

УДК 621.891, 620.194

О. О. МІЩУК¹, О. В. ТЕЛЕМКО¹, В. І. ДЗЮБА², Л. І. КОВАЛЬ², В. І. ПЕХНЬО²

¹Науково-дослідний інститут нафтопереробної та нафтохімічної промисловості «МАСМА», Україна

²Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України, Україна

ВПЛИВ ВІЛЬНИХ ВІД СІРКИ БІС-ХЕЛАТІВ МОЛІБДЕНУ НА УТВОРЕННЯ ГРАДІЄНТНОЇ СТРУКТУРИ СТАЛЕВОЇ ПОВЕРХНІ ТЕРТЯ

Обґрунтовано актуальність створення нових екологічно безпечних біо-базованих мастильних матеріалів і, відповідно, нового покоління поліфункційних додатків до них на основі металів життя та біолігандів. Розглянуто особливості молекулярної будови модельних комплексів-додатків Мо (VI) з гідроксамовими кислотами та їх трибологічні властивості в розчині етиллаурату (базової оливи рослинного походження). Виявлено, що молібден-вмісні змащувальні добавки впливають на мікроструктуру і склад поверхонь та приповерхневих шарів зони тертя, внаслідок проникнення їх елементів як легувальних домішок вглиб поверхневого шару зразків пар тертя.

Ключові слова: *поверхня тертя, модельні протизношувальні добавки (присадки), трибологічні властивості, поверхневі наночастиці, еко-безпечні мастильні матеріали, базові оливи рослинного походження, молібден, гідроксамові кислоти.*

Вступ. Працюючим трибологічним системам притаманна самоорганізація на такому ж високому рівні, як й організмам живої природи [1]. Стабільна робота вузлів тертя зумовлюється утворенням градієнтно структурованого поверхневого функціонального шару, що узгоджує процеси субмікро(нано)скопичного та макроскопічного масштабу. Внутрішньо подібний та тісний зв'язок техногенних та природніх явищ наразі важливий, оскільки в світі неухильно зростають потреби виробництва та застосування біосумісних матеріалів та біотехнологічних засобів підвищення зносостійкості деталей машин [2].

Матеріали, вироблені з рослинної сировини, актуальні з погляду вирішення сучасних проблем екології та медицини, створюють альтернативу паливно-мастильним матеріалам нафтового походження. Всупереч різним економічним чинникам зростає виробництво біодизельного палива та дедалі важливішими стають біоміметичні принципи розроблення нових мастильних додатків [3, 4]. "Біодизель", тобто метилові або етилові естери жирних кислот як продукт перероблення рослинних олій, має суттєві екологічні переваги, зокрема, високий ступінь та доволі короткий термін біологічного розкладу, не містить поліциклічних ароматичних вуглеводнів (канцерогенів), а вміст сірки в його складі не перевищує 24 ppm, що суттєво зменшує емісію всіх шкідливих речовин, включаючи викиди окиснів сірки, в атмосферу [5-7]. Перспективними в сенсі біоміметичного підходу до створення паливно-мастильних матеріалів є координаційні сполуки біометалів (Mo, Cu, Mg та подібних [8]) та гідроксамових кислот [9], що й були обрані як об'єкти синтезу та дослідження [10]. Наведені в роботі результати важливі з погляду розроблення концепції еко-безпечних біо-базованих мастильних матеріалів, що не містять, зокрема, сірки та фосфору. Стратегічно важливим є також їх оцінювання як біосумісних інгредієнтів біотрибологічних систем [2].

Стан проблеми. Вже перші систематичні дослідження експлуатаційних властивостей координаційних сполук ML_n у складі нафтопродуктів, засвідчили, що ці сполуки проявляють не тільки антиокиснювальні, але й інші хімотологічно важливі властивості – протизношувальні, антифрикційні, антикорозійні, протирадіаційні, біоцидні та інші, тобто є поліфункційними додатками. Але революційні зміни в розвитку технологій змащування пар тертя були пов'язані з застосуванням комплексів *bis*-хелатного типу. В ґрунтовній роботі [11] за результатами дослідження модельних об'єктів зроблено висновок, що трибологічно важливими є комплекси ML_2 з планарною структурою хелатного ядра. Однією з найперших координаційних сполук подібного типу, запатентованою в 1944 році [12] як поліфункційна присадка, був діалкілдитіофосфат цинку $Zn(DTP)_2$, який до сьогодні знаходить широке застосування [13]. Але й дотепер, незважаючи на довготривалий термін різноманітних досліджень, молекулярний механізм синергетичної дії координаційних сполук як змащувальних додатків у вузлах тертя не достатньо чітко визначено.

Відомо, що комплекси металів ефективніші за вихідні ліганди HL , навіть якщо останні вміщують сірку та фосфор. Ефективність комплексів ML_2 з однаковим лігандним оточенням суттєво залежить від природи катіону M та ступеню його окиснення в хелатних ядрах. Для випадку, коли L це $(izo-C_3H_7O)_2P(S)S$, протизношувальна ефективність координаційних сполук відносно сталевих пар тертя найкраща для катіону діоксо-молібдену MoO_2 (молібденілу) [11]. Для низки різних дитіофосфатів виявлено, що наслідком механохімічного перетворення поверхневих шарів під час тертя сталевих пар стає проникнення в їх структуру металевих катіонів координаційних сполук: Zn [14-16], La [17], Mo [18]. Вважається, що подібне трибо-модифікування тертьових поверхонь поліпшує їх трибологічні властивості, створенням комплексної градієнтної поверхневої структури.

В роботах [19, 20] механізм механохімічної дії дитіофосфатів поєднано з процесами карбідних перетворень сталі [21] у поверхневому шарі. В елементно розріджених підповерхневих прошарках спостерігали переважно заміщення вуглецю сіркою, джерелом якої був $Zn(DTP)_2$. Відомо, що сірка сприяє утворенню багатоконпонентних евтектик, зокрема, потрійних типу “ферит-цементит-сульфід” [22]. Фосфор конкурує в сталях з вуглецем [23], але наслідком його впливу стає зменшення карбідотвірних (металевих) елементів на міжфазних границях поверхневого шару [19]. Тому атоми сірки та фосфору з додатків типу $M(DTP)_2$, впливаючи на карбідні пластини, здатні активізувати багатоваріантні механохімічні перетворення поверхневих шарів сталі, сприяючи й проникненню в їх структури катіонів M . Відсутність (або максимально можливе зменшення) цих високоелектронегативних елементів у складі сучасних біо-базованих мастильних матеріалів може принципово віддзеркалитись й на механізмах дії координаційних сполук ML_2 .

Дослідження вільних від сірки та фосфору гідроксаматних та ацетоацетатних *bis*-хелатів молібдену [24] та міді [25] вже від початку засвідчили як їх ефективність у якості змащувальних додатків, так й ефект проникнення катіонів Mo та Cu у тертьові поверхневі шари сталі. Естерифікованою оливною базою для розчинення цих координаційних сполук ML_2 був синтезований етиллаурат, що створювало модельний аналог функціональної компоненти дизельного палива. Не

зважаючи на відсутність у звичайних умовах явної хімічної та класичної поверхневої активності за відношенням до сталі, досліджені координаційні біосполуки під час тертя ініціювали утворення характерного [15, 18, 20] комплексного захисного поверхневого шару з притаманними йому антифрикційними та протизношувальними властивостями. Це підтвердило важливість *bis*-хелатних комплексних сполук, вільних від сірки та фосфору, з погляду стратегічної перспективи розроблення товарних еко-безпечних та особливих біосумісних мастильних матеріалів, базованих на відновлюваній сировині рослинного походження.

Найзначнішим було виявлене проникнення молібдену [26] на глибини до 750 нм, супроводжуване утворенням градієнтів концентрацій всіх інших елементів у доволі товстому поверхневому шарі. Важливо, що вказані катіони Mo та Cu мають принципово різні металохімічні властивості з погляду на механохімічні перетворення третювх поверхонь у контактних зонах. Зокрема, молібден проявляє вищу за залізо та хром спорідненість до вуглецю та карбідів [27] та здатен кардинально змінювати перебіг карбідних перетворень сталі. Отже, атоми молібдену та міді в підповерхневих шарах слідів тертя можна інтерпретувати як легівні елементи продукту механохімічної взаємодії двох сталевих поверхонь тіл тертя (третьової пари) та змащувального додатку в органічному середовищі естерного типу, що містить, окрім того, атмосферні домішки вологого повітря.

Гідроксаматні комплекси молібдену $\text{MoO}_2(\text{N-MDH})_2$, як змащувальні добавки до етиллаурату, за температур 75 та 110 °C сприяють принципово різним механохімічним перетворенням сталевих поверхонь тертя та різним механізмам утворення протизношувальних шарів, що детально розглянуто в нашій роботі [24]. Окрім того, й у випадку чистого етиллаурату, й у випадку змащувального додатку збільшення об'ємної температури на 35 °C у околі точки кипіння води призвела до зменшення товщини градієнтної структури поверхневого шару, включаючи глибини проникнення в підповерхневий шар атомів молібдену, в 5-6 разів. Отримані результати ілюструють складність механохімічно активованого в третьовій зоні процесу проникнення центрального атому хелатного ядра комплексної сполуки ML_2 в поверхневі шари сталі, який можна на зразок термінології деяких англомовних публікацій [16, 17] умовно позначити як "трибодифузія" елементу. Загалом, значні глибини проникнення атомів молібдену в підповерхневі шари третьової поверхні сталевого зразка, як і механохімічне утворення градієнтних поверхневих структур слід пов'язувати з закономірностями виникнення та наступного перетворення поверхневих карбідних структур сталі [20, 24].

Відомо, що на результативність вказаних процесів суттєво впливає характер деформаційних впливів, зокрема, на різних мікроділянках третьової зони [19]. З використанням різних кінематичних схем тертя можна створювати деформації поверхневого шару, які сприятимуть його перетворенням зі стабілізацією на третьовій поверхні або, навпаки, запобігатимуть його виникненню, ініціюватимуть швидке зношування та видалення з контактної зони. Однобічно обертальний (тертя ковзання) та зворотно-поступальний (різновекторний) рухи одного з елементів третьової пари обумовлюють різні види пластичної деформації та ймовірність текстурування поверхневих шарів металу. В другому

випадку відбувається інтенсивніше руйнування крихких поверхневих карбідних структур загартованої сталі мартенситного класу.

За результатами попередніх досліджень нами було виявлено, що відмінність двох кінематичних схем тертя, таких як чотирикулькова (однобічно направлене тертя) та куля-площина (тертя зворотно-поступального руху), проявилась найбільше для етиллаурату. Для схеми другого типу змащувальна ефективність цієї базової естерної оливи значно погіршилась. Натомість, досліджені *bis*-хелатні сполуки ML_2 забезпечили для обох вказаних кінематичних схем значно стійкіший режим граничного тертя. Деформаційний вплив призвів до істотно інших наслідків порівняно з температурним, що й стало предметом цього дослідження.

Мета та завдання досліджень. Метою роботи було виявлення впливу кінематичної схеми тертя на механізми утворення градієнтних структур поверхневого шару сталі, дослідження трибологічних властивостей синтезованих без сірки та фосфору *bis*-хелатних комплексів молібдену, розчинених у індивідуальній базовій оливі естерного типу, мікроструктури тертьових поверхонь та складу поверхневих шарів тертьової зони.

Об'єкти та методи досліджень. Для виготовлення модельних мастильних композицій за прийнятну з екологічного погляду базову оливу, як перспективний компонент біодизельного палива, відібрано етиловий естер лауринової кислоти. Сполука є нетоксичною і має широкий температурний діапазон рідкого стану. Синтезували етиллаурат естерифікацією лауринової кислоти етанолом, використовуючи для цього легко доступну та дешеву сировину рослинного походження, за відомою методикою [25, 28]. Після повторної фракційної перегонки ($T_{\text{кип}}=92^\circ\text{C}$, 12 Па) вказана сполука мала прийнятну чистоту 99,7 % (GC/MS Agilent 6890/5973 inert). Етиллаурат є малов'язкою рідиною (2,63 мм²/с, 40 °C) та одним з найстійкіших до термоокиснювальної деструкції серед базових оливних матеріалів, що, загалом, сприяє мінімізації самоокиснення мастильних композицій на його основі [29].

Наслідуючи біоміметичні принципи синтезу [3, 10, 25] хімічних комплексних структур, як змащувальних додатків, лігандами координаційної сполуки були обрані гідроксамові кислоти, які містять типові для біологічних систем функціональні координівні групи та здатні сприяти переестерифікації молекул базової оливи під час самоорганізації та механохімічної перебудови поверхонь металевих пар у контактних зонах тертя. Молекулярні маси вуглеводневих замісників лігандів відповідали достатньо високій розчинності сполук у естерних базових оливах та водночас забезпечували можливість очищення модельних речовин звичайними для хімії координаційних сполук методами – кристалізацією, сублимацією.

Як центральний атом комплексу ML_2 був обраний молібден, що належать до ряду незамінних елементів (Mg, Ca, Cu, Zn, Fe тощо) біохімічних систем живих організмів [8]. Окрім того, як відзначено вище, молібден активно взаємодіє з вуглецем та карбідами сталі [27].

Координаційні сполуки діоксо-молібдену (VI) можуть бути одержані різними методами в залежності від того, який з прекурсорів використовують як джерело центрального атома цих комплексів. Розроблено нові методики, адаптовані для синтезу ліпофільних комплексів MoO_2 з гідроксамовими кислотами, які модифіковані об'ємними алкільними замісниками. Розроблюючи методи синтезу модельних комплексів-додатків [10], відпрацьовували декілька варіантів: синтез в

апротонних полярних розчинниках, у водно-органічних сумішах, на границі розділу фаз незмішуваних розчинників. Серед них можна відібрати такі, які легко адаптувати для промислового виробництва товарних додатків.

Синтезовано нові сполуки, схему синтезу яких узагальнено проілюстровано на рис. 1 [10].

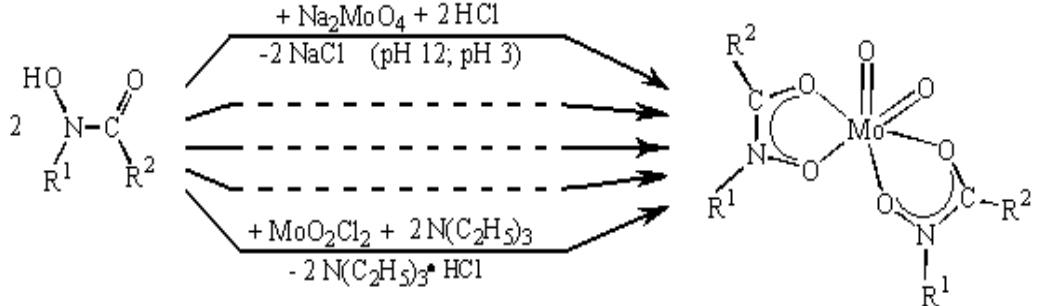


Рис. 1. Схема синтезу ліпофільних *bis*-гідроксаматних комплексів діоксо-молібдену (VI)

За даними рентгеноструктурного аналізу комплекси $(MoO_2)_L_2$ мають будову спотвореного октаедра з *cis*-розташуванням оксо-атомів та *cis*-розташуванням донорних атомів кисню гідроксамато-лігандів, міжатомні відстані та валентні кути координаційних вузлів майже ідентичні. Суттєва відмінність стеричних властивостей замісників лігандів позначається лише на величинах дієдричних кутів між площинами хелатних циклів. Особливості будови комплексів полягають в упаковці монокристалів.

Досліджували властивості синтезованого *bis*-хелату молібдену $MoO_2(N-MDH)_2$ (рис. 2): *bis*(N-метилдеканогідроксамато)-діоксо-молібдену (VI).

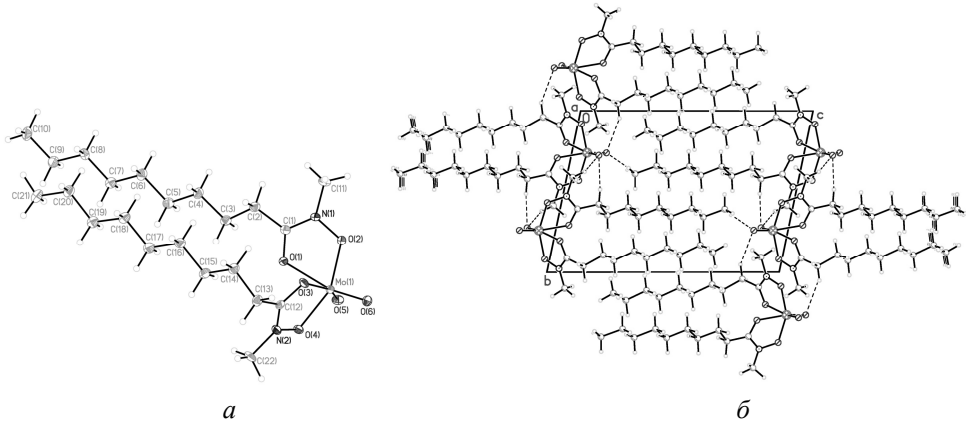


Рис. 2. Молекулярна будова (а) та структура елементарної комірки (б) монокристалу $MoO_2(N-MDH)_2$ [10]

Мастильні композиції моделювали розчинами цього комплексу в етиллаураті в концентраціях 0,01 – 0,10 моль/л. Їх трибологічні властивості та процеси механохімічного перетворення в контактних зонах тертя досліджено з використанням сталі мартенситного класу типу ШХ15. Ця кулькопідшипникова високовуглецева хромиста сталь з чітко витриманою згідно із стандартом на виготовлення лігатурою знаходить широке застосування як у машинобудуванні, так й у практиці випробовування змащувальних властивостей мастильних матеріалів усіх класів. З погляду завдань роботи дослідження сталі ШХ15 має як наукове, так й практичне значення.

Модельні мастильні композиції – етиллаурат (базову оливу) та розчини в ньому координаційної сполуки молібдену $\text{MoO}_2(\text{N-MDH})_2$ – випробовували на протизношувальні та антифрикційні властивості згідно зі стандартизованими методами однобічно спрямованого тертя ковзання (ASTM D 4172-94) та зворотно-поступального руху (ASTM D 6425-99) з використанням пристроїв тертя типу Falex FB-AW (чотирикулькова пара) та Optimol SRV (пара куля-площина) відповідно. В обох трибологічних методах матеріалом пар тертя є загартована сталь ШХ15 (HRC 62), кулі одного діаметру 12,7 мм.

Згідно з першим методом використовують чотирикулькову кінематичну схему тертя: рухома куля за принципом піраміди притискують одночасно до подібних їй трьох стаціонарних куль осьовим навантаженням 392 Н та обертають в одному напрямку відносно осі зі швидкістю 1200 хв.^{-1} за температури мастильного середовища $75 \text{ }^\circ\text{C}$ впродовж 1 год. Мірою змашувальних властивостей є середній для стаціонарних куль діаметр D їх слідів зношування та, додатково, значення коефіцієнту тертя, усереднені впродовж перших та останніх 15 хв. тертьового процесу ($f_{\text{поч}}$ та $f_{\text{кінь}}$).

Режим зворотно-поступального руху кулі в парі куля-площина (ASTM D 6425) задають, притискуючи кулю до площини (торця сталевго циліндра-таблетки) навантаженням 300 Н, рухаючи кулю вздовж лінії зворотно-поступально з частотою 50 Гц та амплітудою 1 мм відносно центральної точки за температури $50 \text{ }^\circ\text{C}$ впродовж 2 год. Вимірюють діаметр W_K сліду зношування кулі (позначення запропоноване в стандарті) та значення коефіцієнту тертя: мінімальне/максимальне впродовж випробування ($f_{\text{min}}/f_{\text{max}}$) та на 15, 30, 90 та 120 хвилинах ($f_{15}, f_{30}, f_{90}, f_{120}$).

Мікроструктуру поверхонь тертя після трибологічних випробувань сталевих пар вивчали методами металографії, оптичної та електронної растрової мікроскопії. Тонкоплівкову будову поверхневих шарів досліджували методами мікрозондової Оже-електронної спектроскопії та ступінчастого розпорошення поверхонь тертя йонами аргону (прилад JEOL JAMP-10S). Відносні концентрації елементів у поверхневих шарах розраховували за інтенсивностями відповідних ліній на Оже-спектрах типу EdN/dE , використовуючи коефіцієнти відносної чутливості. Для Оже-спектрального дослідження відбирали характерні для нормального граничного режиму тертя, стійкі до зношування ділянки на сліді тертя, а саме, вершини мікронерівностей, віддалені від ймовірних мікротріщин. Випадки, коли відбувалися процеси патологічного схоплення поверхонь сталевих пар у межах тертьової зони в цій роботі не розглядатимемо.

Особливістю проведених експериментів на різних стадіях (синтезу та підготовки зразків, трибологічних випробувань, препарування сталевих куль для спектральних досліджень тощо) було запобігання забрудненню об'єктів дослідження сторонніми гетероелементами, зокрема, сіркою.

Принципи подібності кінематичних схем тертя та узгодження випробувань. В обох трибологічних методах (ASTM D 4172 та ASTM D 6425) застосовано схеми точкового герцівського контакту [30], що складаються з двох кінематичних елементів: зразка, тертьові поверхні якого знаходяться в контактній зоні тертя неперервно (три стаціонарні кулі чотирикулькової пари та куля в парі куля-площина) та контртіла, тертьова поверхня якого потрапляє в контактну зону періодично (рухома куля чотирикулькової пари та площина таблетки в парі куля-площина). Характеристики вказаних кінематичних схем, розраховані згідно з теорією пружності для точкового герцівського контакту наведено в табл. 1.

Таблиця 1

**Характеристики кінематичних схем та умов, застосованих згідно з
ASTM D 4172 та ASTM D 6425**

Кінематична схема	r , мм	d , мм	$P_{\text{макс}}$, ГПа	T , К	L , мм	D_0 ; W_0 , мм	$f_{0,d}$; $f_{0,w}$
Чотирикулькова	3,18	0,30	3,41	348	1,66	1	0,1
Куля-площина	6,35	0,46	2,65	323	1,44	1,48	0,2
Співвідношення, разів	2,0	1,53	0,78	0,93	0,87	1,48	2,0

Данні табл. 1 ілюструють, що за умов зворотно-поступального руху (ASTM D 6425) задано дещо менші пружні та теплові навантаження контактної зони; а також випробувальний шлях тертя L . Максимальний тиск контактної зони $P_{\text{макс}}$ у 1,29 разів менший, але діаметр ділянки пружного контакту d та пружний активаційний об'єм $V = \pi d^3/6$ значно більші порівняно з ASTM D 4172, що пов'язано з удвічі більшим радіусом r відносної кривизни поверхонь. Для порівняння точкових герцівських контактів інтенсивність зношування слід зводити до одиничного шляху тертя та одиничного пружного герцівського активаційного об'єму [30]:

$$\frac{1}{L} \frac{D^3}{V} = \frac{4E^*}{3rFL} D^3, \quad (1)$$

де D – діаметр сліду зношування куль для обох стандартів (D або W_K); F – навантаження на один точковий контакт, прикладене згідно із стандартом (для чотирикулькової пари перераховується від трьох точкових контактів з врахуванням геометрії розподілу сил навантаження); E^* – зведений модуль пружності контактних поверхонь сталі ШХ15.

В цьому випадку питома величина інтенсивності зношування (1) має розмірність м^{-1} , що відрізняє її від безрозмірного індексу зношування, який використовують для пар зі сталою площею контакту [2]. За умови ідентичного процесу тертя для двох різних кінематичних пар макрогеометричні чинники згідно рівнянню (1) обумовлюють виконання рівності:

$$W_0 = \sqrt[3]{\frac{L_w}{L_d} \frac{V_w}{V_d}} D_0 \approx 1,48 D_0, \quad (2)$$

де D_0 та W_0 – узгоджені згідно теорії пружності [30] величини подібного зношування куль (кінематичний елемент – зразок) для різних кінематичних схем тертя; L_d та L_w , V_d та V_w – значення шляху тертя та величини пружного активаційного об'єму згідно з табл. 1 для обох кінематичних схем відповідно.

Маючи герцівський тип контакту, але різні радіуси відносної кривизни поверхонь r (табл. 1), значення коефіцієнту тертя f проаналізуємо з врахуванням співвідношення A , що враховує реальний відносний момент дії сили тертя в спільній контактній зоні двох сталевих поверхонь:

$$fA = f \frac{r}{R}, \quad (3)$$

де R – радіус сталевих куль, однаковий в стандартах.

За умови ідентичного процесу тертя для різних кінематичних пар згідно з рівнянням (3) виконується рівність:

$$f_{o,w} = \frac{r_d}{r_w} \frac{R_w}{R_d} f_{o,d} = 2f_{o,d} \quad (4)$$

де $f_{o,d}$ та $f_{o,w}$ – узгоджені величини подібного третьового процесу для різних кінематичних схем; r_d та r_w – радіуси відносної кривизни поверхонь (табл. 1); $R_d = R_w = R = 6,35$ мм – радіуси куль у третьових парах.

Наведені розрахунки ілюструють принцип подібності кінематичних схем тертя без врахування особливостей зворотно-поступального руху – за рахунок різних макрогеометричних чинників впливу пружних сил однотипним процесам мікропластичної деформації у контактних зонах даних третьових пар відповідають (табл. 1) різні інтенсивності зношування (з коефіцієнтом 1,48) та відкориговані з врахуванням відносної кривизни поверхонь значення коефіцієнтів тертя (з коефіцієнтом 2). Водночас, зворотно-поступальний (різновекторний) рух кулі обумовлює принципово відмінний (значно жорсткіший) від однобічно спрямованого режим пластичної деформації та зношування поверхневих шарів сталі.

Результати досліджень. Результати випробовувань, отримані за умов однобічно спрямованого тертя ковзання, наведені в табл. 2. Аналіз свідчить, що етиллаурат, хоч і є малов'язкою рідиною, проявляє згідно з умовами стандарту ASTM D 4172 високі трибологічні властивості. Порівняння з прикладами, наведеними в стандарті, засвідчує, що виміряні протизношувальні характеристики етиллаурату перевищують такі не тільки для товарної нафтової ($D = 0,72$ мм за навантаження 392 Н) та синтетичної ($D = 0,76$ мм) олів, але, навіть, трикрезилфосфату ($D = 0,59$ мм). Фосфати, як відомо, є ефективними протизношувальними добавками відносно сталевих пар тертя.

В порівнянні з відмінними змащувальними властивостями базового середовища вплив розчинених у ньому *bis*-хелатів молібдену суттєво маскується (табл. 2).

Таблиця 2

Протизношувальні та антифрикційні властивості гідроксаматного комплексу $\text{MoO}_2(\text{VI})$, розчиненого в оліві естерного типу, за чотирикульової схеми тертя (ASTMD4172)

Зразок	D , мм	D^3/LV , км^{-1}	Коефіцієнт тертя		fA
			$f_{\text{поч.}}$	$f_{\text{кінц.}}$	
Етиллаурат (базова олива)	0,51	3,0	0,054	0,056	0,112
$\text{MoO}_2(\text{N-MDH})_2$ (0,03 % мол./л)	0,47	2,3	0,048	0,049	0,098

У випадку ж випробувань з використанням кінематичної схеми зворотно-поступального руху в парі куля-площина (ASTM D 6425) трибологічні властивості етиллаурату значно погіршуються. Однак, гідроксаматні комплекси молібдену стабілізують режим тертя, чим суттєво покращують як антифрикційні, так й протизношувальні характеристики базової оливи. (табл. 3).

Зауважимо, що значення величини fA відповідають коефіцієнтам тертя наприкінці випробувань: $f_{\text{кінц.}}$ (табл. 2) та f_{120} (табл. 3). Оцінювання отриманих антифрикційних характеристик за рівняннями (3) та (4) засвідчує, що принципова

Таблиця 3

Протизношувальні та антифрикційні властивості гідроксаматного комплексу $\text{MoO}_2(\text{VI})$ за умов зворотно-поступального руху в сталевій парі куля-площина (ASTM D 6425)

Зразок	W_K , мм	W_K^3/LV , км^{-1}	W_o , мм	f_{\min} / f_{\max}	f_{15}	f_{30}	f_{90}	f_{120}	fA	$f_{o,w}$
Етиллаурат (базова олива)	1,46	21,5	0,75	0,105 / 0,153	0,133	0,114	0,130	0,138	0,138	0,112
$\text{MoO}_2(\text{N-MDH})_2$ (0,03 % мол./л)	0,91	5,2	0,70	0,102 / 0,128	0,115	0,105	0,102	0,102	0,102	0,098

зміна кінематичної схеми призводить, загалом, до посилення тертя та зростання величини fA : в 1,23 рази для етиллаурату та лише в 1,04 для розчину сполуки молібдену.

Оцінювання протизношувальних характеристик (табл. 2 та 3) за рівняннями (1) та (2) ілюструє посилення у випадку схеми зворотно-поступального руху зношування зразка третьових пар та зростання величини об'ємного зношування D^3/LV : в 7,2 рази для етиллаурату та в 2,3 рази для розчину.

За результатами Оже-спектральних досліджень зон зношування куль (кінематичний елемент обох застосованих пар тертя – зразок) виявлено ефекти впливу координаційних сполук на процеси окиснення, науглецювання та карбідні перетворення сталі у поверхневих шарах третьових пар. Терьові шари сталевих пар за наявності в мастильному середовищі досліджуваних комплексних сполук молібдену суттєво збагачуються цим елементом, що свідчить про механохімічну природу утворення цих поверхневих шарів. Для випадку чотирикульової пари отримані результати, загалом, підтверджують висновки роботи [24].

Подібність та відмінність профілів елементного складу третьових шарів сталі для кінематичних схем однобічно спрямованого (обертального) та зворотно-поступального руху кулі ілюструє рис. 3. В обох випадках градієнтні структури утворились у поверхневих шарах близької товщини (дещо більшої за 0,5 мкм). Також відзначимо подібний профіль концентрації кисню (інтегральна концентрація кисню в поверхневому шарі зростає лише в 1,05 рази), що корелює з однаковою енергетикою третьового процесу для додатку $\text{MoO}_2(\text{N-MDH})_2$ (зростання величини fA в табл. 2 та 3). Це засвідчує стабільність режиму нормального граничного тертя й подібність механізму проникнення молібдену в підповерхневі шари третьової зони (концентрація молібдену на поверхні дорівнює концентрації кисню).

Постають питання про те, чи змінюється механохімічний вплив координаційних сполук молібдену за принципово різної пластичної деформації поверхневих шарів сталі в застосованих методах трибологічних випробувань та чим пояснюється стабільність режиму тертя за наявності координаційних сполук, значно вища в умовах зворотно-поступального руху в порівнянні з базовим мастильним середовищем (табл. 2 та 3). У відповідь на ці запитання проаналізуємо профілі концентрацій карбідотвірних елементів (Mo, Cr, Fe) та вуглецю (рис. 3).

На відміну від випадків *bis*-хелатних сполук міді [25], коли концентрація

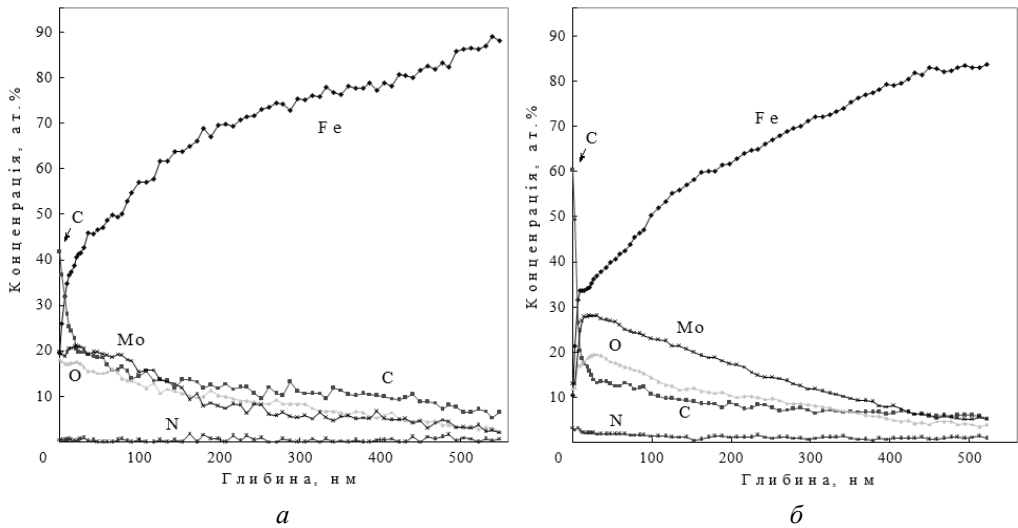


Рис. 3. Вміст елементів у поверхневих шарах слідів зношування сталевих куль для розчину (0,03 мол./л) бис-хелату молібдену $\text{MoO}_2(\text{N-MDH})_2$ в етиллаураті після випробувань згідно із стандартами: ASTM D 4172 (а) та ASTM D 6425 (б)

катиону Си в приповерхневому шарі сягає величин 7-10 ат. %, але профіль катиону не розповсюджується на товщину градієнтної структури, атоми молібдену з додатку $\text{MoO}_2(\text{N-MDH})_2$ пронизують усі досліджувані поверхневі прошарки в більших у декілька разів концентраціях (в максимумах до 21 та 28 ат. % відповідно) і на глибинах 550 нм їх вміст все ще перевищує концентрацію атомів хрому (1,5 ат. %), легівного компоненту сталі ШХ15. За цих обставин азот (електронегативний елемент хелатного ядра досліджуваного комплексу молібдену) зареєстровано від самої третьової поверхні лише в мінімальних концентраціях.

Водночас, за умов зворотно-поступального руху концентрація вуглецю на поверхні зростає до 60 ат. % (проти 42 ат. % – рис. 3, а) та різко зменшується до 20 ат. % на глибині 10 нм (рис. 3, б). Загалом, від зміни кінематичної схеми тертя інтегральна концентрація вуглецю в підповерхневому шарі зменшиться в 1,28 рази, заліза – в 1,13 рази. Інтегральна концентрація молібдену в підповерхневому шарі, навпаки, зростає в 1,48 рази.

Зворотно-поступальний рух, ймовірно, зумовлює руйнування орієнтованої в напрямку тертя текстури поверхневого шару та сприяє графітизації поверхні, що й погіршує трибологічні властивості естерної базової оливи. Характер взаємодії молекул бис-хелату молібдену з поверхнею сталі, однак, не змінюється, про що свідчить однакова в обох випадках (рис. 3, а та б) концентрація молібдену та кисню на поверхні. Значні ж глибини проникнення атомів молібдену в третьові підповерхневі шари сталевого зразка та факт стабілізації під впливом бис-хелатних комплексів режиму тертя (табл. 2 та 3) слід пов'язувати з закономірностями утворення поверхневих карбідних структур. Принципову зміну їх типу в залежності від кінематичної схеми тертя засвідчують профілі елементного складу третьових шарів (рис. 3) та співвідношення концентрацій молібдену та вуглецю в них (рис. 4).

За значеннями максимальної величини співвідношення атомарних концентрацій молібдену та вуглецю (рис. 4) можна припустити можливість локального утворення в підповерхневих шарах сталі карбідів типу MoC та Mo_2C .

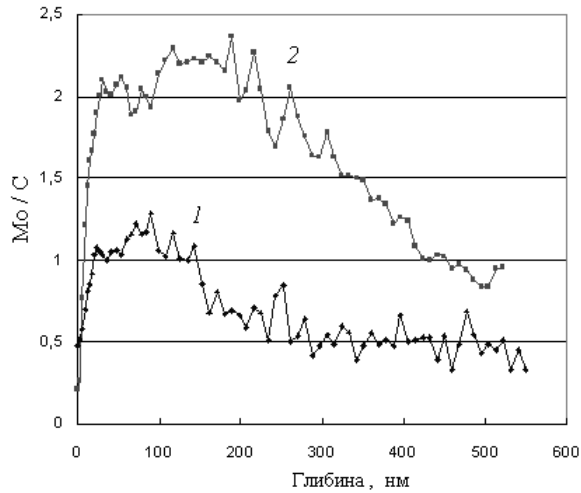


Рис. 4. Закономірності зміни відношення концентрацій (ат. %) Мо та С у третьових шарах пари (кінематичний елемент – зразок): чотирикульковий (1); зворотно-поступального руху куля-площина (2)

Обговорення результатів. Результати випробовувань, отримані за умов однобічно спрямованого тертя ковзання (табл. 2) підтвердили, що етиллаурат, хоч і є малов'язкою рідиною, ефективно забезпечує трибологічні властивості сталевій парі за температури 75-°С. Аналіз свідчить про синергетичний вплив цього вуглеводню на утворення карбідних структур у поверхневому шарі сталі. Подібний ефект з високою достовірністю було зареєстровано також для малов'язкого аліфатичного ізопарафіну (2,53 мм²/с за 25 °С) подібного до гасу, що також не містив змащувальних додатків [31]. Методом радіоактивних міток виявлено механохімічно активоване проникнення атомів вуглецю зі складу молекул ізопарафіну на значні глибини у підповерхневі шари сталі мартенситного класу з утворенням у цих шарах карбідів (так званих білих поверхневих шарів). Автори [31] використовували подібну до нашої кінематичну схему зворотно-поступального руху, але м'якші умови тертя за кімнатної температури (22 °С) та відносно сухого повітря (відносній вологості 50 %). Виявлено також не тільки утворення нових карбідів, але й зворотний процес руйнування початкової карбідної структури сталі, зокрема, викришування поверхневих карбідів хрому. Відомо, що руйнування поверхневих карбідів сприяє також науглецюванню (графітизації) поверхні сталі. Так, за умов сухого тертя сталевих поверхонь відбувається утворення під впливом вологості та атмосферного кисню вуглецевих газів [32] (CH₄, CO, CO₂).

В наших дослідженнях зворотно-поступальний (різновекторний) рух обумовив інтенсивну графітизацію поверхневого шару, що супроводжувалось суттєвим погіршенням трибологічних властивостей етиллаурату (табл.3). За цих же умов *bis*-хелати молібдену сприяли утворенню зносостійкої комплексної градієнтної поверхневої структури, що можна проілюструвати, досліджуючи градієнти концентрацій елементів (рис. 5). Локальні градієнти концентрацій є структурно чутливими величинами, їх розподіли характеризують тонкоплівкову структуру поверхневого шару.

Аналіз залежностей на рис. 5, побудованих за результатами оброблення профілів рис. 3, виявляє на третьових поверхнях наявність поверхневих прошарків

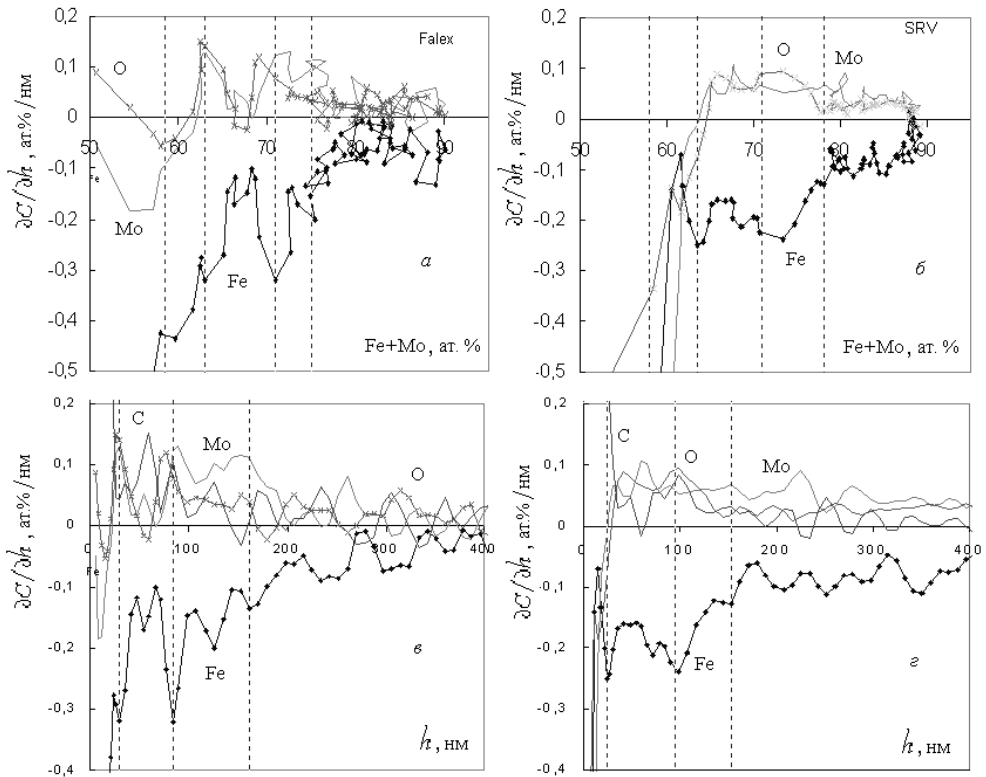


Рис. 5. Кореляція між локальними градієнтами концентрацій елементів $\frac{\partial C}{\partial h}$ у поверхневому шарі та сумарною концентрацією в ньому карбідотвірних елементів Fe+Mo (а, б), а також зміна локальних градієнтів $\frac{\partial C}{\partial h}$ з глибиною h (в, з) для випадків: чотирикулькової пари (а, в) та пари куля-площина (б, з). Локальні градієнти розраховано в напрямку від об'єму сталі до поверхні

різного типу, що виникають внаслідок механохімічного розкладу мартенситу сталі та, ймовірно, є наслідком перетворення плівок ϵ -карбіду та легovanого цементиту [21], що першочергово утворюються на поверхні сталі як "протоструктура" [20]. Графітизація поверхні сталі за умов зворотно-поступального руху відбувається з одночасним значним підвищенням концентрації карбідотвірного елементу (Mo) в поверхневому шарі та зміною співвідношення товщин прошарків ϵ -карбідного та цементитного типів з 0,7 до 1,2 (рис. 5, в та з). Інтенсивніше руйнування крихких поверхневих карбідних структур супроводжується самоорганізацією зносостійких перехідних структурних форм поверхневого шару. Подібне явище пояснюється зміною умов їх закріплення на третьовій поверхні, ймовірності текстурування поверхневих шарів металу та потребує окремого дослідження.

Як відомо, комплекси N-метилдеканогідроксамової кислоти з молібденом мають плоску будову хелатного вузла. Останнє відбувається через залучення d-орбіталей центрального атому Mo в узагальнену π -електронну систему комплексу, яка, як наслідок, охоплює обидва хелатні кільця, що стабілізує плоску біциклічну структуру хелатного каркасу (рис. 1). Молекулярна будова та структура монокристалів (рис. 2) комплексу свідчать, що це поверхнево-активна речовина. Ймовірно, що ці комплекси можуть утворювати стабільні інтермедіати метало-обмінних (Fe_2Mo) механохімічних реакцій на поверхні

сталі, що й обумовлює інтенсивне проникнення катіонів Мо з комплексів у підповерхневий шар навіть за умови графітизації поверхні.

Висновки. Досліджено трибологічні та механохімічні властивості координаційного комплексу молібдену (VI) з гідроксамовою кислотою в складі розчинів у етиллаураті (естерному базовому середовищі рослинного походження). Доведено, що ці біс-хелати молібдену, що відносяться до біо-сумісних координаційних сполук типу ML_2 , активно впливають на всі типи характерних механохімічних перетворень поверхневих шарів сталі в контактних зонах тертя, чим обумовлюють особливі протизношувальні та антифрикційні властивості біо-базованого мастильного матеріалу.

Виявлено проникнення в матрицю підповерхневого шару сталі (на глибину вище 0,5 мкм) атомів молібдену – металевого катіону біс-хелатної координаційної сполуки. Комплекси молібдену за принципової зміни кінематичної схеми тертя ініціюють зміну типу карбідних структур поверхневого шару, посилюючи, навіть за умов сильної графітизації поверхні карбідний вихід механохімічних перетворень сталі та утворення градієнтних зносостійких перехідних структурних форм поверхневого шару.

Список літератури

1. Kostetsky B. I. The structural-energetic concept in the theory of friction and wear (synergism and self-organization). // *Wear*. – 1992. – V. 159 (Is. 1). – P.1–15.
2. Кіндрачук М. В. Трибологія/ М. В Кіндрачук, В. Ф. Лабунець М. І. Пашечко, С. В. Корбут. – К. : НАУ-друк, 2009. – 392 с.
3. Morina A. Designing new lubricant additives using biomimetic // A. Morina, T. Liskiewicz, A. Neville / *WIT Transactions on Ecology and the Environment*. – 2006. – V. 87. – P. 157–166.
4. Lovell M. Increasing formability in sheet metal stamping operations using environmentally friendly lubricants / M. Lovell, C. F. Higgs, P. Deshmukh, A. Mobley // *J. Mater. Proc. Techn.* – 2006. – V. 177 (Is. 1–3). – P. 87–90.
5. Дзюба В. І. Перспективи в Україні для мастильних матеріалів на біологічній основі / В. І. Дзюба, О. Л. Ляницька, Г. І. Миронюк, І. М. Василькевич // *Екотехнології и ресурсосбережение*. – 2002. – № 2. – С. 24–28.
6. Willing A. Lubricants based on renewable resources – an environmentally compatible alternative to mineral oil products / A. Willing // *Chemosphere*. – 2001. – V. 43 (Is. 1). – P. 89–98.
7. Высоцкий С. П. Использование альтернативных энергоносителей и его влияние на окружающую среду / С. П. Высоцкий, Ф. В. Недопекин, Н. А. Столярова // *Вісник Донецького Національного Університету, Сер. А: Природничі науки*. – 2011. – № 2. – С. 163–170.
8. Уильямс Д. Металлы жизни / Д. Уильямс. – М.: Мир, 1975 – 236 с.
9. Green E.S.R. The efficacy of monohydroxamates as free radical scavenging agents compared with di- and trihydroxamates / E.S.R. Green, H. Evans, P. Rice-Evans, M.J. Davies, N. Salah, C. Rice-Evans // *Biochemical Pharmacology*. – 1993. – V.45 (Is. 2). – P. 357 – 366.
10. Dzyuba V. I. Synthesis and structure of lipophilic dioxo-molybdenum(VI) bis(hydroxamato) complexes / V. I. Dzyuba, L. I. Koval, V. V. Bon, V. I. Pekhnyo // *Polyhedron*. – 2010. – V. 29. – P. 2900–2906.
11. Ковтун Г. О. Протизношувальні властивості комплексів металів: зв'язок будови з ефективністю / Г. О. Ковтун, В. В. Суховесев // *Укр. хім. журн.* – 2000. – Т. 66, № 9. – С. 22–27.
12. Patent 2364284 USA, Serial No 398459. Modified lubricating oil / Freuler H.C. – Publication date: 05.12.1944, Union Oil Co. of California. (<http://www.archpatent.com/patents/2364284>).
13. Nicholls M. A. Review of the lubrication of metallic surfaces by zinc dialkyl-dithiophosphates // M. A. Nicholls, T. Do, P. R. Norton, M. Kasrai, G. M. Bancroft / *Tribology International*. – 2005. – V. 38 (Is.1). – P. 15–39.

14. Willermet P. A. The influence of molecular oxygen on wear protection by surface-active compounds // P. A. Willermet, S. K. Kandah, W. O. Siegl, R. E. Chase / ASLE Transactions. – 1983. – V. 26, No. 4. – P. 523–531.

15. Martin J.M. Friction-induced amorphization with ZDTP – an EXAFS study / J. M. Martin, M. Belin, J. L. Mansot, H. Dexpert, P. Lagarde // ASLE Transactions. – 1985. – V. 29, No. 4. – P. 523–531.

16. Cao L. L. Chemical structure characterization of the boundary lubrication film using x-ray photoelectron spectroscopy and scanning Auger microprobe techniques / L. L. Cao, Y. M. Sun, L. Q. Zheng // Wear. – 1990. – V. 140, No. 2. – P. 345–357.

17. Jiang S. Tribological performance and tribochemical mechanism of lanthanum dialkyldithiophosphate / S. Jiang, Yu. Wei, X. Cheng, B. Chen. // Journal of Rare Earths. – 2005. – V. 23, N 1. – P. 20–23.

18. Виппер А. Б. Антифрикционное действие присадок к смазочным маслам / А. Б. Виппер, А. К. Караулов, О. А. Мищук, М. Ю. Лукиннок // Катализ и нефтехимия. – 1995. – № 1. – С. 16–21.

19. Міщук О. О. Багатоваріантність механохімічного структурування сталевій поверхні в контактній зоні тертя під впливом дитіофосфату / О. О. Міщук, О. В. Телемко, М. П. Цаплій // Проблеми тертя та зношування. – 2013. – № 2 (61). – С. 29–36.

20. Міщук О. О. Проблеми механохімічної активності мікродисперсного гідросилікату в контактній зоні сталевій пари тертя / О. О. Міщук, В. В. Юдіна, М. П. Цаплій // Проблеми тертя та зношування. – 2013. – № 1 (60). – С. 4–20.

21. Белоус М. В. Превращения при отпуске стали / М. В. Белоус, В. Т. Черепин, М. А. Васильев. – М.: Металлургия, 1973. – 232 с.

22. Малиночка Я. И. Тройная эвтектика в Fe-C-S сплавах / Я. И. Малиночка, С. А. Здоровец, Л. Н. Багнюк / У кн.: Закономерности формирования структуры сплавов эвтектического типа: 2 Всес. науч. конф. / Под ред. Ю. Н. Тарана. – Днепропетровск, 1982. – С. 104–106.

23. Утевский Л. М., Гликман Е. Э., Карк Г. С. Обратимая отпускная хрупкость стали и сплавов железа / Л. М. Утевский, Е. Э. Гликман, Г. С. Карк. – М.: Металлургия, 1987. – 222 с.

24. Міщук О. О. Механохімічні перетворення сталевих поверхонь тертя під впливом вільних від сірки поверхнево-активних комплексів молібдену / О. О. Міщук, В. І. Дзюба, Л. І. Коваль, О. В. Телемко, В. І. Пехньо // Проблеми тертя та зношування. – 2012. – № 57. – С. 256–272.

25. Dzyuba V. I. Biomimetic approach to the design of antiwear additives to eco-friendly lubricating compositions / V. I. Dzyuba, L. I. Koval, O. L. Initska, V. I. Pekhnyo // Фізика і хімія твердого тіла. – 2011. – Т. 12, № 2. – С. 517–520.

26. Дзюба В. И., Коваль Л. И., Бонь В. В., Мищук О. А., Пехньо В. И. Строение и трибологические свойства гидроксаматных комплексов молибдена / В. И. Дзюба, Л. И. Коваль, В. В. Бонь, О. А. Мищук, В. И. Пехньо // XXIV междунар. Чугаевская конференция по координационной химии: Санкт-Петербург, Российская Федерация, 15–19 июня 2009 г. – Тезисы С. 261–262.

27. Лахтин Ю. М. Металловедение и термическая обработка металлов / Ю. М. Лахтин. – М.: Металлургия, 1979. – 320 с.

28. Henecka H. In: Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl) / H. Henecka // Georg Thieme Verlag, Stuttgart. – 1952. – V. 8. – P. 522–523.

29. Кламанн Д. Смазки и родственные продукты. Синтез, свойства, применение, Международные стандарты / Д. Кламанн. – М.: Химия, 1988. – 487 с.

30. Джонсон К. Механика контактного взаимодействия / К. Джонсон. – М.: Мир, 1989. – 510 с.

31. Schöfer J. Formation of tribochemical films and white layers on self-mated bearing steel surfaces in boundary lubricated sliding contact / J. Schöfer, P. Rehbein, U. Stolz, D. Löhe, K.-H. Zum Gahr. // Wear. – 2001. – V. 248, No. 1. – P. 7–15.

32.Олександренко В.П. Аналіз утворення вуглецьмістких газів при терті металів / В.П. Олександренко // Вісник Хмельницького національного університету. – 2009. – № 2. – С. 55 – 57.

Стаття надійшла до редакції 14.10.2014

O. A. MISHCHUK, O. V. TELEMKO, V. I. DZIUBA, L. I. KOVAL, V. I. PEKHNO

INFLUENCE OF SULFUR FREE BIS-HELATE OF MOLYBDENUM ON CREATION OF FRICTION STEEL SURFACE GRADIENT STRUCTURE

The topicality of the creation of new eco-friendly biobased lubricants and hence a new generation of multifunctional additives to them based on metals of life and bioligands has been substituted. The peculiarities of molecular structure of model complexes-additives of Mo(VI) with hydroxamic acids and their tribological properties in ethyl laurate solution (base oil of vegetable origin) are considered. It has been found that molybdenum-containing antiwear additives affect the microstructure and composition of the surfaces and near-surface layers of the friction zone due to the penetration of their elements as impurities into depth of surface layer for the samples of friction pairs.

Keywords: friction surface, model anti-wear additives, tribological properties, surface nanolayers, eco-friendly lubricants, base oils of vegetable origin, molybdenum, hydroxamic acids.

Мищук Олег Олександрович – канд. фіз.-мат. наук, старший науковий співробітник, завідувач лабораторії трибології та хімії поверхні, Науково-дослідний інститут нафтопереробної та нафтохімічної промисловості «МАСМА», пр. Академіка Палладіна, 46, м. Київ, Україна, 03680.

Телемко Олександр Васильович – науковий співробітник, Науково-дослідний інститут нафтопереробної та нафтохімічної промисловості «МАСМА», пр. Академіка Палладіна, 46, м. Київ, Україна, 03680.

Дзюба Валерій Іванович – провідний інженер, Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України, пр. Академіка Палладіна, 32/34, м. Київ, Україна, 03142.

Коваль Людмила Іванівна – канд. хім. наук, старший науковий співробітник, Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України, пр. Академіка Палладіна, 32/34, м. Київ, Україна, 03142.

Пехньо Василь Іванович – д-р хім. наук, професор, чл.-кор. НАН України, заст. директора інституту, завідувач відділу хімії комплексних сполук, Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України, пр. Академіка Палладіна, 32/34, м. Київ, Україна, 03142, тел.: +38 044 424 35 70, E-mail: office@ionc.kar.net.