В. Сидашов, А. Т. Козаков, М. В. Бойко // Известия РАН. Серия физическая. – 2014. – Т. 78. – № 4. – С. 385–397. – DOI: 10.7868/S0367676514040371.

А11. Study of the Segregation Phenomena on the Surface of Binary Alloys and Steels in Oxygen Environment / A. T. Kozakov, V. I. Kolesnikov, **A. V. Sidashov**, K. A. Guglev // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. – 2009. – № 73 (5). – P. 690-693. – Режим доступа: <https://doi.org/10.3103/S1062873809050487> (дата обращения 05.05.2022).

А12. **Sidashov, A. V.** Auger and X-ray photoelectron Spectroscopy Study of the Tribocontact Surface after Laser Modification / A. V. Sidashov, A. T. Kozakov, S. I. Yares'ko // Material Science Forum. – 2016. – Vol. 870. – P. 298-302. – DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.870.298.

А13. Диффузионные и сегрегационные процессы в металлополимерной трибосистеме / В.И. Колесников, А. Т. Козаков, А. В. Сидашов, В.Н. Кравченко, А.П. Сычев // Трение и износ. – 2006. – Т. 27. – № 4. – С. 361–365.

A14. Колесников, В. И. Факторы, влияющие на распределение механических характеристик железнодорожного колеса в условиях циклического нагружения / В. И. Колесников, А. Т. Козаков, **А. В. Сидашов** // Деформация и разрушение материалов. – 2007. – № 12. – С. 38–42.

A15. Методы рентгено- и оже- электронной спектроскопии в исследовании поверхности трения / В. И. Колесников, Ф. Даниэль, А. Т. Козаков, **А. В. Сидашов** // Вестник Ростовского государственного университета путей сообщения. – 2009. – № 1. – С. 8-12.

A16. Determination of  $sp^2$  and  $sp^3$  phase fractions on the surface of diamond films from C1s, valence band X-ray photoelectron spectra and CKVV X-ray-excited Auger spectra / А. Т. Kozakov, А. G. Kochur, N. Kumar, K. Panda, А. V. Nikolskii, **А. V. Sidashov** // Applied Surface Science. – 2021. – Vol. 536. – Art. № 147807 (12 p.). – Режим доступа: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.147807> (дата обращения 05.05.2022). – Q1 (SJR).

A17. Investigation of changes in the properties of diamond-like films under friction by the XPS method / **А. V. Sidashov**, M. V. Boiko, E. I. Luneva, А. М. Popov // Journal of Physics: Conference Series. "Intelligent Information Technology and Mathematical Modeling 2021, ИТММ 2021 – Mathematical Modeling and Computational Methods in Problems of Electromagnetism, Electronics and Physics of Welding". – 2021. – Vol. 2131. – № 5. – Art. № 052038. – DOI: 10.1088/1742-6596/2131/5/052038.

A18. Tribological properties of ultrananocrystalline diamond films: mechanochemical transformation of sliding interfaces / R. Rani, K. Panda, N. Kumar, А. Т. Kozakov, V. I. Kolesnikov, **А. V. Sidashov**, I. N. Lin // Scientific Reports. – 2018. – Vol. 8. – P. 283-299. – Режим доступа: <https://doi.org/10.1038/s41598-017-18425-4> (дата обращения 05.05.2022). – Q1 (SJR).

A19. Controlled atmosphere dependent tribological properties of thermally annealed ultrananocrystalline diamond films / N. Kumar, А. Т. Kozakov, K. J. Sankaran, **А. V. Sidashov**, I. N. Lin // Diamond & Related Materials. – 2019. – Vol. 97. – Art. № 107437 (6 p.). – Режим доступа: <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2019.05.022> (дата обращения 05.05.2022). – Q2 (SJR).

A20. Surface and bulk phase analysis of the tribolayer of nanocrystalline diamond films sliding against steel balls / N. Kumar, K. J. Sankaran, А. Т. Kozakov, **А. V. Sidashov**, А. V. Nicolskii, K. Haenen, V. I. Kolesnikov // Diamond & Related Materials. – 2019. – Vol. 97. – Art. № 107472 (8 p.). – Режим доступа: <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2019.107472> (дата обращения 05.05.2022). – Q2 (SJR).

A21. Synthesis, electronic structure, microstructure and properties of vacuum ion-plasma coatings based on carbon / O. V. Kudryakov, V. N. Varavka, I. Yu. Zabiyaка, **А. V. Sidashov**, E. S. Novikov // 2020 International Conference on "Physics and Mechanics of New Materials and Their Applications" (PHENMA 2020), Kitakyushu, Japan, March 26-29, 2021: Abstracts & Schedule. – Rostov-on-Don ; Taganrog : Southern Federal University Press, 2021. – P. 159-160.

A22. Lubrication properties of chemically aged reduced graphene-oxide additives / B. Gupta, N. Kumar, A. T. Kozakov, V. I. Kolesnikov, **A. V. Sidashov**, S. Dash // *Surfaces and Interfaces*. – 2017. – Vol. 7. – P. 6-13. – Режим доступа: <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2017.02.005> (дата обращения 05.05.2022). – Q1/Q2 (SJR).

A23. Улучшение смазочных свойств масла 10W40 присадками из окисленного графита / Н. Кумар, А. Т. Козаков, В. И. Колесников, **А. В. Сидашов** // *Трение и износ*. – 2017. – Т. 38. – № 5. – С. 411-417. – DOI: 10.3103/S1068366617050051. – Q2 (SJR).

A24. Улучшение трибологических свойств минерального масла 10W40 применением пластинчатых хлопьев окисленного графита / **А. В. Сидашов**, А. Т. Козаков, Н. Кумар, В. И. Колесников // *Полимерные композиты и трибология (ПОЛИКОМТРИБ-2017): международная научно-техническая конференция, Гомель, Беларусь, 27-30 июня 2017 г. : тезисы докладов*. – Гомель : ИММС НАН Беларуси, 2017. – С. 170.

A25. Tribofilm stability of ionic liquid functionalized graphene-oxide in metallic contact interfaces / N. Kumar, A. T. Kozakov, **A. V. Sidashov**, A. V. Nicolskii // *Journal of Molecular Liquids*. – 2019. – Vol. 296. – Art. № 111813 (5 p.). – DOI: 10.1016/j.molliq.2019.111813. – Режим доступа: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.870.298> (дата обращения 05.05.2022). – Q1 (SJR).

A26. Формирование поверхностных структур при трении в синтетических маслах / **А. В. Сидашов**, М. В. Бойко, А. Т. Козаков, В. В. Лесняк // *Трение и износ*. – 2020. – Т. 41. – № 5. – С. 567-571. – DOI: 10.32864/0202-4777-2020-41-5-567-571.

A27. The mechanism of formation of boundary lubricating films during friction in a medium of di(2-ethylhexyl) sebacate / M. V. Boiko, **A. V. Sidashov**, T. G. Boiko, I. V. Burykin, I. E. Ufyand // *Tribology International*. – 2022. – Vol. 165. – Art. № 107222 (10 p.). – Режим доступа: <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2021.107222> (дата обращения 05.05.2022). – Q1 (SJR).

A28. Бойко, М. В. Образование граничных смазочных пленок при трении в подсолнечном масле с добавлением 1,3-дикетонов / М. В. Бойко, **А. В. Сидашов**, Т. Г. Бойко // *Трение и износ*. – 2021. – Т. 42. – № 4. – С. 427-436. – DOI: 10.32864/0202-4977-2021-42-4-427-436. – Q2 (SJR).

A29. Study of wear particles formed in some ester lubricants / M. V. Boiko, I. V. Kolesnikov, T. G. Boiko, **A. V. Sidashov**, V. A. Fevrалева // *AIP Conference Proceedings. XV International Scientific-Technical Conference "Dynamics of Technical Systems", DTS*. – 2019. – Art. № 020001. – DOI: 10.1063/1.5138375.

A30. The influence of the elemental composition of friction materials on the composition, microrelief and the mechanical characteristics of metal counterbody's surface layers / **A. V. Sidashov**, A. T. Kozakov, V. I. Kolesnikov, V. P. Sergienko // *Springer Proceedings in Physics*. – 2017. – Vol. 193. – P. 419-433. – DOI: 10.1007/978-3-319-56062-5\_35.

A31. **Sidashov, A. V.** Surface films formation on steel during friction of polymer composites containing microcapsules with lubricant / A. V. Sidashov, M. V. Boiko // Proceedings of the 5th International Conference on Industrial Engineering (ICIE 2019). Lecture Notes in Mechanical Engineering. – 2020. – P. 1259-1268. – DOI: 10.1007/978-3-030-22041-9\_131.

A32. Исследование частиц износа, сформированных в сложноэфирных смазочных средах / М. В. Бойко, И. В. Колесников, Т. Г. Бойко, **А. В. Сидашов** // Сборник научных трудов "Транспорт: наука, образование, производство". труды Международной научно-практической конференции. Т. 1. Технические науки. – Ростов-на-Дону: Ростовский государственный университет путей сообщения, 2020. – С. 193-196.

A33. Этанолламины как присадки к минеральным маслам / М. В. Бойко, **А. В. Сидашов**, А. А. Бичеров, Т. Г. Бойко // Транспорт: наука, образование, производство: сборник научных трудов международной научно-практической конференции. Т. 2. Технические науки. – Ростов-на-Дону: Ростовский государственный университет путей сообщения, 2021. – С. 160-163.

A34. **Сидашов, А. В.** Улучшение эксплуатационных свойств полимерных композиционных материалов путем модификации микрокапсулами со смазкой / А. В. Сидашов, М. В. Бойко, А. П. Сычев // Новые материалы и технологии в машиностроении. – 2018. – № 28. – С. 58-61.

A35. Arctic transmission oil / М. V. Boiko, **A. V. Sidashov**, T. G. Boiko, A. A. Bicherov // Journal of Physics: Conference Series. "Intelligent Information Technology and Mathematical Modeling 2021, ITMM 2021 – Mathematical Modeling in the Socio-Economic and Informational Spheres". – 2021. – Vol. 2131. – № 4. – Art. № 042031. – DOI: 10.1088/1742-6596/2131/4/042031.

A36. Патент № 2742421 С1 Российская Федерация, МПК С09К 8/035. Смазочная добавка для буровых растворов: № 2020130062: заявл. 11.09.2020: опубл. 05.02.2021, Бюл. № 4 / И. В. Колесников, С. Ф. Ермаков, А. П. Сычев, Е. Б. Шершнева, М. В. Бойко, А. А. Сычев, **А. В. Сидашов**, Т. Г. Бойко, А. И. Воропаев, Д. Н. Шишияну. – 10 с.

A37. Патент № 2400503 С2 Российская Федерация, МПК С08L 61/10, С08К 13/04, С08J 5/14. Фрикционный материал : № 2008151720/05 : заявл. 26.12.2008: опубл. 27.09.2010, Бюл. № 27 / В. И. Колесников, А. П. Сычев, И. В. Колесников, В. П. Сергиенко, А. П. Павлов, **А. В. Сидашов**. – 7 с.

A38. Myasnikova, N. A. The formation and functioning of surface nanostructures at tribocontact / N. A. Myasnikova, **A. V. Sidashov**, P. V. Myasnikov // Materials Science Forum. – 2016. – Vol. 870. – P. 303-308. – DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.870.303.

A39. Influence of the structure of salicylic acid analogue molecules on the formation of tribofilms in di(2-ethylhexyl) sebacate / M. V. Boiko, **A. V. Sidashov**, A. A. Bicherov, T. G. Boiko, I. V. Burykin, I. E. Uflyand // Tribology Letters. – 2022. – Vol. 70. – No 1. – Art. № 70:21 (13 p.). – Режим доступа: <https://doi.org/10.1007/s11249-022-01561-y> (дата обращения 05.05.2022). – Q1 (SJR).