

УДК 621.891

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ И ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СЕГРЕГАЦИОННЫХ ЯВЛЕНИЙ НА СОПРЯЖЕННЫХ ПОВЕРХНОСТЯХ И МЕЖКРИСТАЛЛИТНЫХ ГРАНИЦАХ МАТЕРИАЛОВ ТРИБОСИСТЕМЫ КОЛЕСО–РЕЛЬС–ТОРМОЗНАЯ КОЛОДКА

© 2007 г. Академик В.И. Колесников¹, С.Б. Булгаревич¹, А.Т. Козаков²,
А.В. Сидашов¹, М.В. Бойко³

Одной из причин выхода из эксплуатации колес и рельсов является понижение прочности поликристаллических материалов, обусловленное накоплением на их зернограницных поверхностях легирующих и примесных элементов, что называется сегрегацией. Методами рентгеноэлектронной и оже-электронной спектроскопии и теоретически изучено, как примесные и легирующие элементы сосредотачиваются на границах зерен. Описан равновесный предел их концентрирования. Методами неравновесной термодинамики оценены термодинамические характеристики несопроизвольных процессов, инициируемых трением. Энергии механоактивации достаточно для ускорения сегрегации примесных и легирующих элементов, диффузионного обмена элементами состава материалов между телами фрикционной системы. Обсуждены возможности снижения отрицательного влияния сегрегационного фактора на дефектообразование на рабочей поверхности колеса.

Устойчивой тенденцией на железнодорожном транспорте является повышение скоростей перевозок и нагрузок на подвижной состав. Эта тенденция требует новых конструктивных решений для узлов трения железнодорожной техники, повышения их износостойкости и улучшения прочностных характеристик соответствующих материалов. Прогресс в материаловедении для железнодорожной техники может быть достигнут за счет более глубокого понимания поведения материалов в многопараметрической среде их эксплуатации. Известно, что некоторые свойства поликристаллических металлических сплавов, в частности, такие, как износостойкость, удельная прочность и др., а также сохранение этих свойств при высоких и низких температурах определяются химическим составом и поликристаллическим строением сплава, в том числе и особенностями его межзеренных границ [1]. Исследования границ зерен широко проводятся уже в течение многих десятков лет, как в нашей стране [2, 3], так и за рубежом [4].

В последнее время появились публикации [5, 6], в которых исследован химический состав на границах зерен некоторых марок колесной стали и его влияние на дефектообразование на рабочей поверхности колеса. В работах [5, 6] показано, что состав тонкого слоя (несколько десятков ангстрем) на границах зерен колесной стали определяется не только ее составом, но и известными для сталей сегрегационными закономерностями для легирующих и примесных элементов, выходящих на межзеренные границы. На состав этого слоя также оказывают влияние циклические силовые и температурные нагрузки, а также взаимодействие колеса с другими составными частями единой трибосистемы колесо–рельс–тормозная колодка. Одним из проявлений этого взаимодействия является наличие обменно-диффузионных процессов между полимерной композицией

В последнее время появились публикации [5, 6], в которых исследован химический состав на границах зерен некоторых марок колесной стали и его влияние на дефектообразование на рабочей поверхности колеса. В работах [5, 6] показано, что состав тонкого слоя (несколько десятков ангстрем) на границах зерен колесной стали определяется не только ее составом, но и известными для сталей сегрегационными закономерностями для легирующих и примесных элементов, выходящих на межзеренные границы. На состав этого слоя также оказывают влияние циклические силовые и температурные нагрузки, а также взаимодействие колеса с другими составными частями единой трибосистемы колесо–рельс–тормозная колодка. Одним из проявлений этого взаимодействия является наличие обменно-диффузионных процессов между полимерной композицией

¹ Ростовский государственный университет путей сообщения, Ростов-на-Дону.

² Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета, Ростов-на-Дону.

³ Южный научный центр Российской академии наук, Ростов-на-Дону.

тормозной колодки и рабочей поверхностью колеса — из тормозной колодки в колесо переходят химические элементы ее состава и наоборот. Размещаясь по границам зерен поверхностного слоя, сегрегаты и диффузионные примеси извне могут как упрочнять, так и разупрочнять (охрупчивать) связи между микрорекристаллитами стали [1, 4]. Последнее может усиливать дефектообразование на рабочей поверхности колеса. Поэтому исследование роли сегрегационных процессов в дефектообразовании на рабочей поверхности железнодорожного колеса и закономерностей сегрегации в колесной стали не может быть ограничено рассмотрением только колесной стали, но и, по возможности, обязано быть комплексным с учетом взаимного влияния всех тел триады колесо–рельс–тормозная колодка.

В настоящей работе сделана попытка комплексного исследования проблемы сегрегации и диффузии примесей в этой системе. В связи с этим в статье затронуты проблемы механоактивации физико-химических процессов в системе, порождающих обменно-диффузионные явления; рассмотрено влияние процессов трения на сегрегацию, которая под влиянием трения становится неравновесной. В этом случае определяющей будет кинетика процесса, в частности скорости химических реакций на границе раздела между поверхностью колеса и поверхностью полимерной композиции тормозной колодки. Эти процессы, учитывая ограниченность объема статьи, полностью рассмотреть невозможно, но наиболее важные, с нашей точки зрения, мы изложим в сжатом виде.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОБНАРУЖЕНИЕ СЕГРЕГАЦИОННЫХ ЯВЛЕНИЙ В КОЛЕСНОЙ СТАЛИ

Для исследования тончайших поверхностных слоев на межзеренных границах обычно используются такие методы, как рентгено-электронная и оже-электронная спектроскопия [7]. При исследованиях границ зерен материала образец раскалывается в условиях сверхглубокого вакуума, в котором скол образца может подвергаться низкотемпературной обработке, нагреваться до фиксированных заданных температур и облучаться ионами, электронами и т.п. На поверхность образца могут при необходимости осаждаться молекулы разных газов. При эксплуатации системы

колесо–рельс–тормозная колодка многие из таких процессов осуществляются самопроизвольно в воздушной среде. Поэтому поверхности макроскопических дефектов рабочей поверхности колеса (выщербины, усталостные трещины и термотрещины и т.д.) уже несут на себе результаты перечисленных выше воздействий. При анализе материала с указанными дефектами, мы полагаем, на границах зерен можно будет обнаружить определенные количества тех или иных примесных или легирующих элементов колесной стали либо элементов, принадлежащих тормозной колодке. Для уверенного определения сегрегации в колесной стали и диффузии в сталь элементов извне, обусловленной эксплуатационными условиями, следует анализировать поверхности материала на начальной стадии формирования дефектов, а также в промежуточной и конечной стадиях, когда дефекты уже сформировались на рабочей поверхности колеса, побывавшего в эксплуатации.

В настоящей работе сегрегации в дефектных местах рабочей поверхности колеса исследовались методом оже-электронной спектроскопии с помощью оже-электронного спектрометра ЭСО-3, изготовленного научно-промышленным объединением “Буревестник”. Прибор нами был модернизирован, благодаря чему стала возможна запись и последующая обработка спектров с помощью компьютера. Диаметр электронного зонда в спектрометре ЭСО-3 составлял около 3 мкм. Образцы для исследований вырезались из различных мест рабочей поверхности колеса, содержащих дефекты (выщербины и т.д.), из уже отщепившихся фрагментов и участков колеса на различных глубинах от рабочей поверхности колеса.

На рис. 1 приведены примеры оже-спектров, полученных в различных участках принудительного скола металла колеса на глубине примерно в 1 мм от поверхности выщербины. На этом месте под выщербиной в процессе эксплуатации колеса сформировалась еле заметная невооруженным глазом трещина. Ее мы рассматриваем как дефект в промежуточной стадии разрушения. Она нами была расширена, что дало возможность после образования поверхности разрушения исследовать свежую стенку трещины методом оже-электронной спектроскопии. Из рис. 1 видно, что на поверхности трещины присутствуют калий, цинк, сера, фосфор, стронций или барий (неопределенность связана с наложением аналитических ли-

ний в исследуемой спектральной области), кислород и углерод. Наличие последних двух элементов мы сейчас не обсуждаем. Они могли попасть на поверхность разрушения из воздушной среды за счет загрязнений. Сера и фосфор относятся к примесному составу колесной стали. Содержание на поверхности трещины серы превышает содержание ее в объеме до 10 раз, а фосфора до 12–25 раз. Цинк и стронций (барий) в состав колесной стали не входят, зато они, как показывает рентгено-спектральный анализ, входят в состав тормозной колодки, что позволяет сделать предположение об их диффузионном внедрении из тормозной колодки. В свою очередь методом оже-электронной спектроскопии в перенесенном материале тормозной колодки на колесо обнаружен марганец, входящий в состав колесной стали.

Приведенные экспериментальные результаты позволяют сделать предположение о существовании интенсивных обменно-диффузионных процессов, стимулированных и поддерживаемых энергетикой процесса трения во время функционирования системы колесо–рельс–тормозная колодка, причем колодка из полимерной композиции. Мы полагаем, что перешедшие из тормозной колодки элементы могли диффундировать по границам зерен материала колеса на достаточно большие расстояния от его рабочей поверхности, формируя новый химический состав на границах зерен приповерхностного слоя наряду с сегрегационными процессами, присущими самой колесной стали. Рисунок 2 дает об этом некоторое представление. На нем представлены распределения интенсивностей оже-спектров по глубине от поверхностного слоя колеса. Видно, что содержание фосфора, серы и стронция (бария) максимально на зернограничных поверхностях с полностью сформированными механическими дефектами рабочей поверхности колеса и постепенно уменьшается от нее на глубину до 8 мм, хотя все еще превышает обычное содержание. Увеличение содержания

фосфора и других сегрегантов способствует развитию дефектов.

Ниже приводится теоретический анализ, позволяющий понять приведенные выше экспериментальные результаты.

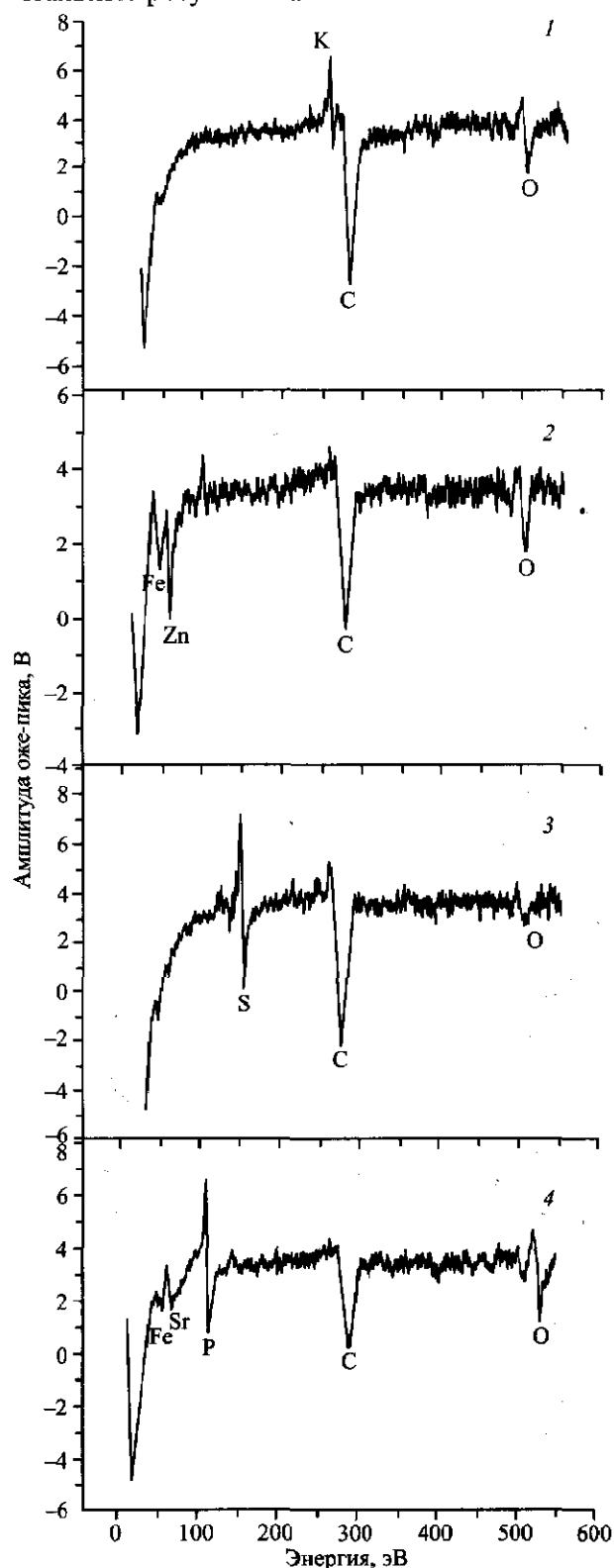


Рис. 1. Оже-спектры с внутренней стороны принудительного скола в выщербине, полученные в различных точках поверхности скола и демонстрирующие сегрегацию на границах зерен приповерхностной области колеса в выщербине металлических компонентов (1, 2) К и Zn (причем Zn перешел в колесо из тормозной колодки) и примесей (3, 4) колесной стали под влиянием температуры и давлений

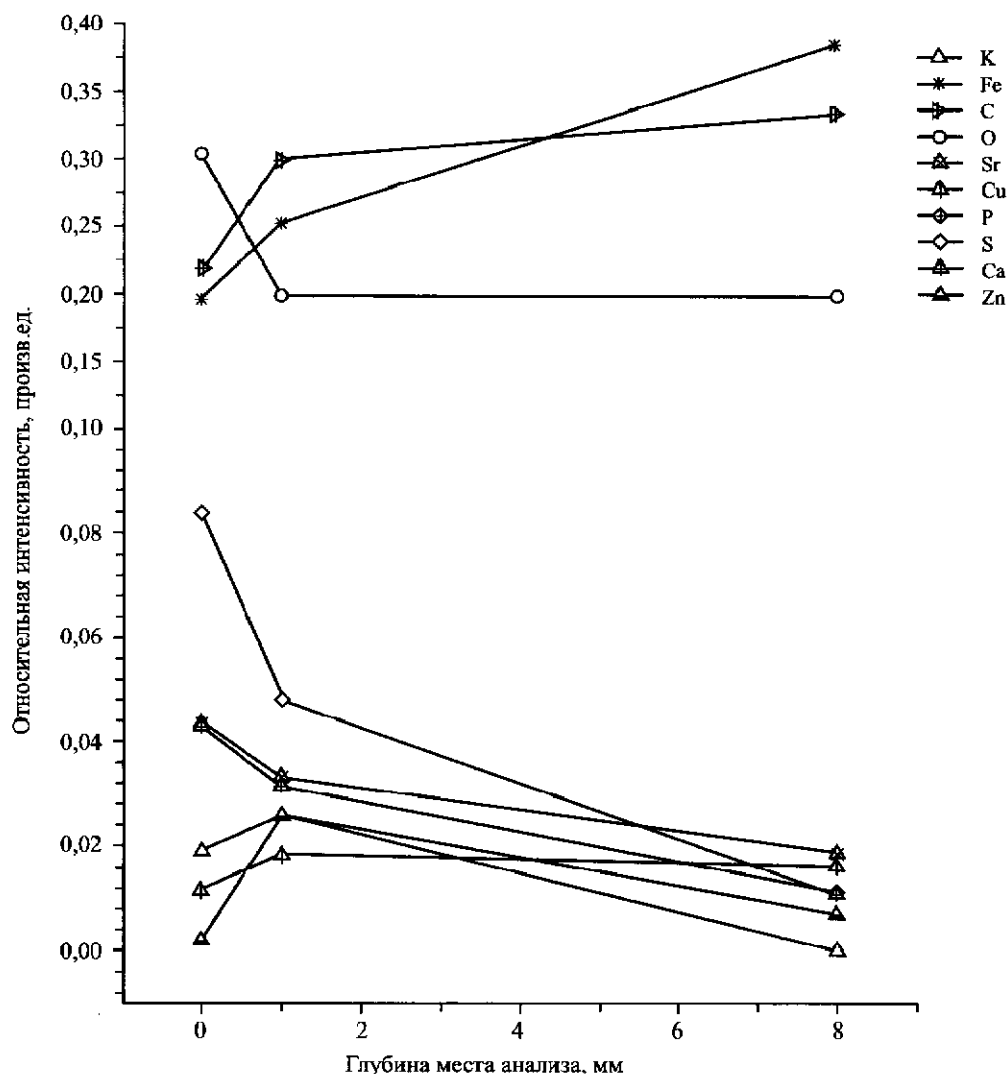


Рис. 2. Распределение основных и примесных элементов по глубине от рабочей поверхности колеса

СЕГРЕГАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В КОЛЕСНОЙ СТАЛИ В РАВНОВЕСНЫХ УСЛОВИЯХ (ПОЛУКОЛИЧЕСТВЕННОЕ ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ)

История анализа сегрегационных процессов и их влияния на механические характеристики конструкционных сталей с различных теоретических позиций насчитывает уже не одно десятилетие [1, 4]. В основе этого анализа лежат экспериментально полученные результаты, свидетельствующие о вредном или полезном влиянии того или иного легирующего или примесного элемента на прочностные характеристики сталей [1]. Теоретический анализ, согласуясь с известными экспериментальными данными, позво-

ляет глубже понять сегрегационные процессы с целью последующего их использования для формирования полезных свойств сталей. Наиболее общепринятыми являются сегрегационные теории, основанные на термодинамических представлениях о роли изменения свободной энергии Гиббса ΔG при сегрегации. Если выход какого-либо химического элемента, содержащегося внутри зерна, на поверхность твердого тела или границу зерна понижает свободную энергию системы, то сегрегация этого элемента становится энергетически выгодной и поверхность обогащается этим элементом.

Основываясь на этих представлениях, проведем простейшую энергетическую оценку процесса сегрегации примесей. Образование твердого раствора примесей в базовом материале будет

термодинамически выгодно в изобарно-изотермических условиях, если изменение энергии Гиббса ΔG этого процесса подчиняется неравенству

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0, \quad (1)$$

где ΔH и ΔS – изменения энтальпии и энтропии процесса соответственно. При малой концентрации растворенного вещества наблюдается очень резкое возрастание энтропии смешения ΔS при возрастании концентрации [8]

$$\Delta S = -R[x \ln x + (1-x) \ln(1-x)]. \quad (2)$$

Здесь ΔS – изменение энтропии при смешивании одного моля двух компонентов, x – молярная доля компонента малой концентрации. При условии $x \ll 1$ величина ΔS определяется в первую очередь слагаемым $-R x \ln x$, которое с увеличением x быстро возрастает. Поэтому полагают [8], что при высоких температурах, например вблизи температуры затвердевания твердого раствора, выполняется неравенство $T\Delta S \gg \Delta H$ независимо от абсолютной величины и знака ΔH процесса образования раствора. Отсюда следует, что абсолютно нерастворимых в твердом состоянии веществ в природе не существует [8]. Если предельная концентрация примеси мала, соотношение между величинами ΔH и $T\Delta S$ позволяет объяснить уменьшение растворимости примеси в твердом состоянии при уменьшении температуры. С понижением температуры член $T\Delta S$ уменьшается и сохранение неравенства (1) требует понижения концентрации x для снижения вклада ΔH процесса. Сегрегацию в пределе можно рассматривать как расслоение твердого раствора. Этот процесс тоже подчиняется неравенству (1). Отсюда для процесса сегрегации получается неравенство

$$\Delta H_s < T\Delta S_s, \quad (3)$$

где ΔH_s и ΔS_s – энтальпия и энтропия процесса сегрегации соответственно.

Примем для простоты, что все атомы примесей выходят на поверхность зерен материала и процесс сегрегации обратим по отношению к образованию расплава. Тогда $\Delta S_s = -\Delta S$. Энтропией образования новой поверхностной фазы как малой величиной мы пренебрегаем. Отсюда, исходя из (2) и (3), получаем оценку величины ΔH_s процесса сегрегации $\Delta H_s < -T\Delta S = RT x \ln x = -17,2$ Дж/моль материала. Здесь принята комнатная температура 300 К, а концентрация примеси равна 10^{-3} моль $^{-1}$, что по порядку величины соответствует содержанию серы и фосфора в колесной стали [9]. В пересчете на один моль

примеси получим $\Delta H_s < -\frac{17,2}{10^{-3}} = -17,2$ кДж/моль

примеси. Как видно, с энергетической точки зрения сегрегация экзотермична, что делает этот процесс выгодным при выходе примесей наружу. Это небольшая величина, она меньше, чем энтальпия образования многих конденсированных фаз [10].

Полученная оценка величины ΔH_s является предельной для принятой концентрации примеси материала. Если реальная величина ΔH_s процесса окажется меньше по абсолютной величине, чем $-17,2$ Дж/моль, то число молей примеси, выходящей на поверхность, окажется меньше, чем 10^{-3} моль $^{-1}$. Когда же реальная величина ΔH_s процесса окажется по абсолютной величине больше, чем $-17,2$ Дж/моль, примесь должна стремиться выйти на границы зерен практически полностью. Очевидно также, что величина ΔH_s процесса представляет собой сумму двух величин: энтальпии “десольватации” атомов примеси в твердом теле, которая положительна, и энтальпии адсорбции атомов примеси на границе зерен, которая отрицательна. Последняя величина должна быть по абсолютной величине больше первой для того, чтобы сегрегация вообще могла протекать. Сопоставим энтальпию сегрегации с энтальпией образования новой фазы, например в случае серы, такой фазы как, например, FeS. Согласно [10], для FeS $\Delta H^0 = -104$ кДж/моль. Как и следовало ожидать, эта величина больше по модулю, чем приведенное выше верхнее оценочное значение, равное $-17,2$ кДж/моль примеси. Проведенная энергетическая оценка сегрегации также подчеркивает ее неизбежность в материале.

В реальных условиях на сегрегацию влияют такие факторы, как температура и силовые нагрузки. Нельзя также исключать и взаимное влияние элементов, которое может стимулировать выход одних элементов на границы зерен и тормозить сегрегацию других, а также менять сегрегационное поведение элементов в зависимости от температуры. В рамках представлений об изменении свободной энергии Гиббса при сегрегации можно сделать количественные оценки сегрегации фосфора в колесной стали. В соответствии с оценками [5] сегрегационное поведение фосфора в зависимости от температуры в колесной стали хорошо моделируется тройной системой Fe–P–Mn, которую еще можно сравнительно легко рассчитать. Для сопоставления также рассчитана температурная зависимость сегрегации фосфора в обычной конструкцион-

ной стали, содержащей никель, т.е. в модельной тройной системе Fe–P–Ni.

Мы попытались дать количественную оценку сегрегационных явлений в тройной системе Fe–P–M, где M = Mn, Ni, в рамках термодинамического формализма равновесной сегрегации, когда учитывается взаимодействие между примесным элементом, в данном случае фосфором, и легирующим – марганцем или никелем [11, 12]. Использовались данные [11, 12] о сегрегационных параметрах рассматриваемых металлических систем, такие, как энергия сегрегации Гиббса $\Delta G_{P,M}$ и коэффициенты взаимодействия $\alpha_{P,M}$ (M = Mn, Ni). Последние характеризуют дополнительные изменения энергии Гиббса за счет взаимодействия атомов сегрегантов между собой на зернограничной поверхности [7, 12]. Данные, необходимые для расчета сегрегационных характеристик в тройных системах Fe–P–Mn, Fe–P–Ni, приведены в табл. 1.

Расчеты зависимостей $T(X_P)$, где T – температура, при которой на границах зерен сегрегируют атомы фосфора в количестве X_P (в долях монослоя), осуществлялись в соответствии с [11] по формулам

$$\frac{X_P}{1 - X_P} = X_{C_P} \exp \frac{\Delta G'_P}{RT}, \quad (4)$$

$$\frac{X_M}{1 - X_M} = X_{C_M} \exp \frac{\Delta G'_M}{RT}, \quad (5)$$

$$\Delta G'_P = \Delta G_P^0 + \alpha'_{P,M} X_M, \quad (6)$$

$$\Delta G'_M = \Delta G_M^0 + \alpha'_{P,M} X_P, \quad (7)$$

где ΔG_P^0 и ΔG_M^0 – значения стандартных изобарных потенциалов сегрегации фосфора и марганца или никеля в бинарных системах Fe–P, Fe–M; M = Ni, Mn; X_P , X_M – мольные доли фосфора, никеля и марганца в монослое на границах зерен, а X_{C_P} , $X_{C_{Ni}}$ и $X_{C_{Mn}}$ – их мольное содержание в объеме зерна, пересчитанное по известным массовым концентрациям для стали. Для фосфо-

Таблица 1. Данные для расчета температурной зависимости сегрегации P в тройной системе Fe–P–Mn, Fe–P–Ni

Легирующие и примесные элементы	ΔG^0 , кДж/моль	$\alpha_{P,M}$
P	44	–
Ni	11,51	26
Mn	7,12	67

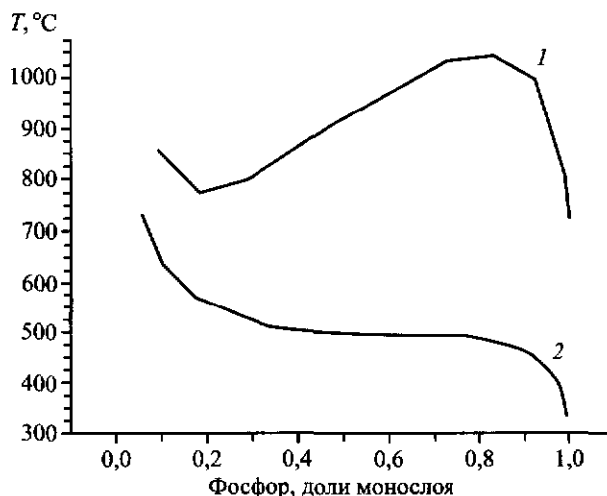


Рис. 3. Равновесная концентрация фосфора на границах зерен трехкомпонентной стали

ра в колесной стали массовая концентрация, взятая по верхнему пределу, составляет 0,035%, для никелевой стали 0,015%. Последнее значение для никелевой стали было выбрано из расчета, чтобы иметь возможность сопоставить полученные результаты с данными работы [11]. Объемное содержание никеля по той же причине было выбрано равным 1,2%, а содержание марганца равным предельному содержанию в колесной стали, т.е. 1,26%.

При выводе расчетных формул предполагалось [11], что P, Ni, Mn сегрегируют без конкуренции мест на границах зерен. Результаты расчетов для колесной и никелевой стали представлены на рис. 3. Зависимость 2, рассчитанная нами для тройной системы Fe–P–Ni, хорошо согласуется с теоретическими данными для тройной системы [11] и с данными эксперимента по этой системе. Следуя [11], мы должны сказать, что в интервале температур 450–550 °C на границах зерен должна наблюдаться сильная сегрегация фосфора. Это приводит к охрупчиванию границ зерен в тройной системе Fe–P–Ni [11]. Поэтому в [11] утверждается, что потеря прочностных свойств низколегированных сталей при их нагреве и отпуске в интервале температур 350–550 °C связана именно с сегрегацией фосфора.

S-образная форма кривой 1 на рис. 3, описывающей сегрегацию в тройной системе Fe–P–Mn, означает, что с понижением температуры сегрегация увеличивается почти скачкообразно. Такое поведение, согласно [11, 12], обусловлено высокими значениями α' -коэффициента взаимной связи между атомами Mn и P при их совместной сегрегации. Диапазон температур, в котором

происходит скачкообразное накопление на границах зерен фосфора, составляет, судя по кривой 1, 750–1050 °С. Такое же поведение кривых T следует ожидать и в случае тройных систем Fe–P–Cr ($\alpha' = 24000\text{--}26000$), Fe–P–V ($\alpha' = 34400\text{--}35200$), Fe–P–Mo ($\alpha' = 42200\text{--}44000$) и Fe–P–W ($\alpha' = 40800\text{--}43200$) [12]. Таким образом, в присутствии Mn, Cr, Mo, W, V фосфор должен сильно сегрегировать на границах зерен и, наоборот, сегрегация фосфора стимулирует сегрегацию на границы зерен этих элементов.

МЕХАНОАКТИВАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В СИСТЕМЕ КОЛЕСО–РЕЛЬС–ТОРМОЗНАЯ КОЛОДКА И ИХ ВЛИЯНИЕ НА ОБМЕННЫЕ ВЗАИМНО-ДИФфуЗИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ И СЕГРЕГАЦИЮ НА ГРАНИЦАХ ЗЕРЕН НА РАБОЧЕЙ ПОВЕРХНОСТИ КОЛЕСА

Поскольку система колесо–рельс–тормозная колодка является трибосистемой, очевидно, что процессы, протекающие в ней, все же являются неравновесными [13]. Поэтому следует иметь в виду, что большинство физико-химических процессов, протекающих в ней, механоактивированы, т. е. инициируются трением между поверхностями этой триады. В конечном итоге все сводится к взаимодействиям, заключающимся в образовании–разрыве адгезионных связей между шероховатостями контактирующих поверхностей трущихся тел при наличии или отсутствии между ними третьего тела, которое может играть роль смазки. Эти молекулярные взаимодействия можно рассматривать как трибохимические реакции потому, что образование–разрыв связей есть химическая реакция, а активация этого процесса осуществляется за счет трения скольжения или качения. Система рельс–колесо–тормозная колодка является открытой термодинамической системой, через которую осуществляется поток вещества и энергии. Поэтому вопросы об инициировании физико-химических процессов в такой системе следует решать методами неравновесной термодинамики.

В термодинамике необратимых процессов важную роль играет диссипативная функция $\frac{d_i S}{dt}$, описывающая производство энтропии в единицу времени за счет внутренних источников в системе

$$\frac{d_i S}{dt} = \sum_k J_k X_k > 0, \quad (8)$$

где X_k – обобщенная сила, J_k – вызванный ею обобщенный поток [14].

Для открытой системы с трением (трибосистема), в которой механоактивация возбуждает только одну химическую (трибохимическая) реакцию, диссипативная функция (8) запишется в виде

$$\frac{d_i S}{dt} = \frac{\bar{F}_f \bar{v}}{T} + \frac{1}{T} A \xi > 0, \quad (9)$$

где $\bar{F}_f$ – сила трения, $\bar{v}$ – скорость скольжения, T – абсолютная температура, A – химическое сродство, играющее роль обобщенной силы, ξ – химическая переменная или степень протекания реакции в системе, ξ – скорость химической реакции, выступающая в роли обобщенного потока. Величина $\frac{1}{T} A \xi$ – химическое слагаемое,

описывающее производство энтропии за счет протекания неравновесной химической реакции [14]. В стационарном состоянии, согласно теореме Пригожина, производство энтропии $\frac{d_i S}{dt}$ минимально [14].

Для нахождения ξ воспользуемся основными положениями теории активированного комплекса [15–17]. Скорость химической реакции есть скорость прохождения активированного комплекса через вершину потенциального барьера реакции. Отсюда следует основное выражение (10) теории активированного комплекса [15–17]

$$-\frac{dC}{dt} = \kappa v [A^*], \quad (10)$$

где C – концентрация одного из исходных веществ участников реакции, κ – трансмиссионный коэффициент (обычно близок к единице), A^* – символ активированного комплекса, $[A^*]$ – его концентрация. Частоту v прохождения активированного комплекса через энергетический барьер реакции можно определить простым соотношением

$$v = \frac{1}{\tau}, \quad \tau = \frac{d}{v}, \quad (11)$$

где τ – время прохождения активированного комплекса через энергетический барьер, d – перечень соприкасающихся микрошероховатостей, вдоль которого сохраняется состояние активированного комплекса при скольжении тела, v – величина скорости скольжения. Тогда скорость трибохимической реакции выразится формулой (12)

$$-\frac{dC}{dt} = [A^*] \frac{v}{d}. \quad (12)$$

Начиная с формулы (12), теории скоростей трибохимических реакций и скоростей термически активируемых реакций кардинально расходятся. В теории термоактивируемых реакций принимается, что активированный комплекс находится в равновесии с исходными веществами [15]. В случае трибохимических реакций этого предполагать нельзя. Продвижение активированного комплекса через потенциальный барьер навязано макроскопическим скольжением тела. Поскольку запас кинетической энергии трибосистемы огромен, любой потенциальный энергетический барьер взаимодействия шероховатостей, очевидно, будет преодолен. Маршрут механоактивированного процесса по поверхности потенциальной энергии взаимодействующих реагентов определяется только направлением скольжения тела. По этим причинам для механоактивированного процесса температурная зависимость в (12) отсутствует. Опыт подтверждает справедливость этого предположения [18]. Пользуясь выражением (12), легко оценить скорость ξ :

$$\xi = \frac{d\xi}{dt} = [A^*]V \frac{v}{d} = n \frac{v}{d}, \quad (13)$$

где $[A^*]V = n$ – число молей активированного комплекса, вступающего в химическую реакцию в объеме реакционного пространства, равном V . Выражая силу трения через коэффициент трения μ и нагрузку P на скользящее тело, а также учитывая (13), получаем из (9) соотношение (14) для оценки величины химического сродства при трении скольжения

$$\frac{d_i S}{dt} = \frac{1}{T} \mu P v + \frac{1}{T} A n \frac{v}{d}. \quad (14)$$

Аналогично для трения качения получим выражение

$$\frac{d_i S}{dt} = \frac{1}{T} \gamma \frac{P}{R} v + \frac{1}{T} A n \frac{v}{d}. \quad (15)$$

Здесь сила трения качения выражается через коэффициент трения качения γ , нагрузку P на скользящее тело и радиус колеса R .

Согласно теореме Пригожина [14], производство энтропии в стационарном состоянии минимально. Дифференцируя (14) и (15) по скорости скольжения v как независимой переменной системы и приравнявая результат к нулю и разрешая этот результат относительно A , из условия минимума для (14) и (15) получим окончательные решения для химического сродства несамо-

произвольной реакции, запускаемой трением скольжения (16) и качения (17) соответственно:

$$A = -\frac{\mu N_A P \sigma_0 d}{\eta \sigma} = -\frac{\mu N_A}{\eta} P \sigma_0 d, \quad (16)$$

$$A = -\frac{\gamma N_A P \sigma_0 d}{R \eta \sigma} = -\frac{\gamma N_A}{R \eta} P \sigma_0 d, \quad (17)$$

где P/σ – давление на номинальных поверхностях контакта трущихся тел, σ – номинальная площадь контакта трущихся тел, σ_0 – площадь пятна фактического контакта атома или молекулы, η – доля номинальной площади, которая вступает в фактический контакт, N_A – число Авогадро, μ – коэффициент трения скольжения, γ – коэффициент трения качения.

Проведена оценка величины A в паре трения скольжения колесо – тормозная колодка. Давление P принято равным 9 атм. $\approx 9 \cdot 10^5$ Па; $\sigma_0 = 5 \text{ \AA}^2 = 5 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2$, что примерно соответствует площади фактического контакта атома или молекулы; d принят равным $4 \cdot 10^{-5}$ м [19], что соответствует шлифованию. Считали, что пятна контакта составляли 0,01 номинальной площади, или $\eta \approx 0,01$ [20], что связано с эластичностью композиционной колодки. Коэффициент трения μ принят равным 0,25 [21]. Подстановка этих значений в формулу (16) дает для величины A значение $-2,7 \cdot 10^7$ Дж/моль.

Аналогично оценена величина A в паре трения качения колесо–рельс. Приняты следующие величины, необходимые для расчета: нагрузка на ось 216 кН, откуда давление $P = 7,71 \cdot 10^8$ Па, $\sigma_0 = 5 \text{ \AA}^2 = 5 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2$; $d = 4 \cdot 10^{-5}$ м [19], пятна контакта составляют 0,01 номинальной площади, или $\eta = 0,01$ [20], коэффициент трения качения γ равен $2 \cdot 10^{-4}$ м [21]. Подстановка этих значений в формулу (17) дает $-1,9 \cdot 10^7$ Дж/моль.

Сравним полученные оценочные значения с таковыми для типичных несамопроизвольных процессов.

Реакция	Сродство $A_{298 \text{ К}}$, кДж/моль
$\text{C} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2$	-62,4
$2\text{Cu} + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CuO} + \text{C}$	-140,2
$\text{Au} + \frac{3}{4}\text{CO}_2 \rightarrow \frac{1}{2}\text{Au}_2\text{O}_3 + \frac{3}{4}\text{C}$	-311,5
$\text{Fe}_3\text{O}_4 + 2\text{C} \rightarrow 2\text{CO}_2 + 3\text{Fe}$	-330,2
$2\text{MgO} + \text{C} \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{Mg}$	-744,9

Приведем еще примеры несамопроизвольных процессов – химических реакций разложения сложных веществ согласно справочным данным [10].

Реакция	Изменение стандартного изобарного потенциала ΔG^0 , кДж/моль
$\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow 3\text{Fe} + 2\text{O}_2$	1014,2
$\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow 2\text{Fe} + \frac{3}{2}\text{O}_2$	740,3
$\text{Co}_3\text{O}_4 \rightarrow 3\text{Co} + 2\text{O}_2$	761,5
$\text{Mn}_2\text{O}_3 \rightarrow 2\text{Mn} + \frac{3}{2}\text{O}_2$	879,9
$\text{MnO}_2 \rightarrow \text{Mn} + \text{O}_2$	466,7
$\text{Cr}_2\text{O}_3 \rightarrow 2\text{Cr} + \frac{3}{2}\text{O}_2$	1059,0
$\text{TiO}_2 \rightarrow \text{Ti} + \text{O}_2$	888,6
$\text{Ti}_2\text{O}_3 \rightarrow 2\text{Ti} + \frac{3}{2}\text{O}_2$	1431,0
$\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow 2\text{Al} + \frac{3}{2}\text{O}_2$	1582,0
$\text{SiO}_2 \rightarrow \text{Si} + \text{O}_2$	856,7

Отметим, что если в результате протекания химической реакции, инициированной трением, установились концентрации всех веществ, равные 1 моль/л, то величина ΔG^0 равна $-A$. Полезно также привести теплоты сублимации ряда металлов для стандартных условий [22, 23]:

Металл	Fe	Co	Ni	Cu	Ag	Au
Энтальпия сублимации, кДж/моль	406	348	339	339	285	369
Энтальпии образования катионов $M^{2+}(г)$, кДж/моль	2659	2863	2937	3055	3105	—

Эти стандартные теплоты сублимации и ионизации металлов ΔH^0 связаны с величиной химического сродства A следующим соотношением: $A = -(\Delta H^0 - T\Delta S^0)$. Величина энтропии процессов $\Delta S^0 > 0$, поэтому величина сродства по модулю меньше, чем величины ΔH^0 , приведенные выше.

Полученные оценки величины отрицательного химического сродства $-27\ 000$ кДж для трения скольжения и $-19\ 000$ кДж для трения качения очень большие по модулю и сопоставимы с ранее опубликованными оценками для граничного и смешанного трения при наличии смазки [13].

Очевидно, что в рассматриваемой трибосистеме могут быть запущены практически любые несамопроизвольные процессы вплоть до полного разложения любых химических соединений и образования трибоплазмы.

Отметим, что приведенные оценки величин отрицательного химического сродства несамопроизвольных процессов являются минимальными для системы рельс – колесо – тормозная колодка. При торможении и одновременном проскальзывании колеса по рельсу, а также при проскальзывании колеса без торможения величины химического сродства окажутся по модулю на порядок больше из-за высоких давлений в номинальных пятнах контакта и высоких коэффициентов трения скольжения (0,35–0,55) [21]. Оценочные величины A являются интегральными в том смысле, что им соответствует большое число последовательных и параллельных несамопроизвольных процессов, инициируемых трением [14]. Среди них важное место займут процессы усталостного изнашивания, обусловленные последовательной сменой диссипативных дислокационных структур [24]. Однако для нашего рассмотрения наиболее важно то обстоятельство, что механоактивация столь велика, что она способна ускорить процесс зернограничной сегрегации примесных элементов в стали рельса и колеса, особенно в последнем, так как оно работает в более напряженных условиях. Механоактивации, очевидно, также достаточно и для того, чтобы инициировать диффузию атомов любых элементов, находящихся в тормозной колодке за счет образования трибоплазмы, в зернограничные поверхности поликристаллического материала через фрикционную поверхность взаимодействия скользящих тел. При этом стоит отметить, что диффузия элементов по зернограничным поверхностям идет гораздо быстрее, чем через толщу кристаллических зерен [25]. Таким образом, в рассматриваемой системе рельс – колесо – тормозная колодка при ее эксплуатации будет наблюдаться не равновесная сегрегация примесных элементов на зернограничные поверхности, как это характерно для других технических устройств [7, 26], а динамический процесс, активированный трением и, по всей вероятности, конкуренция за зернограничную поверхность материала элементов, сегрегирующих из толщи зерен, и элементов, попадающих на эту поверхность за счет фрикционного взаимодействия в парах рельс – колесо и колесо – тормозная колодка. Особо нежелательное поступление примесных атомов, очевидно, следует ожидать от тормозной колодки, что подтверждают наши экспериментальные данные, приведенные выше.

ОБСУЖДЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ СНИЖЕНИЯ ОТРИЦАТЕЛЬНОГО ВЛИЯНИЯ СЕГРЕГАЦИОННОГО ФАКТОРА НА ДЕФЕКТООБРАЗОВАНИЕ НА РАБОЧЕЙ ПОВЕРХНОСТИ КОЛЕСА

Когда имеют дело с конструкционными сталями, работающими в статических условиях, металлурги улучшают их свойства уже на стадии изготовления стали, закладывая из определенных соображений (в том числе и обсужденных выше) те или иные легирующие элементы в состав стали и подбирая технологию обработки стали. Для сталей, работающих в динамических режимах, этот путь решения вопроса помогает лишь частично. Приведенные выше экспериментальные и теоретические результаты позволяют рассмотреть возможность улучшения свойств колесной стали, используя обменно-диффузионные процессы, протекающие в трибосистеме в процессе эксплуатации и обнаруженные нами экспериментально. Оценим вначале возможный предел сегрегации.

Проведем простейшую оценку зернограничной поверхности исходя из того, что зерно базового поликристаллического материала α – Fe представляет собой кубик, такие кубики полностью заполняют собой мольный объем материала, размер зерен составляет 1–2 мкм ($1-2 \cdot 10^{-4}$ см) [27]. Отсюда зернограничная поверхность S примерно равна $(2-1) 10^5$ см²/моль, или 20–10 м²/моль для одного моля материала. Наиболее опасными примесями в сталях, нарушающими их прочность по границам зерен, как уже отмечалось, являются сера (содержание до 0,055–0,06%) и фосфор (содержание до 0,06%) [9, 27]. Числа примесных атомов серы N_S и фосфора N_P на моль материала тогда будут $N_S = (5,8-6,0) \cdot 10^{20}$, $N_P = 6,6 \cdot 10^{20}$. Если считать, что сегреганты адсорбируются монослоем, тогда, исходя из ван-дер-ваальсовских радиусов их атомов, максимальная величина площади $S_{\max}$, которую могли бы занять атомы серы, равна 58–60 м²/моль, а атомы фосфора 73 м²/моль. Эта оценка несколько занижена, так как не учтена площадь просветов между соприкасающимися атомами на поверхности монослоя.

В предположении, что на поверхности зерен образуется монослой из примесных атомов с ковалентным взаимодействием между ними, для оценки следует взять величины ковалентных радиусов [28]. Тогда $S_{\max}$, которую могли бы занять примесные атомы (без учета площади просветов), для серы будет равна 19–20 м²/моль, для фосфора 18 м²/моль. Сопоставляя величину зер-

нограничной поверхности S , равную 20–10 м²/моль, с полученными оценками величины $S_{\max}$, видим, что последняя для двухмерной фазы примесей почти на порядок больше, а для конденсированного монослоя практически совпадает. Отсюда видно, что даже если на границу между зернами выйдет 0,1 всех рассмотренных выше примесных атомов, поверхность зерен будет почти полностью занята слоем примеси.

Чем выше доля атомов вредных примесей на границах зерен, тем больше их отрицательное влияние на механические свойства металла. Поэтому в общем плане можно рекомендовать добиваться увеличения общей площади границ раздела зерен в материале хотя бы на два порядка. Но это потребует уменьшения размеров зерен на столько же порядков, что технологически очень трудно и, по-видимому, достижимо только методами порошковой металлургии, а это в большинстве случаев экономически нецелесообразно. Учитывая изложенное выше, можно предложить по крайней мере следующие более простые способы предотвращения последствий зернограничной сегрегации.

1. Способ увеличения активной поверхности поглощения сегрегантов. Путем специального механического и теплового воздействия на материал можно в принципе создать в его объеме большое количество латентных микротрещин [29, 30], в том числе и тех, что пронизывают границы раздела зерен. Как известно, именно в вершинах трещин сосредоточивается самая большая избыточная поверхностная энергия [18, 29], к тому же увеличивается и внутренняя поверхность раздела. Эти трещины, в основном за счет своих вершин, должны поглощать атомы сегрегантов, так как сегрегация должна уменьшать избыточную поверхностную энергию материала, что соответствует направлению протекания самопроизвольного процесса. На первый взгляд, большое количество микротрещин в материале может способствовать его разрушению. Однако это не совсем так. При большом количестве микротрещин подводимая извне механическая энергия при эксплуатации изделия из данного материала распределится в малых дозах по большому числу латентных трещин. Если же латентных трещин сравнительно мало, то каждая из них будет получать больше энергии при тех же условиях эксплуатации. Тогда одна из таких трещин или несколько быстрее достигнут критического состояния, они начнут расти, и материал скорее разрушится.

2. Способ химического блокирования вредных примесей внутри зерен. Некоторые металлы, на-

пример хром и особенно титан как элемент, снижающий охрупчивание [7], способны образовывать металлоподобные соединения, такие, как TiS , CrS , TiP , Ti_3P , CrP , Cr_3P [31]. Говоря точнее, это фазы переменного состава с электронной проводимостью, близкой к металлической, способные растворяться в расплавленных металлах. Правда, при медленном охлаждении расплава происходит расслоение этих фаз. Однако при малом содержании титана и хрома в сплаве можно ожидать, что подобные соединения будут растворимы и в твердом металле. Таким образом, можно рассчитывать, что присутствие титана и хрома в стали будет блокировать выход серы и фосфора на границы зерен.

3. Использование обменно-диффузионных процессов в трибосистеме колесо – тормозная колодка для усиления связи на границах зерен рабочей поверхности колеса. Мы предполагаем, что, варьируя состав тормозной колодки так, чтобы она могла являться поставщиком на зернограничные поверхности колеса таких элементов, которые способствуют не нарушению прочности, а упрочнению материала [7], можно предотвратить катастрофическое разрушение системы приповерхностных слоев материала и увеличить время эксплуатации системы рельс – колесо – тормозная колодка.

Одним из наиболее эффективных элементов, снижающих охрупчивание стали, согласно данным работы [7], является бор. Полезны также и некоторые другие элементы, такие, как титан, молибден, ванадий, цирконий. Поэтому мы предлагаем добавлять в исходный композиционный материал тормозной колодки ТИР-300 в количестве от 5 до 10 % от общей массы композиции следующие неорганические соединения: ZrB_2 – борид циркония, TiO_2 – оксид титана, MoO_3 – оксид молибдена, V_2O_5 – оксид ванадия.

Следует отметить, что, согласно данным работ [32, 33], коэффициенты диффузии при 700 К для серы и фосфора из зерен α -железа на их поверхность составляют $4,6 \cdot 10^{-12}$ и $9,4 \cdot 10^{-17}$ cm^2/s соответственно, а для бора коэффициент диффузии по зернограничной поверхности $2,3 \cdot 10^{-7}$ cm^2/s . Как видно, последний на 5–10 порядков больше. Как было показано при оценке энергетики несамопроизвольных процессов, возбуждаемых трением, ее вполне достаточно не только для разрушения химических соединений, но и для образования трибоплазмы, которая может быть “вброшена” в поверхностные слои колеса тормозной колодкой. Учитывая большую скорость диффузии бора, мы полагаем, что этот элемент будет быстрее про-

никать по зернограничным поверхностям материала в поверхностные слои колеса, чем сегрегирующие вредные примеси – сера и фосфор – из толщ зерен. Бор будет занимать вакантные места, которые могли бы занять фосфор и сера, не ухудшая при этом свойства материала. Металлические элементы предлагаемых соединений, проникая из колодки по зернограничным поверхностям материала колеса, будут или образовывать металлоподобные соединения с серой и фосфором, имеющимися на зернограничных поверхностях, или, сосредоточиваясь на них, упрочнять поликристаллический материал. Однако следует иметь в виду, что на первых порах добавки в композицию тормозной колодки должны быть малыми и не должны изменять ее основных свойств, таких, как износостойкость, вязкость и т. п. После введения добавок тормозную колодку необходимо балансировать по составу вновь, чтобы эксплуатационные характеристики остались прежними.

Авторы выражают благодарность РФФИ за поддержку проекта № 07-08-00525.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хондрос Е.Д., Сих М.П. Микрохимия поверхностей раздела. Физическое материаловедение. Т. 1. / Под ред. Р.У. Кана, П. Хаазена. М.: Металлургия, 1987. 369 с.
2. Чувильдеев В.И. Неравновесные границы зерен в металлах, теория и приложения. М.: Физматлит, 2004. 304 с.
3. Страумал Б.Б. Фазовые переходы на границах зерен. М.: Наука, 2003. 327 с.
4. Мак-Лин Д. Границы зерен в металлах. М.: Металлургиздат, 1960. 325 с.
5. Колесников В.И., Козаков А.Т., Сидашов А.В., Кравченко В.Н., Сычев А.П. Роль диффузионных и сегрегационных процессов в контактно-усталостном разрушении рабочей поверхности железнодорожного колеса // Трение и смазка в машинах и механизмах. 2006. № 8. С. 22–32.
6. Колесников В.И., Козаков А.Т., Сидашов А.В., Кравченко В.Н., Сычев А.П. Диффузионные процессы в металлополимерной трибосистеме // Трение и износ. 2006. Т. 27. № 4. С. 361–365.
7. Анализ поверхности методами оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии / Под ред. Д. Бриггса и М.П. Сиха. М.: Мир, 1987. 598 с.
8. Угай Я.А. Неорганическая химия. М.: Высшая школа, 1989. 463 с.
9. Марочник сталей и сплавов / В.Г. Сорокин, А.В. Волосникова, С.А. Виткин и др. / Под общ. ред. В.Г. Сорокина. М.: Машиностроение, 1989. 640 с.

10. Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник. Л.: Химия, 1978. 392 с.
11. Seach M.P. Grain boundary segregation and the $T-t$ dependence of temper brittleness // *Acta Metallurgica*. 1977. V. 25. P. 345–357.
12. Guttman M. The link between equilibrium segregation and precipitation in ternary solutions exhibiting temper embrittlement // *Metal Science*. 1976. V. 10. P. 337–341.
13. Булгаревич С.Б. Термодинамические характеристики несамопроизвольных химических реакций, инициируемых трением / Контактное взаимодействие и сухое трение. Сб. тр. III Междунар. семинара, Москва, 2005 г. М.: МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2005. 90 с.
14. Пригожин И. Введение в термодинамику необратимых процессов. М.: Иностранная литература, 1960. 127 с.
15. Шахпаронов М.И. Механизмы быстрых процессов в жидкостях. М.: Высшая школа, 1980. 352 с.
16. Даниэльс Ф., Олберти Р. Физическая химия. М.: Мир, 1978. 645 с.
17. Панченков Г.М., Лебедев В.П. Химическая кинетика и катализ. М.: Химия, 1974. 592 с.
18. Хайнике Г. Трибохимия. М.: Мир, 1987. 582 с.
19. Гжиров Р.И. Краткий справочник конструктора. Л.: Машиностроение, 1983. С. 122–148.
20. Трение, изнашивание и смазка: Справочник / Под ред. И.В. Крагельского и В.В. Алисина. М.: Машиностроение, 1978. Т. 1. С. 296–306.
21. Тормозные устройства: Справочник / Под ред. Александрова М.П. М.: Машиностроение, 1985. 312 с.
22. Некрасов Б.В. Основы общей химии. Т. 3. М.: Химия, 1970. 416 с.
23. Полинг Л. Общая химия. М.: Мир, 1974. 847 с.
24. Громаковский Д.Г., Ибатуллин И.Д., Дынников А.В., Лаврентьева С.В. Проблемы кинетики изнашивания // Сб. докл. междунар. конгресса “Механика и трибология транспортных систем–2003”, сентябрь 2003 г. Т. 1. Ростов н/Д: Рост. гос. ун-т путей сообщения, 2003. С. 252–257.
25. Аракелян В.С., Спицын В.И. Влияние размера зерна на диффузию в поликристаллах // Докл. АН СССР. 1981. Т. 257. № 3. С. 597–601.
26. Ермакова Т.В. Роль зернограницных сегрегаций в формировании свойств, усталостной прочности и коррозионной стойкости конструкционных сталей в ходе длительной эксплуатации при низких температурах: Дис...канд. техн. наук / Санкт-Петербургский гос. ун-т. низкотемпературных и пищевых технологий. СПб, 2004. 156 с.
27. Большая Советская Энциклопедия. 1970–1977. Электронная версия.
28. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М.: Мир, 1976. 541 с.
29. Екобори Т. Физика и механика разрушения и прочности твердых тел. М.: Металлургия, 1971. 264 с.
30. Финкель В.М. Портрет трещины. М.: Металлургия, 1981. 160 с.
31. Турова Н.Я. Справочные таблицы по неорганической химии. Л.: Химия, 1977. 115 с.
32. Гладышев А.М., Евстратов В.Д. Диффузия в сталях и многокомпонентных сплавах на основе железа. Обнинск: ФЭИ, 1983. 27 с.
33. Ларионов Л.Н. Диффузия в металлах и сплавах. Киев, 1987. 548 с.

EXPERIMENTAL AND THEORETICAL INVESTIGATION OF SEGREGATION EFFECTS ON COUPLED AND GRAIN BOUNDARY SURFACES OF MATERIALS OF TRIBOLOGICAL SYSTEM WHEEL–RAIL–BRAKE SHOE

Academician of RAS V.I. Kolesnikov, S.B. Bulgarevich, A.T. Kozakov,
A.V. Sidashov, M.V. Boyko

One of the reasons of breakdown from exploitation of wheels and rails is the lowering of durability of polycrystalline materials, which is caused by accumulation of dopant and foreign atoms on boundary surfaces, and that is called segregation. Both by X-ray photoelectron and Auger electronic spectroscopy methods and theoretically the dopant and foreign atoms concentrating on the grain boundaries were investigated. The equilibrium limit of their concentrating is described. By irreversible thermodynamics methods the thermodynamic characteristics of no spontaneous processes which are initiated by friction were estimated. The quantity of energy of mechanical activation is quite enough for acceleration of segregation of the dopant and foreign atoms and for diffusion interchange with elements of composition of friction bodies materials. The possibilities of the lowering of segregation factor negative influence on the working wheel surface defect formation are discussed.

REFERENCES

1. Khondros E.D., Sikh M.P. 1987. *Fizicheskoe materialovedenie. Tom 1: Mikrokhimiya poverkhnostey razdela.* [Physical material. Vol. 1: Micro Chemicals interfaces]. (Ed. R.U. Kana, P. Khaazena). Moscow, "Metallurgiya" Publ.: 369 p. (In Russian).
2. Chuvil'deev V.I. 2004. *Neravnovesnye granitsy zeren v metallakh, teoriya i prilozheniya.* [The non-equilibrium grain boundaries in metals, theory and applications]. Moscow, "Fizmatlit" Publ.: 304 p. (In Russian).
3. Straumal B.B. 2003. *Fazovye perekhody na granitsakh zeren.* [The phase transitions at grain boundaries]. Moscow, "Nauka": 327 p. (In Russian).
4. Mak-Lin D. 1960. *Granitsy zeren v metallakh.* [The grain boundaries in metals]. Moscow, "Metallurgizdat" Publ.: 325 p. (In Russian).
5. Kolesnikov V.I., Kozakov A.T., Sidashov A.V., Kravchenko V.N., Sychev A.P. 2006. [The role of diffusion and segregation processes in the contact-fatigue failure of the working surface of the train wheels]. *Trenie i smazka v mashinakh i mekhanizmkh.* (Friction and Lubrication in Machines and Mechanisms). (8): 22–32. (In Russian).
6. Kolesnikov V.I., Kozakov A.T., Sidashov A.V., Kravchenko V.N., Sychev A.P. 2006. [Diffusion processes in metal tribosystem]. *Trenie i iznos. (Journal of Friction and Wear).* 27(4): 361–365. (In Russian).
7. Briggs D., Sikh M.P. (eds.) 1987. *Analiz poverkhnosti metodami ozhe- i rentgenovskoy fotoelektronnoy spektroskopii.* [Surface analysis is carried out by Auger- and X-ray photoelectron spectroscopy]. Moscow, "Mir" Publ.: 598 p. (In Russian).
8. Ugay Ya.A. 1989. *Neorganicheskaya khimiya.* [Inorganic chemistry]. Moscow, "Vysshaya shkola": 463 p. (In Russian).
9. Sorokin V.G., Volosnikova A.V., Vitkin S.A. et al. 1989. *Marochnik staley i splavov.* [Database of steels and alloys]. (Ed. V.G. Sorokin). Moscow, "Mashinostroenie" Publ.: 640 p. (In Russian).
10. Rabinovich V.A., Khavin Z.Ya. 1978. *Kratkiy khimicheskii spravochnik.* [A brief chemical handbook]. Leningrad, "Khimiya": 392 p. (In Russian).
11. Seach M.P. 1977. Grain Boundary Segregation and the T-t Dependence of Temper Brittleness. *Acta Metallurgica.* 25: 345–357.
12. Guttman M. 1976. The Link Between Equilibrium Segregation and Precipitation in Ternary nSolutions Exhibiting Temper Embrittlement. *Metal Science.* 10: 337–341.
13. Bulgarevich S.B. 2005. [Thermodynamic characteristics nonspontaneous chemical reactions induced by friction]. In: *Kontaktnoe vzaimodeystvie i sukhoe trenie. Sbornik trudov III Mezhdunarodnogo seminara (Moskva, 2005).* [Contact interaction and dry friction. Proceedings of the III International Seminar (Moscow, 2005)]. Moscow, Bauman Moscow State Technical University: 90 p. (In Russian).
14. Prigozhin I. 1960. *Vvedenie v termodinamiku neobratimyykh protsessov.* [Introduction to the thermodynamics of irreversible processes]. Moscow, "Inostrannaya literatura" Publ. ["Foreign Literature"]: 127 p. (In Russian).
15. Shakhparonov M.I. 1980. *Mekhanizmy bystrykh protsessov v zhidkostyakh.* [Mechanisms of fast processes in liquids]. Moscow, "Vysshaya shkola": 352 p. (In Russian).
16. Daniel's F., Olberti R. 1978. *Fizicheskaya khimiya.* [Physical chemistry]. Moscow, "Mir" Publ.: 645 p. (In Russian).
17. Panchenkov G.M., Lebedev V.P. 1974. *Khimicheskaya kinetika i kataliz.* [Chemical kinetics and catalysis]. Moscow, "Khimiya": 592 p. (In Russian).
18. Khaynike G. 1987. *Tribokhimiya.* [Tribochemistry]. Moscow, "Mir" Publ.: 582 p. (In Russian).
19. Gzhirov R.I. 1983. *Kratkiy spravochnik konstruktora.* [Quick Reference Guides for a constructor]. Leningrad, "Mashinostroenie" Publ.: 122–148. (In Russian).
20. Kragel'skogo I.V., Alisina V.V. (eds.). 1978. *Trenie, iznashivanie i smazka: Spravochnik.* [Friction, wear and lubrication: Handbook]. Vol. 1. Moscow, "Mashinostroenie" Publ.: 296–306. (In Russian).

21. Aleksandrova M.P. (ed.). 1985. *Tормозnye ustroystva: Spravochnik*. [Braking devices: Handbook]. Moscow, "Mashinostroenie" Publ.: 312 p. (In Russian).
22. Nekrasov B.V. 1970. *Osnovy obshchey khimii*. [Fundamentals of general chemistry]. Vol. 3. Moscow, "Khimiya": 416 p. (In Russian).
23. Poling L. 1974. *Obshchaya khimiya*. [General chemistry]. Moscow, "Mir" Publ.: 847 p. (In Russian).
24. Gromakovskiy D.G., Ibatullin I.D., Dynnikov A.V., Lavrent'eva S.V. 2003. Problemy kinetiki iznashivaniya. [Problems kinetic's wear]. In: *Sbornik докладов Mezhdunarodnogo kongressa "Mekhanika i tribologiya transportnykh sistem – 2003" (Rostov-na-Donu, sentyabr' 2003)*. [Proceedings of the International Congress "The mechanics and tribology transport systems – 2003" (Rostov-on-Don, September 2003)]. Vol. 1. Rostov-on-Don, Rostov State Transport University: 252–257. (In Russian).
25. Arakelyan V.S., Spitsyn V.I. 1981. Effect of grain size on diffusion in polycrystalline. *Doklady AN SSSR*. [Reports of the Academy of Sciences of USSR]. 257(3): 597–601.
26. Ermakova T.V. 2004. *Rol' zernogranichnykh segregatsiy v formirovanii svoystv, ustalostnoy prochnosti I korrozionnoy stoykosti konstruktsionnykh staley v khode dlitel'noy ekspluatatsii pri nizkikh temperaturakh: Dis. ... kand. tekhn. nauk*. [The role of grain boundary segregation in shaping the properties of fatigue strength and corrosion resistance of structural steels during continuous operation at low temperatures: PhD Thesis]. St. Petersburg: 156 p. (In Russian).
27. Bol'shaya sovetskaya entsiklopediya. [Great Soviet Encyclopedia]. 1970–1977. URL: <http://bse.sci-lib.com/>
28. Gordon A., Ford R. 1976. *Sputnik khimika*. [Satellite of chemist]. Moscow, "Mir" Publ.: 541 p. (In Russian).
29. Ekobori T. 1971. *Fizika i mekhanika razrusheniya i prochnosti tverdykh tel*. [Physics and mechanics of destruction and strength of solids]. Moscow, "Metallurgiya" Publ.: 264 p. (In Russian).
30. Finkel' V.M. 1981. *Portret treshchiny*. [Portrait of a fracture]. Moscow, "Metallurgiya" Publ.: 160 p. (In Russian).
31. Turova N.Ya. 1977. *Spravochnye tablitsy po neorganicheskoy khimii*. [Reference tables in inorganic chemistry]. Leningrad, "Khimiya": 115 p. (In Russian).
32. Gladyshev A.M., Evstraktov V.D. 1983. *Diffuziya v stalyakh i mnogokomponentnykh splavakh na osnove zheleza*. [Diffusion in steels and multicomponent alloys based on iron]. Obninsk: 27 p. (In Russian).
33. Larikov L.N. 1987. *Diffuziya v metallakh i splavakh*. [Diffusion in metals and alloys]. Kiev: 548 p. (In Russian).