

ЗМАЩУВАЛЬНА ДІЯ ТА МАСТИЛЬНІ МАТЕРІАЛИ

УДК 621.891, 620.194

¹О. О. Міщук, канд. фіз.-мат. наук, старш. наук. співроб.,

²В. І. Дзюба, провід. інж.,

²Л. І. Коваль канд. хім. наук, наук. співроб.,

¹О. В. Телемко, наук. співроб.,

²В. І. Пехньо, зав. відділу, д-р хім. наук, проф., член-кор. НАНУ

МЕХАНОХІМІЧНІ ПЕРЕТВОРЕННЯ СТАЛЕВИХ ПОВЕРХОНЬ ТЕРТЯ ПІД ВПЛИВОМ ВІЛЬНИХ ВІД СІРКИ ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНИХ КОМПЛЕКСІВ МОЛІБДЕНУ

¹УкрНДІНП «МАСМА», Київ

²Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАНУ, Київ

Досліджено механізми виникнення стійких до зношування структур поверхонь тертя сталі мартенситного класу під впливом поверхнево-активних координаційних гідроксамато сполук діоксо молібдену.

Вступ. Відомо, що компонентний склад та технологія виготовлення мастильного матеріалу обумовлюють зміну його ефективності за різноманітних умов експлуатації [1]. Змащувальна дія тісно пов'язана з властивостями перетворюваних поверхневих шарів металу [2]. Характерна структура поверхонь тертя виникає внаслідок тривалих градієнтних деформацій металу в контактній зоні. Щільність поверхневих прошарків та їх хімічний стан суттєво змінюються в напрямку від поверхні до об'єму металу, що обумовлює умови формування зносостійких поверхневих структур [3]. Поверхнево-активні речовини мастильного середовища сприяють оптимізації процесів окиснення сталевих поверхонь тертя, локально впливаючи на їх відновлення вуглецем [4]. Механізми подібного впливу доволі складні та й на сьогодні недостатньо вивчені.

Постановка проблеми. Новий особливий клас поверхнево-активних додатків до мастильного матеріалу створюють олеофільні координаційні сполуки перехідних металів [5]. Однак, сполуки із різного роду фосфор- та сірковмісними органічними лігандами з високими трибологічними характеристиками підпадають під кла-

сифікацію небезпечних для довкілля речовин. Особливо важко відмовитися від практичного використання сірковмісних додатків, що сприяють під час тертя зносостійким поверхневим структурам.

Нещодавно синтезовані вільні від сірки оливорозчинні гідроксамато комплекси діоксо молібдену (молібденілу), які вже ретельно вивчені методами сучасних інструментальних досліджень [6], мають доволі високу трибологічну ефективність [7]. Ці речовини, до того ж, значно краще відповідають нормам екологічної безпеки мастильного матеріалу порівняно з широкоживаними відомими додатками, зокрема, такими як діалкіл(аріл)дитіофосфати (карбамати) перехідних металів або їх дихалькогеніди [8].

Залишаються невивченими механізми впливу вказаних сполук діоксо молібдену на властивості поверхонь тертя. Повідомлялося про їх вплив на утворення на сталевій поверхні тертя нанорозмірних (товщиною до декількох десятків нанометрів) поверхневих прошарків, що вміщували молібден [7]. В іншому випадку, для оливо розчинних комплексів міді за відсутності сірки в тертьових зонах також спостерігали поверхневий прошарок товщиною до 70 нм з домішкою міді [9]. Природа виникнення поверхневих прошарків, куди входить центральний атом поверхнево-активного комплексу, потребує ще детальнішого дослідження.

Авторами [10] на прикладі низки різноманітних додатків до олив було зроблено висновок про локалізацію атомів Mo (випадок додатку «Фриктол»), Zn («Фосан»), Cu (нафтенати міді) на поверхні тертя в межах прошарку, адгезійно утворюваного нанодисперсними продуктами деструкції металу та мастильного матеріалу. Окрім вказаних катіонів цей поверхневий прошарок вміщує й інші елементи матеріалів контактної зони. Між адгезійним прошарком та базовим металом розташовується доволі товстий (50–1000 нм) поверхневий шар дифузійного походження (вторинні структури [3]), що вміщує такі елементи як залізо, вуглець, кисень, сірка.

Сірка є принципово важливим елементом, атоми якого сильно впливають на дифузію інших елементів у поверхневих шарах сталі, а також на всі трибологічні характеристики мастильного матеріалу та пари тертя. Вже на початку застосування такого методу аналізу поверхні, як Оже-спектроскопія, дифузію сірки в метал під час тертя відзначають для випадку дитіофосфатів цинку [11]. Піз-

ніше, в детальніших дослідженнях на поверхні тертя сталі між адсорбційним шаром та дифузійним (сульфіди, оксиди, карбіди заліза) виявляють наявність змішаного прошарку (mixing layer), що вміщує, зокрема, фосфати цинку [12]. В сучасних дослідженнях за умов лінійного контакту (пара Тімкена) та високих навантажень зареєстровано поверхневі прошарки товщиною до 50 нм з вмістом Zn до 15 ат. % в максимумі його розподілу[13].

Поряд з широким застосуванням у виробництві мастильних матеріалів дитіофосфатів цинку пошук вівся в напрямку заміни катіону Zn на катіони інших металів: Ca, Ba, Cu, Mo [14–15], Sb [13], рідкоземельних елементів [16], а також заміни дитіофосфатів на дитіокарбамати [17]. Серед інших молібден-вмісні добавки посідали провідні позиції. Дослідження поверхонь тертя методами електронної спектроскопії виявили такі тенденції: покращання антифрикційних характеристик олиव відбувалося водночас із зменшенням товщини дифузійного шару, але найкращі трибологічні властивості мала поверхнева структура з максимально великим адгезійним прошарком (випадок молібден вмісних додатків) [10; 17]; величина критичного ОК-навантаження в методі Тімкена зростала пропорційно товщині поверхневого прошарку, який водночас з сіркою, вуглецем та киснем вміщував Zn [13].

Отже, за результатами аналізу більшості розглянутих робіт виникає бачення тієї обставини, що молекули додатків обумовлюють властивості адгезійного (змішаного) поверхневого прошарку, який далі впливає на характеристики дифузійного шару, а катіон центрального атому додатку (в більшості випадків Zn) не проникає з адгезійного прошарку в дифузійний поверхневий шар металу.

Ретельне дослідження сталевих поверхонь тертя методами фотоелектронної та Оже-спектроскопії на товщину поверхневого шару близько 50 нм паралельно з визначенням мікротвердості досліджуваних ділянок для випадку діалкідитіофосфату лантану сприяло новим висновкам про існування поверхневого шару, в якому мала місце «трибодифузія» атомів лантану (14 ат. % крізь весь досліджений шар) [16]. Відзначимо, що аналізуючи хімічні зсуви спектральних ліній та визначаючи типи поверхневих сполук, автори [16] не врахували наявність у поверхневих прошарках також значної кількості вуглецю, яка згідно з наведеними профілями

не менша за концентрацію лантану. Подібна кількість вуглецю свідчить про зв'язок структури досліджених ділянок поверхні тертя з ефектами розкладу фази мартенситу поверхневих зерен сталі в контактній зоні тертя, важливість яких виявлена авторами [18].

Мета та завдання роботи. Метою роботи було дослідження механізмів впливу гідроксамато комплексів діоксомолібдену на утворення структури поверхонь тертя сталі мартенситного класу.

Об'єкти та методи досліджень. З використанням стандартної чотирикулькової кінематичної схеми пари тертя на пристрої Falex FB FW Test Machine дослідили тертя та зношування сталі ШХ15 (ГОСТ 21022-75). Елементами пари тертя були загартовані на мартенсит кулі діаметром 12,7 мм, твердістю HRC 62-64, 16 класу точності. З метою виявлення впливу на тертьові процеси ефектів низькотемпературного відпуску сталі [18] камеру з зібраною чотирикульковою парою тертя, заповнену мастильним матеріалом, попередньо термостатували за різних температур (ASTM D 4172-03). Вимірювали силу тертя, температуру пари тертя та діаметри слідів зношування куль. Поверхні слідів зношування досліджували з використанням Оже-мікрозонду методами растрової електронної мікроскопії, електронної Оже-спектроскопії та ступінчастого розпошення поверхневих шарів йонами аргону.

В якості мастильного матеріалу досліджували розчини координаційної сполуки *bis*(*N*-метилдеканогідроксамато)-діоксо молібдену $\text{MoO}_2(\text{DHA})_2$ (рис. 1) в етиллаураті [6], синтезованому також у лабораторних умовах.

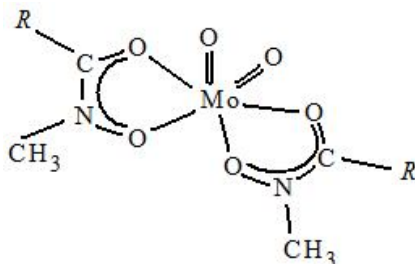


Рис. 1. Схема *bis*-гідроксамато комплексу діоксо молібдену (молібденілу) [6]. Радикал *R*: $-\text{CH}_2(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$

Етиллаурат достатньою мірою розчинює вказаний комплекс діоксо молібдену та унікально моделює якості мастильних олів з високим індексом в'язкості. Важливо, що як розчинник, так й поверхнево-активна речовина (табл. 1) є індивідуальними хімічними сполуками, що не містять сірки.

Таблиця 1

Елементний склад гідроксамато комплексу діоксо молібдену (рис. 1), оцінюваний методом Оже-спектроскопії

Кількість атомів вуглецю в комплексі	Концентрація елементів, ат. %			
	Mo	O	C	N
18	3,7	22,2	66,7	7,4
4 (без радикалів R)	7,7	46,1	30,8	15,4
5	7,1	42,9	35,7	14,3

Результати досліджень та їх обговорення. Дослідження процесів тертя провели за температур термостабілізації камери з парою тертя на межі та трохи вище температури початку інтенсифікації процесів розкладу мартенситної структури сталі [18]. Трибологічні характеристики наведено в табл. 2.

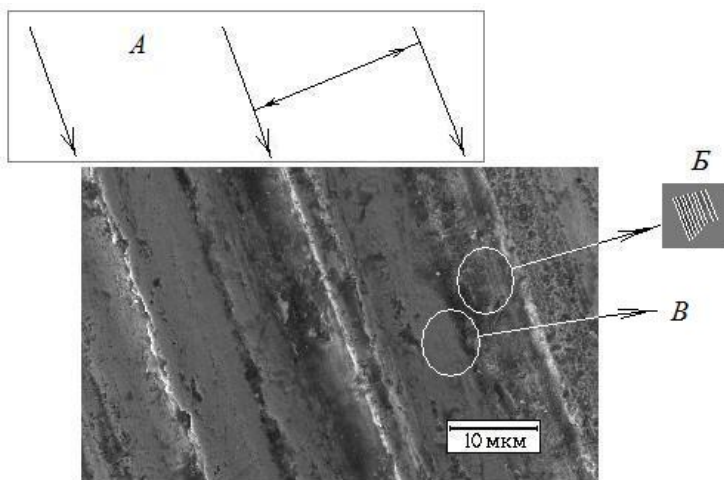
Таблиця 2

Вплив гідроксамато комплексу діоксо молібдену на діаметр сліду зношування D , коефіцієнт тертя f та мікроструктуру поверхонь тертя за температур початку розкладу мартенситу

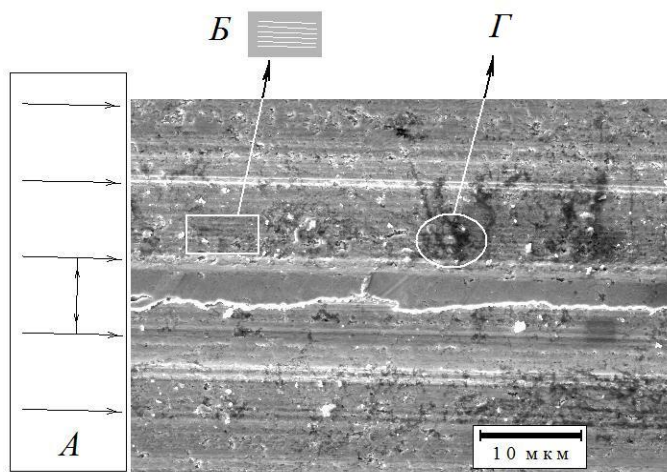
Триботехнічні характеристики* та «диференційовка» смуг ковзання	Етиллаурат		Етиллаурат + 0,03 моль/л $\text{MoO}_2(\text{DNA})_2$	
	75 °C	110 °C	75 °C	110 °C
D , мм	0,51	0,52	0,53	0,45
f	0,056	0,041	0,053	0,038
A , мкм	18,6	8,15	20,8	7,70
B , мкм	1,16	0,28	0,42	0,49
B , мкм	0,68	–	0,21	0,047

* Умови тертя: навантаження 390 Н, частота обертів 1200 хв⁻¹.

Електронно-мікроскопічний аналіз поверхонь тертя (рис. 2) виявляє наявність квазіперіодичних смуг ковзання різного масштабного рівня, періоди розташування яких («диференційовка») істотно змінюються. Досліджувані комплекси молібдену найменше впливають на утворення смуг A з найбільшим періодом (табл. 2). Водночас, внаслідок підвищення температури пари тертя всього на 35 °C смуги цього типу звужуються в 2,3–2,7 рази (табл. 2).



a



б

Рис. 2. Мікроструктура слідів зношування стаціонарних сталевих куль чотирикулькової пари тертя (електронно-растрові зображення) в середовищі етиллаурату з додатком 0,03 % $\text{MoO}_2(\text{DNA})_2$ за температури випробування: *a* – 75 °С; *б* – 110 °С (390 Н; 1200 хв.⁻¹). Стрілки вказують напрямки переміщення поверхні рухомої кулі

Суттєва зміна «диференційовки» смуг *A* характеризує протікання в поверхневих шарах сталі критичного до температури нерівноважного структурного процесу. Відзначимо, що період смуг *A* прямо пропорційно корелює з величиною коефіцієнта тертя.

Тонка періодична структура мікросмуг *B* (рис. 2), на відміну від смуг *A*, сильно змінюється внаслідок введення до складу базової оливи сполук молібдену (табл. 2).

Аналіз зображень також свідчить про інтенсивне утворення за нижчих температур (рис. 2, *a*) вигладженої в межах смуг *A* поверхні тертя (мікроструктура *B*), яка практично зникає за температури 110 °С (рис. 2, *б*, центральна смуга) та поступається структурі мікросмуг *B*. Крім останню на багатьох ділянках тепер вже прорізуються перпендикулярні до поверхні дендрити (структура *Г*), подібні до вивчених в роботі [19].

Детальніший електронно-мікроскопічний аналіз мікроструктури *B* виявив, що вона також складається з упорядкованих мікро смуг (рис. 3). Профілі її елементного складу наведено на рис. 4.

Відзначимо, що чистота експерименту на всіх стадіях (синтезу модельного мастильного матеріалу, трибологічних випробувань та подальшого спектрального аналізу поверхонь тертя) була достатньою, щоб отримати та дослідити поверхневі шари сталі без сірки.

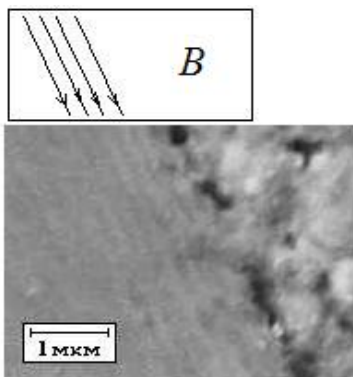
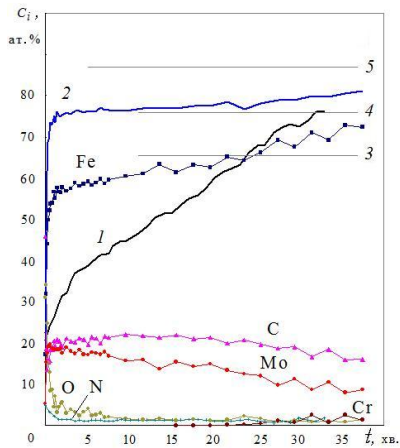
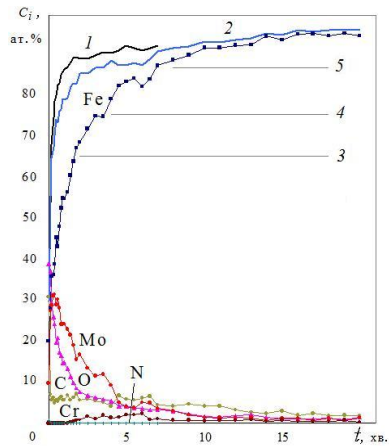


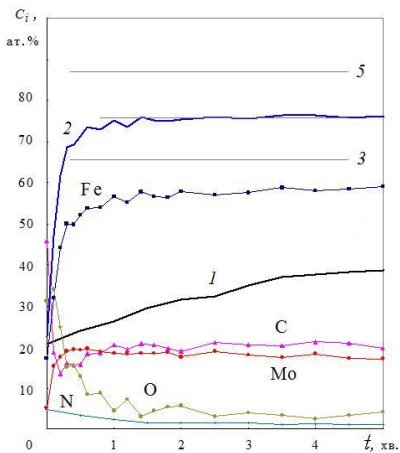
Рис. 3. Зображення поверхневої мікроструктури *B* (режим SEI) стаціонарної кулі, утвореної за температури 75 °С в середовищі етиллаурату з додатком 0,03 % $\text{MoO}_2(\text{DHA})_2$ (390 Н; 1200 хв.⁻¹). Стрілки вказують напрямок переміщення поверхні рухомої кулі



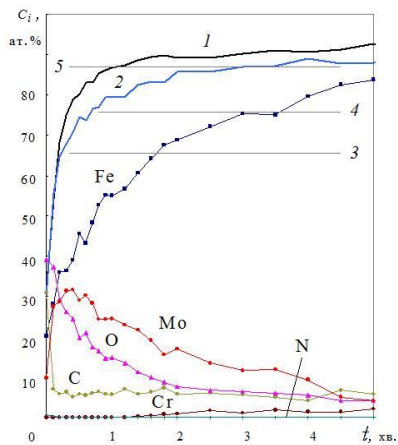
a



б



в



г

Рис. 4. Концентраційні профілі елементів у поверхневих шарах стаціонарних куль чотирикулькової пари після тертя в середовищі етиллаурату з додатком 0,03 % $\text{MoO}_2(\text{DNA})_2$ за температури: *a, в* – 75 °С; *б, г* – 110 °С (390 Н; 1200 хв.⁻¹). Позначення: 1 – розподіл Fe (чистий етиллаурат); 2 – Fe+Mo; 3, 4, 5 – рівень концентрації металу в ϵ -карбіді, цементиті, субкарбідах (Fe_3C) відповідно; *t* – тривалість розпорощення поверхні тертя йонами аргону

Загалом підкреслимо, що внаслідок проведених спектральних досліджень виявлено загальну тенденцію зміни компонентного складу поверхневих шарів сталі з підвищенням температури трибологічного експерименту від 75 до 110 °С. Як у випадку базової оливи (етиллаурату), так й для оливи з додатком $\text{MoO}_2(\text{DNA})_2$ за нижчої температури отримуємо мінімальне окиснення поверхні та високу концентрацію вуглецю, подібний профіль якого сягає значних глибин (до 200–600 нм). За вищої температури маємо зворотну тенденцію – мінімізований концентраційний профіль вуглецю (різке зменшення до рівня концентрації в субкарбідах вже в межах поверхневого прошарку товщиною 1–2 нм) та вищу концентрацію кисню, яка простягається на глибини до 40 нм.

Молибден у великих концентраціях (на відміну від азоту) зареєстровано в поверхневих шарах значної товщини і всі отримані результати свідчать про те, що його атоми за певними механізмами вилучаються зі складу поверхнево-активних координаційних комплексів (рис. 1) та відіграють самостійну роль у механохімічних перетвореннях поверхневого шару сталі. Зміна концентрації молибдену за нижчої температури корелює з концентрацією вуглецю, а за температури 110 °С – кисню (рис. 4). Зауважимо, що отримана за нижчої температури приповерхнева частина профілів молибдену, вуглецю та заліза (рис. 4, в) повторює раніше досліджені та отримані в близьких умовах профілі лантану, вуглецю та заліза [16].

Молибден сприяє за температури 75 °С збільшенню товщини науглецьованого поверхневого шару порівняно з випадком чистого етиллаурату (значно більше 120 нм), а за температури 110 °С обумовлює майже вдвічі відносне збільшення товщини окисненого шару (до 40 нм). Відповідно до цього та згідно з відміченою вище загальною тенденцією за температури 110 °С глибина проникнення молибдену в поверхневий шар сталі зменшується в 5–6 разів порівняно з випадком 75 °С. Залишається визначити природу цих шарів.

На рис. 5 наведено кореляційні залежності між елементами поверхневого шару, що мають властивості фазових діаграм [4]. Важливим для аналізу є також співвідношення катіонів молибдену та заліза в поверхневих шарах сталі після тертя (рис. 6). В значних концентраціях молибден здатен (звісно, внаслідок відповідних процесів) створювати інтерметаліди з залізом (δ -, μ -, R - та λ -фази) та карбідні сполуки (зокрема, карбіди Mo_2C та MoC) з вуглецем.

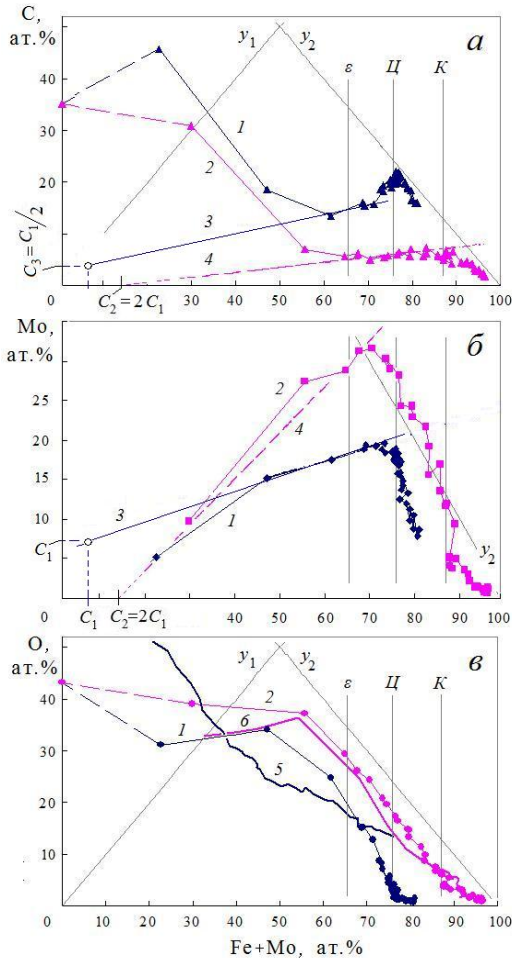


Рис. 5. Фазова діаграма поверхні тертя – кореляційні залежності між сумарною концентрацією Fe+Mo та концентраціями вуглецю (а), молібдену (б), кисню (в), отримані за точками профілів (рис. 4): 1 – для випадку температури 75 °С; 2 – те ж для 110 °С; 3 – екстраполяційна пряма для 75 °С; 4 – для 110 °С; 5 – для базової оливи та 75 °С; 6 – для базової оливи та 110 °С; $y_1=x$; $y_2=100-x$; $C_1=7,1$ ат. %. Вертикалі: рівень концентрації металу в ϵ -карбіді (ϵ), цементиті (II), субкарбідах (K)

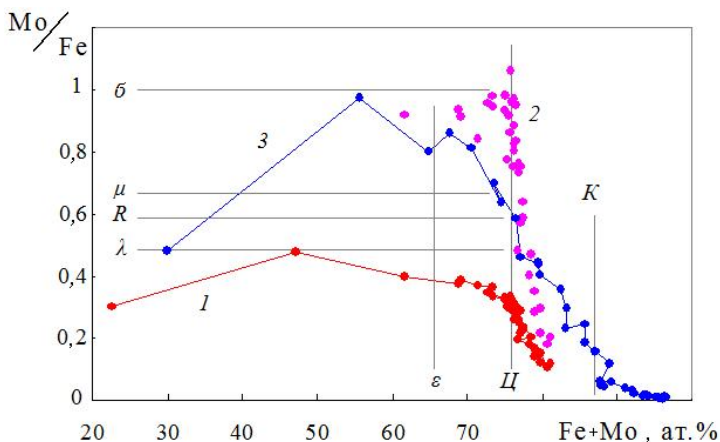


Рис. 6. Кореляційні залежності між сумарною концентрацією Fe+Mo та співвідношенням їх концентрацій (ат. %) в поверхневих шарах сталі, отримані за точками профілів (рис. 4): 1 – для випадку температури 75 °С; 2 – те ж для співвідношення Mo/ΔFe; 3 – для випадку температури 110 °С. Вертикалі: рівень концентрації металу в ε-карбіді (ε), цементиті (Ц), субкарбідах (К)

Відштовхуючись від типів поверхневих шарів, досліджених в [4], виявляємо, що співвідношення молібдену та заліза (рис. 6) досягає рівня, характерного для відомих фаз Fe-Mo, на границі між плівкою адсорбційно-оксидних структур та приповерхневим легованим домішками мастильного середовища шаром металу. В межах цього шару співвідношення зменшується слабо, так як концентрація молібдену лінійно зростає (рис. 5, б). Далі, в межах поверхневого шару «глибинного легування» [4] між концентраціями, характерними для заліза в ε-карбіді (для молібдену в карбіді Mo₂C) та цементиті, відносна концентрація молібдену проходить через максимум (рис. 5, б), а зміни у співвідношенні катіонів та концентрацій вуглецю та кисню за різних температур мають суттєві відмінності.

Для випадку 110 °С (збіднене науглецювання поверхневого шару) співвідношення катіонів та концентрація кисню лінійно зменшуються більш ніж на 30 % (рис. 5, в та 6, крива 3, вертикалі ε та Ц), а концентрація вуглецю повільно зростає (рис. 5, а).

Для випадку температури 75 °С (сильне науглецювання поверхневого шару) величина співвідношення катіонів, навпаки, до-

волі стабільна (рис. 6, крива 1). На межі цементиту (нижче рівня *Ц*) відбувається перебудова структури поверхневого шару, концентрація вуглецю екстремально зростає (рис. 5, *a*), а кисню різко зменшується до мінімальної (рис. 5, *в*). Ця важлива, на нашу думку, обставина може мати наступне пояснення. У вказаному діапазоні концентрацій катіонів їх співвідношення вже значно нижче рівня, характерного для фаз Fe-Mo. Відштовхуючись від концентрації вуглецю в поверхневому шарі, можна розрахувати концентрацію атомів заліза, задіяну в структурній фазі ϵ -карбїду, та концентрацію «позакарбїдного» заліза ΔFe , як різницю між загальною та карбїдною концентраціями атомів заліза. Співвідношення між концентраціями молібдену та «позакарбїдного» заліза сягає рівня, характерного для інтерметалїдної δ -фази (рис. 6, точки кривої 2), що, як відомо, утворюється з розплаву за перитектичним механізмом.

Утворення внаслідок тертя високотемпературних фаз можливе з різних причин. Наприклад, автори [20] розвивають сучасну концепцію зношування, в якій використовують уже відому ідею можливості миттєвого мікророзплаву на мікроконтактах зони тертя. Виникнення доволі товстих легованих елементами середовища поверхневих шарів металу може бути наслідком мікророзтріскування та наступного «заліковування» контактних поверхонь [21]. Але механохімічна концепція поверхневих структур тертя [3] доволі виважено та найоптимальніше пояснює вплив мастильного середовища. Квазірїдинний стан поверхневого шару стає наслідком його високоенергетичної різноступеневої аморфізації в контактній зоні та обумовлює, з одного боку, взаємодію молекул зовнішнього середовища з поверхнею твердої фази, а з іншого, виникнення твердотїльних фаз, характерних для умов ливарного виробництва.

Зростання концентрації катіонів (рис. 5 та 6) вище рівня в фазі цементиту (рівень *Ц*), обумовлює зменшення концентрацій всіх легувальних домішок. Для випадку 110 °C на рівні концентрацій в субкарбїдних фазах (рівень *К*), відбувається стрибкоподібне зменшення концентрації молібдену (рис. 5, *б* та 6).

Отже, в механохімічних перетвореннях поверхневого шару загартованої на мартенсит сталі в контактній зоні тертя суттєву роль відіграють нерівноважні процеси структурної перебудови, що характеризуються появою під тиском у контактній зоні поверхне-

вих плівок мікроструктури B (рис. 2 та 3). Ця мікроструктура походить від тонкоплівкової структури плівок ϵ -карбіду заліза, який виділяється на поверхні мартенситного зерна внаслідок кінетичного розкладу структури мартенситу [18]. Легкий підігрів пари тертя вище температури інтенсифікації розкладу мартенситу (80-100 °C) полегшує попереднє (неконтактне) утворення плівок ϵ -карбіду, їх окиснення та перетворення в контактній зоні до такої міри, що мікроструктура B з поверхні тертя, практично, зникає (рис. 2, б). Для чистого етиллаурату за температури 110 °C на поверхнях тертя сталі цю мікроструктуру виявити, по суті, не вдалося. Введення в базову оливу сполук молібдену, враховуючи карбідотвірну роль цього металу, частково стабілізує залишкові плівки мікроструктури B на поверхні, що ще раз додатково підкреслює їх причинно-наслідковий зв'язок з плівками ϵ -карбіду заліза.

Значний інтерес викликають закономірності механохімічного перенесення атомів молібдену з адсорбованої на поверхні металу координаційної сполуки (рис. 1), в якій атом металу знаходиться в молекулярно щільній «оболонці» атомів кисню, в леговані домішками поверхневі шари металу, збагачені вуглецем (випадок 75 °C). В зв'язку з цим зауважимо, що на кореляційних залежностях у околі концентрацій ϵ -карбіду (рис. 5, рівень ϵ) простежується синхронне лінійне зростання концентрацій вуглецю та молібдену. Екстраполяція їх в напрямку початку координат (екстраполяційні прямі 3), тобто адсорбційного шару, вказує на концентрацію молібдену C_1 , яка відповідає його концентрації в координаційній сполуці з 5 атомами вуглецю (табл. 1), та концентрацію вуглецю $C_3=C_1/2$. Співвідношення металу до вуглецю, що дорівнює 2, відповідає стехіометричному в карбіді Mo_2C та ϵ -карбіді заліза. Враховуючи наявність поверхні мікроструктури B , похідної від структури ϵ -карбіду, та нульову на початку координат концентрацію атомів заліза, можна стверджувати, що центральний атом молібдену в складі координаційної сполуки (хелатного ядра) без вуглеводневих радикалів R (рис. 1) притягується в околі аніонного атому вуглецю вакансією катіонної підґратки карбіду. Екстраполяція прямих 3 в напрямку чистого заліза вказує на концентрацію вуглецю (рис. 5, а) в субкарбідах типу Fe_6C та на сплав (рис. 5, б) типу Fe_3Mo .

Для випадку 110 °С (збіднене навуглецювання поверхневого шару) екстраполяція лінійної зміни концентрацій вуглецю та кисню (екстраполяційні прямі 4) в напрямку, що відповідає адсорбційному шару, вказує на нульові концентрації атомів молібдену та вуглецю і на концентрацію атомів заліза $C_2=2C_1$ за ненульової концентрації кисню. Це може свідчити про адсорбцію комплексу (рис. 1) атомами кисню в околі аніонної вакансії залишкових плівок ϵ -карбіду заліза (рис. 3, центральна смуга мікроструктури *B*) та підтверджувати провідну роль процесів окиснення плівок ϵ -карбіду в зникненні мікроструктури *B* на поверхні тертя. Екстраполяція прямих 4 в напрямку чистого заліза вказує на граничну концентрацію вуглецю (рис. 5, *a*) в аустеніті та на високотемпературну δ -фазу сплаву FeMo (рис. 5, *б*).

Висновки. Результати досліджень свідчать про принципову зміну фізико-хімічного стану поверхневого шару сталі мартенситного класу в межах поверхні тертя внаслідок зміни температури трибологічного експерименту від 75 до 110 °С. Гідроксамато комплекси молібдену проявили вплив на процеси механохімічного перетворення вказаних поверхневих шарів сталі як у випадку їх сильного навуглецювання (кінетичний внесок плівок ϵ -карбіду в механізми перетворення поверхні), так й у випадку збідненого навуглецювання (ефект відпущеного мартенситу).

Координаційні гідроксамато комплекси діоксо молібдену сприяють накопиченню останнього на поверхнях тертя сталі. Водночас, механохімічні перетворення плівок ϵ -карбіду на поверхні та (поряд з включеннями цементиту) в приповерхневому легованому шарі сталі, субкарбідні перетворення в глибинному легованому шарі та динамічне утворення металевих фаз Fe-Mo обумовлюють проникнення атомів молібдену в поверхневі шари сталі в значних концентраціях та на значні глибини. Цьому, очевидно, сприяє також утворення внаслідок протікання вказаних процесів орієнтованої вздовж напрямку тертя тонкої періодичної структури поверхневого шару сталі, подібної до структури орієнтованих евтектичних колоній. Виявлено зворотній вплив сполук молібдену на «диференційовку» вказаних структур та зв'язок параметрів останньої з трибологічними характеристиками пари тертя.

Список літератури

1. *Ishchuk Yu.L.* Lubricating grease manufacturing technology. – New Delhi: New AGE International Publishers, 2005. – 224 p.
2. *Іщук Ю.Л.* Змащувальна дія мастил з погляду на структуру поверхневих шарів металу / Ю.Л. Іщук, О.О. Міщук, А.В. Богайчук, О.О. Македонський, О.В. Шапошник // Проблеми тертя та зношування: наук.-техн. зб. – К.: Вид-во НАУ «НАУ-друк», 2010. – Вип. 53. – С. 251–268.
3. *Костецкий Б.И.* Трение, смазка и износ в машинах. – К.: Техніка, 1970. – 396 с.
4. *Міщук О.О.* Легування поверхні металів при терті під впливом органічних поверхнево-активних речовин / Автореф. дис. ... канд. фіз.-мат. наук. – Київ, 1996. – 21 с.
5. *Ковтун Г.О.* Протизношувальні властивості комплексів металів: зв'язок будови з ефективністю / Г.О. Ковтун, В.В. Суховєєв // Укр. хім. журн. – 2000. – Т. 66, № 9-10. – С. 22–27.
6. *Dzyuba V.I.* Synthesis and structure of lipophilic dioxomolybdenum (VI) bis(hydroxamate) complexes / V.I. Dzyuba, L.I. Koval, V.V. Bon, V.I. Pekhnyo // Polyhedron. – 2010. – V. 29. – P. 2900–2906.
7. *Дзюба В.И.* Строение и трибологические свойства гидроксаматных комплексов молибдена / В.И. Дзюба, Л.И. Коваль, В.В. Бонь, О.А. Мищук, В.И. Пехньо / Тезисы докл. XXIV Междун. Чугаевской конф. по координационной химии, Санкт-Петербург, 15-19 июня 2009 г. – Санкт-Петербург, 2009. – С. 261–262.
8. *Nehls E.* Additive systems for biodegradable greases: According to European Ecolabel / E. Nehls, T. Habereeder // ELGI Eurogrease. – 2009. – No. 2. – P. 11–18.
9. *Dzyuba V.I.* Biomimetic approach to the design of antiwear additives to eco-friendly lubricating compositions / V.I. Dzyuba, L.I. Koval, O.L. Ilnitska, V.I. Pekhnyo // Фізика і хімія твердого тіла. – 2011. – Т. 12. – С. 517–520.
10. *Vipper A.B.* Investigation of antifriction action of motor oil additives / A.B. Vipper, A.K. Karaulov, O.A. Mischuk, M.Yu Lukinyuk // Petroleum and Coal (Ropa a hlie). – 1995. – V. 37, No. 4. – P. 14–16.
11. *Banks R.* An Auger electron spectroscopic examination of the composition of surface film formed in the presence of zinc dialkyldithiophosphate additives and their relation to wear protection / R. Banks, M.S. Richards, M.L. Sims / In: Proc. Eurotrib-81, v. 3: Lubricants and their application. – Warsaw: Wyd. Komunikacji i Taczości, 1981. – P. 26–39.
12. *Cao L.L.* Chemical structure characterization of the boundary lubrication film using x-ray photoelectron spectroscopy and scanning Auger micro-

probe techniques / L.L. Cao, Y.M. Sun, L.Q. Zheng // *Wear*. – 1990. – V. 140, No. 2. – P. 345–357.

13. Ward W. C., Najman M. Properties of tribochemical films from various additives in grease generated under load // *NLGI Spokesman*. – 2006. – V. 70, No. 7. – P. 20–26.

14. Ребров И.Ю. Поверхностно-активные и смазывающие свойства производных диалкилдитиофосфорных кислот / И.Ю. Ребров, А.А. Фуфаев, С.Б. Борщевский, Р.Н. Заславский, Г.С. Шимонаев, А.Ф. Пенчул // *Трение и износ*. – 1985. – Т. 6, № 6. – С. 1070–1078.

15. Шор Г.И. Исследование термического разложения и поверхностных свойств молибденосодержащих производных дитиофосфорных кислот / Г.И. Шор, Р.М. Матвеевский, С.Д. Лихтеров, И.А. Буяновский, Л.Н. Петрова, Т.Г. Скрябина, М.Ф. Браиловский // *Трение и износ*. – 1987. – Т. 8, № 2. – С. 325–330.

16. Song J. Tribological performance and tribochemical mechanism of lanthanum dialkyldithiophosphate / J. Song, W. Yunlong, Ch. Xiyun, Ch. Boshui // *J. Rare earths*. – 2005. – V. 23, No. 1. – P. 20–23.

17. Vipper A.B. Tribological performance of molybdenum and zinc dithiocarbamates and dithiophosphates / A.B. Vipper, O.P. Parenago, A.K. Karaulov, G.N. Kuzmina, O.A. Mishchuk, and T.A. Zaimovskaya // *Lubrication Science*. – 1999. – V. 11, No. 2. – P. 187–196.

18. Мищук О.О. Вплив процесів розкладу структури мартенситу на формування поверхонь пари тертя в мастильному середовищі / О.О. Міщук, А.В. Богайчук // *Проблеми тертя та зношування: наук.-техн. зб.* – К.: Вид-во НАУ «НАУ-друк», 2010. – Вип. 54. – С. 121–134.

19. Мищук О. О. Особливості структури сталевих поверхонь тертя в умовах нерівноважного механохімічного активування / О.О. Міщук, М.П. Цаплій // *Проблеми тертя та зношування: наук.-техн. зб.* – К.: НАУ, 2011. – Вип. 56. – С. 151–165.

20. Scherge M. Fundamental wear mechanism of metals / M. Scherge, D. Shakhvorostov, K. Pihlmann // *Wear*. – 2003. – V. 255. – P. 395–400.

21. Panin V. Subsurface layer formation during sliding friction / V. Panin, A. Kolubaev, S. Tarasov, V. Popov // *Wear*. – 2002. – V. 249. – P. 860–867.

Мищук О.А., Дзюба В.И., Коваль Л.И., Телемко А.В., Пехньо В.И.
Механохимические превращения стальных поверхностей трения под влиянием свободных от серы поверхностно-активных комплексов молибдена // *Проблеми тертя та зношування: наук.-техн. зб.* – К.: НАУ, 2012. – Вип. 57. – С.256–272.

Исследованы механизмы образования устойчивых к изнашиванию структур поверхностей трения стали мартенситного класса под влиянием поверхностно-активных гидроксамато координационных соединений диокси молибдена

Табл. 2, рис. 6, список лит. 21 наим.

Mishchuk O.A., Dzyuba V.I., Koval L.I., Telemko O.V., Pekhnyo V.I.
Tribochemical transformation of steel friction surfaces at action of non-sulfur surface active complexes of molybdenum

The creative mechanisms for the wear-proof structures of friction surfaces of the martensitic steel at influence of surface active dioxo-molybdenum (VI) bis(hydroxamato) complexes are investigated.

Стаття надійшла до редакції 16.03.2012