
<https://doi.org/10.15407/dopovidi2020.06.083>

УДК 544.142.3+546.46:56:77+621.891:621.829.31+620.194

**О.О. Міщук¹, Л.І. Коваль²,
В.І. Дзюба², В.І. Пехньо²**

¹ ДП “НДІ нафтопереробної та нафтохімічної промисловості “МАСМА”, Київ

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

E-mail: : mishchuk@masma.ua, l_koval@ionc.kiev.ua

Особливості біс-хелатних комплексів магнію(II), як екологічно безпечних високоефективних змащувальних додатків нового покоління, в аспектах механохімії сталеві поверхні

Представлено членом-кореспондентом НАН України В.І. Пехнем

У дослідженні виявлено особливий стан катіона магнію, з виникненням заборонених правилами відбору електронних переходів, у наношарі перехідного псевдокарбиду заліза, механохімічно утвореного у складі третього поверхневого шару сталі. Вивчено комплексну нанотонкоплівкову будову останнього. Зроблено висновок про можливість ефективної заміни мінеральних порошків серпентинітів – природних гідросилікатів магнію – синтетичними біс-хелатами магнію(II) як змащувальними додатками нового покоління.

Ключові слова: біс-хелати магнію(II), сталь, тертя, наношари, оже-спектроскопія.

Мастильні матеріали, вироблені з рослинної сировини, актуальні з погляду сучасних проблем екології, медицини, побутової робототехніки тощо і створюють альтернативу продуктам нафтового походження [1–4]. Тому виникає потреба в ефективних змащувальних додатках нового покоління. Перспективними є комплекси металів життя (Mg, Ca, Cu, Mo та ін.) з β-дикарбонільними лігандами і гідроксамовими кислотами, що не вміщують шкідливих для довкілля фосфору та навіть сірки [2, 4]. Як виявилось [5], металохелати стають донорами металевого іона для механохімічних реакцій утворення третьових шарів. Явище є унікальним з позицій структурного відновлення *in situ* (“ревіталізації”) зношених поверхонь. Світова практика “нарощування” робочих зон моторних двигунів застосуванням порошків мінералів після “фейкових” успіхів та “грубого” емпіризму акцентувала увагу на сполуках магнію, зокрема серпентинітах [6, 7] – його природних гідросилікатах.

Цитування: Міщук О.О., Коваль Л.І., Дзюба В.І., Пехньо В.І. Особливості біс-хелатних комплексів магнію(II), як екологічно безпечних високоефективних змащувальних додатків нового покоління, в аспектах механохімії сталеві поверхні. *Допов. Нац. акад. наук Укр.* 2020. № 6. С. 83–91. <https://doi.org/10.15407/dopovidi2020.06.083>

ISSN 1025-6415. Допов. Нац. акад. наук Укр. 2020. № 6: 83–91

Однак переконливого наукового обґрунтування ідей “ревіталізації” та ефективності магнієвих інгредієнтів, а також наукових засад щодо розроблення змащувальних додатків нового покоління на сьогодні все ще не існує. Усі сучасні тенденції безпосередньо дотичні до найактуальніших проблем розвитку перспективного напрямку в науці про тертя та зношування металів, що стосується наномеханохімічних перетворень третьового шару.

Стан проблеми механохімічних перетворень третьового шару. На сьогодні відомо, що зносостійкий кристалоаморфний третьовий шар субмікронної товщини і оптимальний мікрорельєф третьової поверхні є наслідками перебігу в поверхневих шарах процесів деформації від квазістатичного та динамічного стискування із зсувом, розшарування й подрібнення приповерхневих фаз, (між)поверхневого перенесення нано(мікро)фрагментів третьової мікроструктури, деструкції молекул середовища, привнесення у третьовий шар структурно-твірних, механохімічно активних та “вимушено” механохімічно активних елементів з їх деформаційно-активованим перерозподілом. Для сталей у зонах стиснення досягається межа Гюгоніо 13 ГПа (Hugoniot elastic limit) і для мартенситу (до 200 °С) провідними стають динамічний відпуск та поліморфні перетворення третьового шару. Температура зростає внаслідок превалювання екзотермічних процесів як вторинний чинник.

Дифузійна структурно-енергетична теорія самоорганізації третьової контактної зони Б.І. Костецького до механохімічно активних відносить електронегативні елементи кисень та сірку, фосфор, хлор і азот. Виділяють й інші групи. Структурно-твірні елементи (та ж сірка і вуглець [8]) є “каталізаторами” структурування третьового шару, але витісняються з нанопрошарків механохімічно активними елементами. Електропозитивні елементи (метали) є “вимушено” механохімічно активними. Були спроби [9] поширити це поняття на всю періодичну систему. Шляхи їх потрапляння в третьовий шар пов’язані з (між)поверхневим перенесенням структурних нанофрагментів (від структурно-твірних елементів) із залученням наноконпонентів середовища. “Вимушена” активність — це сприяння під впливом тиску і деформацій “склеюванню” нанофрагментів у нанокомпозит — змішаний адгезійний шар (mixing layer, milling layer, PD-шар). Його виникнення є завершенням першої стадії механохімічного утворення третьового шару. На наступній стадії деформаційно-активовані потоки перетворюють змішаний адгезійний шар у споріднений до сталі дифузійний або навпаки. Ідея “ревіталізації” поверхонь пропонує магнієвісні мінерали [6] для практичної реалізації механохімічної трансформації в напрямку утворення “нарощеного” дифузійного шару.

За металохімічними оцінками [9], лужноземельні метали, зокрема також магній, належать до промоторів реологічно “пластичних” третьових вторинних структур (ВС I типу). Але все ж “вимушена механохімічна” активність магнію та кальцію різна [10]. Кальцій є супутником третьових шарів оксидного типу. За іншими результатами оже-аналізу [7], магній вибірно стабілізує псевдокарбідні структури заліза. Цементит і перехідні карбіди “розчиняються” від деформації [11], сприяючи графітизації поверхні, проте в третьовому шарі псевдокарбідні нанопрошарки (за динамічного розкладу мартенситу) є квазістійкими до деформації та втрати стехіометрії. Але абразивно-зносостійка мікроструктура [7] вміщувала крім кисню та узгоджених профілів магнію з вуглецем ще й сірку (13–15 ат. %). Через взаємодію двох структурно-твірних елементів вплив магнію неможливо трактувати однозначно.

Загалом, виникнення внутрішніх нанограниць з їх особливостями є “тонким” і все ще маловивченим фізично-хімічним ефектом у циклі перетворень третьового шару. Ймовірно, різниця між магнієм і кальцієм у своєрідності взаємодії зі структурно-твірним елементом — вуглецем. Металевий магній, а не кальцій застосовують у виробництві чавунів як елемент, що змінює форму графітових включень у сталі. Тому “ключовий” магній — у прошарках псевдокарбідних мікроструктур третьової поверхні за відсутності сірки (мікроструктур В-типу [12], ВС I типу [8]). Однак зауважено [4], що атоми біс-хелату магнію(II) зосереджені тільки в адсорбційному шарі, хоча й за переважного (щодо окиснення) науглецювання субмікронного третьового шару. Аналізуючи результати робіт [4] і [7], відзначимо, що в [4] все ж не була врахована певна характерна специфічність спектрів магнію, яку ілюструємо далі.

Мета роботи полягала у виявленні розподілу магнію в третьовому шарі за умови відсутності сірки і вивчення перетворень нанограниці “змішаний адгезійний↔дифузійний” нанопари для випадків нормального граничного тертя сталеві пари та біс-хелатних комплексів магнію(II) як перспективних змащувальних додатків нового покоління.

Об’єкти та методи досліджень. Згідно з біоміметичним принципом синтезували координаційні сполуки магнію(II) і рідинну базу естерного типу [2–4, 13] (табл. 1). Методики синтезу біс-хелатів та етиллаурату — малов’язкого ($2,63 \text{ мм}^2/\text{с}$, $40 \text{ }^\circ\text{C}$) естеру лауринової кислоти — описані в [2, 4]. Цей естер розчиняє комплекси і створює з ними мастильні композиції синтетичних олив з високим індексом в’язкості.

Механохімічні перетворення третьових поверхонь і змащувальні властивості вивчали для сталі мартенситного класу ISO 683-17-100Cr6 (1 % мас. С, 1,5 % мас. Cr), яка відповідає сталі ШХ15 (ГОСТ 801–8), згідно з ASTM D 4172–03 (однобічне ковзання) на пристрої Falex FB-AW Test — чотирикулькова схема зразок–контртіло, однакові три стаціонарні та одна рухома загартовані кулі, HRC 62–64, діаметром 12,7 мм, 16 класу точності. Мірою протизношувальних властивостей є усереднений діаметр D слідів зношування стаціонарних куль, а антифрикційних — усереднені коефіцієнти тертя для перших і останніх 15 хв процесу ($f_{\text{поч}}$ та $f_{\text{кінц}}$). Мартенситна із залишковою аустенітною структура сталі 100Cr6 після технології загартування сприяє за умов нормального граничного тертя утворенню на поверхні кінематичного зразка тонкоплівкового об’єкта дослідження — зносостійкого шару третьових мікроструктур В-типу. Їх властивості вивчали методами металографії, оптичної мікроскопії (Neophot-21), сканувальної електронної мікроскопії та енергодисперсійного електронно-зондового рентгенівського мікроаналізу, інтегрально оцінювали хімічний склад на глибину виходу гамма-квантів — приблизно 2 мкм. Тонкоплівкову будову досліджували методами оже-спектроскопії та нанорозпорошування іонами Ar^+ (оже-

Таблиця 1. Біоміметичний принцип високоефективних мастильних композицій нового покоління: “база естерного типу + біс-хелат магнію(II)”

Синтезовані компоненти	Вміст сірки	Скорочена назва
Етиллаурат (база естерного типу)	0	EtLa
Біс(додецилацетоацетато)магній(II)	0	$\text{Mg}(\text{DdAcac})_2$
Біс(<i>N</i> -метилдеканогідроксамато)магній(II)	0	$\text{Mg}(\text{N-MDH})_2$

субмікрозонд JEOL JAMP-9500F та оже-мікрозонд JEOL JAMP-10S). Широкий (до 1000 мкм) однорідний пучок іонів Ag^+ спрямовували під кутом вздовж смуг ковзання і проти сили тертя.

Запобігали забрудненню об'єктів сіркою. Спектральна чистота експерименту на всіх стадіях була достатньою, щоб отримати тертьові мікроструктури *B*-типу [12] без сірки. На жаль, її мікродомішка, хоча й жорстко обмежується стандартом на виготовлення, завжди присутня у вихідній сталі 100Cr6. У наших дослідженнях мікросліди сірки спостерігалися на “розігрітих” мікроділянках тертьових поверхонь. У всіх випадках її концентрація, виміряна методом рентгенівського мікроаналізу, не перевищувала значення 0,2 % мас. (0,3 ат. %).

Результати досліджень та їх обговорення. Змащувальні властивості композицій — естерних 0,03 моль/л розчинів біс-хелатів магнію(II) — виявилися за протизношувальними ($D = 0,53 \div 0,58$ мм) і антифрикційними ($f = 0,046 \div 0,049$) характеристиками кращими порівняно зі зразками олів та ефективним [9] трикрезилфосфатом (ASTM D 4172), магнієвмісними мінеральними додатками [7] і етиллауратом (див. табл. 1) [4]. Типову ділянку тертьової поверхні сліду зношування для змащувального додатку $Mg(DdAcac)_2$ ілюструє рис. 1.

Мікроділянки 1 і 2 характеризують тертьову мікроструктуру на межі з першими проявами макропластичної деформації (див. рис. 1, *a*). Мікроділянка 1 — це типова мікроструктура *B*-типу [12], провідна за умов нормального граничного тертя металів, її аналіз у аспектах впливу магнію на механохімію сталевих поверхні і є метою роботи. Вибір мікроділянки 2 обумовлено значною концентрацією магнію (2,2 ат. %). Констатували наявність (сучасний прилад забезпечує роздільну здатність і чутливість [14]), але рентгеноспектральну “невидимість” магнію на мікроділянці 1. Для її дослідження застосовували метод оже-спектроскопії (рис. 2).

Деталізація характерних форм оже-спектрів магнію (див. рис. 2, *a*) для різних прошарків тертьової поверхні виявляє наявність двох інтенсивних спектральних ліній принципово різного типу: Mg^* (спектр 1) та Mg (спектр 2). Значна різниця у розташуванні цих ліній, яка становить 50 еВ, свідчить про те, що вони відповідають різним номенклатурним оже-перехо-

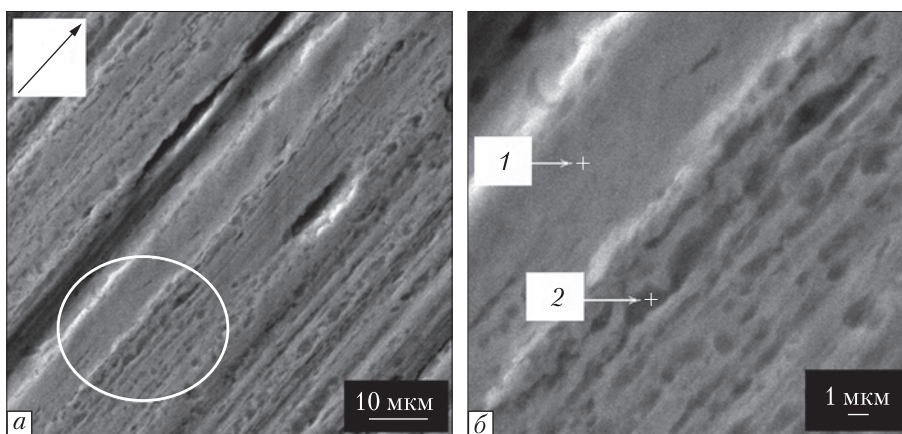


Рис. 1. Електронно-мікроскопічне зображення (SEI) тертьової поверхні сліду зношування стаціонарної кулі, утвореного впродовж 60 хв тертя в естерному розчині $Mg(DdAcac)_2$: *a* — тертьова поверхня в центрі сліду; *b* — мікроструктура виділеної ділянки; 1, 2 — центри особливих мікроділянок різного типу. Стрілка вказує напрямок сили тертя

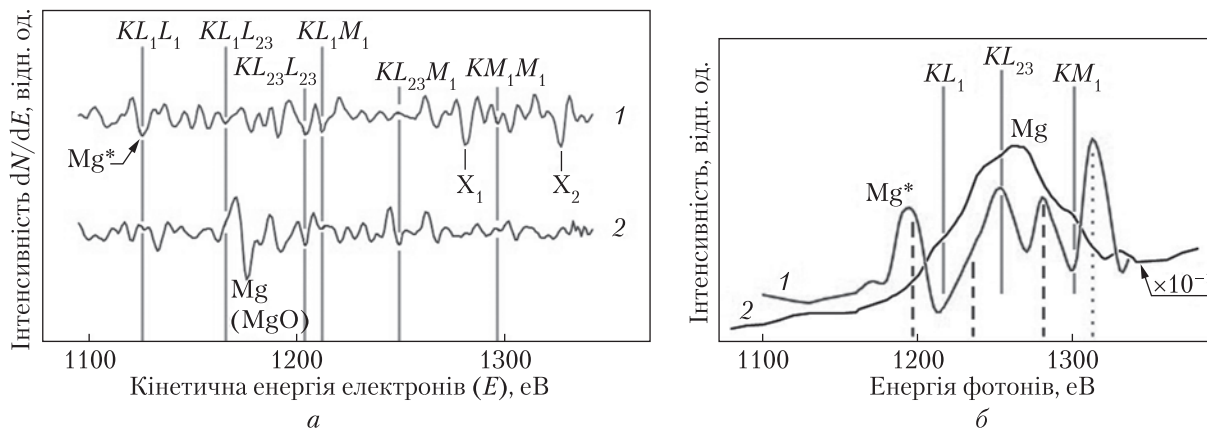


Рис. 2. Характерні оже- (а) і рентгенівські (б) спектри в діапазоні $Mg K_{\alpha}$ випромінювання для випадку третьової мікроділянки 1 (спектр 1) та 2 (спектр 2). Спектри 1 і 2 зареєстровано за однакових умов: рентгенівські — перед розпорошуванням; оже- — у підповерхневому прошарку з максимальною амплітудою ліній Mg^* та $Mg (MgO)$. Неперервні вертикалі відповідають позначенням усіх (у тому числі заборонених) діаграмних переходів Mg для $K (1s)$ вакансії (враховано зсув від диференціювання реальних оже-ліній; KL_{23} — лінія $Mg K_{\alpha}$)

дам. Порівняння же вказаних оже-ліній з діаграмними доводить, що лінія Mg^* належить до малоїмовірних оже-переходів типу $Mg KL_1L_1$, тоді як для типової лінії Mg [15] це оже-переходи $Mg KL_{23}L_{23}$, зсунуті під впливом релаксаційних і кореляційних ефектів.

У випадку деталізації рентгенівських спектрів (див. рис. 2, б) була виявлена наявність низькоінтенсивної, повторюваної для мікроструктур B -типу загалом, широкої комплексної “особливості” (спектр 1). Штриховими вертикалями помічено діаграмні лінії Mg , зсунуті до менших енергій на 19,4 еВ. Окремі піки спектра 1 можна пов’язати із забороненими KL_1 - та KM_1 -переходами. Величина зсуву KL_1 -лінії, позначеної як Mg^* , дорівнює 19,4 еВ, що відповідає різниці енергій релаксації $K (1s)$ та $L_1 (2s)$ рівнів у іоні Mg^+ порівняно з нейтральним атомом. Заборонена валентна лінія KM_1 (пунктирна вертикаль) зсунута до більших енергій, що може бути наслідком кореляційних та shake-up процесів. Вона співвідноситься й з лінією типу $Mg K_{\beta}$. Її наявність корелює з присутністю невідомих піків X_1 та X_2 на оже-спектрі. Інтенсивність типової емісійної лінії магнію $KL_{23} (Mg K_{\alpha})$ (спектр 1) істотно зменшена.

Як свідчить аналіз одержаних даних, у певних прошарках мікроструктури B -типу (мікроділянка 1) група атомів Mg^* зберігається, ймовірно, в особливому стані фізичного іона Mg^+ , і для них нівельовані переходи, що відповідають каналу розкладу $1s$ вакансії за участю $L_{23}(2p)$ -рівнів, натомість відбуваються за участю $L_1(2s)$ -рівня магнію, що заборонено правилами відбору.

За інтенсивністю оже-лінія Mg^* (див. рис. 2, а) відповідає концентрації Mg^* , яка є сумірною з концентрацією іонів Mg (для мікроділянки 2). Склад третьового шару, комплексно оцінений мікрозондовими методами рентгенівського та оже-аналізу, наведено в табл. 2.

Порівняння мікроділянок 1 і 2 свідчить про їх різний фізично-хімічний стан, хоча сам етиллаурат (див. табл. 1) насичує третьовий шар вуглецем [2, 4]. Оже-профілювання на мікроділянці 2 під адсорбційним виявило шар наносуміші оксидів заліза і Mg (до 14,7 ат. %). Лінії Mg^* не зареєстровано, але є кальцій в межах 0–0,8 ат. %.

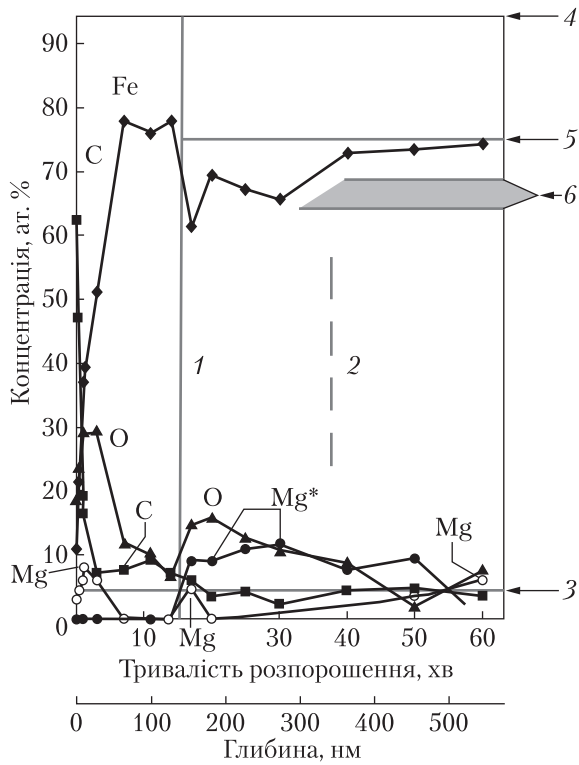


Рис. 3. Профілі розподілу головних структурно-твірних та механохімічно активних елементів у третьовому поверхневому шарі мікроділянки 1 (див. рис. 1, б) для сліду зношування стаціонарної сталеві кулі після тертя в середовищі синтезованого естерного розчину біс-хелату $Mg(DdAcac)_2$; 1 – нанограниця між різними прошарками третьового поверхневого шару (глибина 140 нм); 2 – розмита нанограниця (в околі 340 нм). Горизонтальні лінії: 3, 4 – рівень концентрації вуглецю і заліза в об’ємі сталі 100Cr6 відповідно; 5 – рівень концентрації заліза в цементиті Fe_3C ; 6 – діапазон концентрацій заліза у складі перехідних карбідів типу ϵ -карбиду заліза

виявлено магній в субмікронному оксидному шарі, що є характерним для кальцію [10]. Цей результат ще потребує вивчення. Будова ж третьового шару на мікроділянці 1 складніша (рис. 3).

Мікроструктура В-типу (мікроділянка 1) характеризується наночастиною будовою третьового шару. Під графітованим (вуглець 62,4 ат. %) знаходиться навуглецьований (до 9,2 ат. %) та окиснений “приповерхневий наночастинок” (близько 130 нм). Магній (MgO) сюди не входить, але він утворює сегрегації з боку поверхні та нанограниці 1. Між нанограницями 1 і 2 виявляється окиснений “перехідний наночастинок” перехідного карбиду заліза до 200 нм. Іони Mg тут також відсутні, але є домішка Mg^* в межах 9,0–11,6 ат. %. Під нанограницею 2 знаходиться “підповерхневий наночастинок” окисненого і легованого магнієм цементиту (понад 210 нм). У ньому концентрація Mg^* зменшується до зникнення, натомість вміст Mg зростає до 6,9 ат. %. Зростають і “коливання” (до 7,3 ат. %) концентрації хрому (не проілюстровано). Концентрація ж кальцію хаотично змінюється в діапазоні 0–0,4 ат. %, але він відсутній між нанограницями 1 та 2. У прошарках, отриманих за відсутності сірки, проявилась очікувана, але досі не зареєстрована тенденція – явна кореляція магній–кисень.

Таблиця 2. Порівняння особливих мікроділянок третьової поверхні¹. Мазильна композиція – естерний розчин біс-хелату $Mg(DdAcac)_2$

Поверхнева мікроділянка (див. рис. 1, б)	Тип [12] і диференціювання мікроструктури	Інтегральний склад мікроділянки ² , ат. %							
		Fe	Cr	C	O	S	Mg	Mg*	Інші
1 ³	В-тип (–)	79,8	1,3	13,3	2,9	0	0,2	(2)	0,5
2	Б-тип (1,54 мкм)	45,8	1,0	18,3	32,2	0,2	2,2	0	0,3

¹ Осьове навантаження 392 Н, швидкість 20 с^{-1} , термостабілізація $75\text{ }^\circ\text{C}$, тривалість 60 хв.

² Метод енергодисперсійного електронно-зондового рентгенівського мікроаналізу.

³ Зроблено поправку на вміст Mg^* згідно з результатами оже-профілювання третьового шару (рис. 3) і порівняльного мікроаналізу (див. рис. 2, б).

Нанограниця 1 є межею “змішаний адгезійний↔дифузійний” наношари. Реологічні ж властивості та ефект “ревіталізації” тертьового шару обумовлені “реакційністю” наношару з катіоном Mg*. Отже, біс-хелати магнію(II) [4, 13] з технологічних позицій стають реальною альтернативою порошкам мінералів з їх негативною мікроабразивністю [7]. Результати дослідження свідчать про потужний потенціал хімії координаційних комплексних сполук у експериментальному вивченні проблем механохімії тертьової поверхні.

Висновки. Досліджено зношені поверхні загартованих зразків сталі мартенситного класу після тертя в естерних розчинах біс-хелатів магнію(II) і виявлено ефекти їх механохімічного (нетермічного) насичення катіоном магнію. Його розподіл у квазірівноважних прошарках псевдокарбідних і нанооксидних сполук заліза в шарі тертьового нано(мікро)-композита Fe–C–O–Mg на субмікронних глибинах зареєстровано та вивчено вперше за відсутності сірки. Магній “потіснив” вуглець та “розкиснив” тертьовий шар, зв’язуючи кисень та відновлюючи залізо, що забезпечило вищу в’язкість структури.

У механохімічній псевдокарбідній структурі (BC I типу) магній знаходиться в особливому фізично-хімічному стані, пояснення природи якого потребує подальшого дослідження. Цей стан проявляється у виникненні електронних переходів, заборонених правилами відбору.

Підтверджено трибологічну ефективність комплексів біс(додецилацетоацетато)- та біс(*N*-метилдеканогідроксамато)магнію(II) як перспективних змащувальних додатків нового покоління до сучасних екологічно чистих мастильних матеріалів, які здатні конкурувати з природними серпентинітами, але на відміну від них є розчинними в органічному середовищі.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Денежный Дж.Т. Нанотехнологические и нанотрибологические аспекты смазок. Харьков: АССА, 2016. 378 с.
2. Dzyuba V.I., Koval L.I., Ilnitska O.L., Pekhnyo V.I. Biomimetic approach to the design of antiwear additives to eco-friendly lubricating compositions. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2011. **12**, № 2. С. 517–520.
3. Morina A., Liskiewicz T., Neville A. Designing new lubricant additives using biomimetic. *WIT Transact. Ecol. Environ.* 2006. **87**. P. 157–166. <https://doi.org/10.2495/DN060151>
4. Коваль Л.І., Дзюба В.І., Ільницька О.Л., Пехньо В.І., Міщук О.О. Координаційні сполуки металів життя та біолігандів як модельні добавки до екобезпечних мастильних композицій. *Хімія, фізика та технологія поверхні*. 2015. **6**, № 1. С. 147–164. <https://doi.org/10.15407/hftp06.01.147>
5. Пехньо В.І., Коваль Л.І., Дзюба В.І., Ільницька О.Л. Ефект трибодифузії центрального атому комплексу-присадки з утворенням протизношувальних гібридних наноструктур. *Прикладная физико-неорганическая химия*: (Тез. докл. Междунар. конф.) (Севастополь, 2–7 окт. 2011). Севастополь, 2011. С. 60.
6. Yu H., Xu Y., Shi P., Wang H., Wei M., Zhao K., Xu B. Microstructure, mechanical properties and tribological behaviour of tribofilm generated from natural serpentine mineral powder as lubricant additive. *Wear*. 2013. **297**, Iss. 1–2. P. 802–810. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2012.10.013>
7. Міщук О.О., Юдіна В.В., Цаплій М.П. Проблеми механохімічної активності мікродисперсного гідросилікату в контактній зоні сталеві пари тертя. *Проблеми тертя та зношування*. 2013. № 1. С. 4–20. [https://doi.org/10.18372/0370-2197.1\(60\).5764](https://doi.org/10.18372/0370-2197.1(60).5764)
8. Міщук О.О. Вторинні структури тертьових поверхонь металу: Дослідження методами електронної спектроскопії. *Сучасні технології промислового комплексу: базові процесні інновації*: Матеріали IV Міжнар. наук.-практ. конф. (Херсон, 12–16 вересня 2018). Херсон: ХНТУ, 2018. С. 27–31.
9. Karaulov A.K., Cherednichenko G.I., Romanov V.S. et.al. Tribological problems of surfactant application in lubricants. *Surfactant: Transact. World Congress, D.-A. (Munche, 1984)*. Munche, 1984. P. 237–246.

10. Міщук О.О., Ярмолюк Б.М., Велігорська Ю.В., Коваль Л.І., Дзюба В.І. Рольова відмінність магнію та кальцію за умов механохімічної релаксації сталевих поверхонь у зоні тертя. *Сучасні технології промислового комплексу-2017*: Матеріали III Міжнар. наук.-практ. конф. (Херсон, 12–17 вер. 2017). Херсон: ХНТУ, 2017. С. 181–182.
11. Белоус М.В., Черепин В.Т., Васильев М.А. Превращения при отпуске стали. Москва: Металлургия, 1973. 232 с.
12. Міщук О.О., Дзюба В.І., Коваль Л.І., Телемко О.В., Пехньо В.І. Механохімічні перетворення сталевих поверхонь тертя під впливом вільних від сірки поверхнево-активних комплексів молібдену. *Проблеми тертя та зношування*. 2012. Вип. 57. С. 256–272. <https://doi.org/10.18372/0370-2197.57.3609>
13. Koval L.I., Dzyuba V.I., Von V.V., Ilnitska O.L., Pekhnyo V.I. Synthesis and structure of anhydrous complexes of magnesium(II) with β -ketoesters of higher alcohols. *Polyhedron*. 2009. **28**, Iss. 13. P. 2698–2702. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2009.05.034>
14. Lawniczak-Jablonska K., Kachniarz Ja., Spolnik Z., Libera Jo., Dynowska E., Nadolny A., Sadowski Ja. The use of Mn La line chemical effects in X-ray analysis to probe sample homogeneity. *J. Anal. Atom. Spectrom.* 1999. **14**, Iss. 3. P. 461–464. <https://doi.org/10.1039/A807431C>
15. Иванов В.Ш., Брытов И.А., Кораблев В.В., Козырева Н.А., Кузнецова Т.В., Цукерман Е.А., Киселева И.И. Атлас оже-спектров химических элементов и их соединений: Деп. рукоп. № 6359-В86 / Московский химико-технологический институт. Москва: ЦИОНТ ПИК ВИНТИ, 1986. 201 с.

Надійшло до редакції 16.03.2020

REFERENCES

1. Denezhny, J. T. (2016). Nanotechnological and nanotribological aspects of greases. Kharkov: ASSA (in Russian).
2. Dzyuba, V. I., Koval, L. I., Ilnitska, O. L. & Pekhnyo, V. I. (2011). Biomimetic approach to the design of antiwear additives to eco-friendly lubricating compositions. *Phys. Chem. Solid State*, 12, No. 2, pp. 517-520.
3. Morina, A., Liskiewicz, T. & Neville, A. (2006). Designing new lubricant additives using biomimetic. *WIT Transact. Ecol. Environ.*, 87, pp. 157-166. <https://doi.org/10.2495/DN060151>
4. Koval, L. I., Dzyuba, V. I., Ilnitska, O. L., Pekhnyo, V. I. & Mishchuk, O. A. (2015). Coordination compounds of life metals and bioligands as model additives to eco-friendly lubricating compositions. *Khimia, Fizyka ta Tekhnologia Poverkhni*, 6, No. 1, pp. 147-164 (in Ukrainian). <https://doi.org/10.15407/hftp06.01.147>
5. Pekhnyo, V. I., Koval, L. I., Dzyuba, V. I. & Ilnitska, O. L. (2011, October). Tribodiffusive effect of central atom of a complex additive with a creation of antiwear hybrid nanostructures. *Proceedings of the International Conference Applied physical-inorganic chemistry*, (pp. 60), Sevastopol, Ukraine (in Ukrainian).
6. Yu, H., Xu, Y., Shi, P., Wang, H., Wei, M., Zhao, K. & Xu, B. (2013). Microstructure, mechanical properties and tribological behaviour of tribofilm generated from natural serpentine mineral powder as lubricant additive. *Wear*, 297, Iss. 1-2, pp. 802-810. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2012.10.013>
7. Mishchuk, O. A., Yudina, V. V. & Tsapliy, M. P. (2013). Problems of tribochemical activity of micro-dispersive hydrosilicate at contact zone of a steel friction pair. *Probl. Friction Wear*, No. 1, pp. 4-20 (in Ukrainian). [https://doi.org/10.18372/0370-2197.1\(60\).5764](https://doi.org/10.18372/0370-2197.1(60).5764)
8. Mishchuk, O. A. (2018, September). Secondary structures on friction surfaces of metal: Investigations by the method of electron spectroscopy. *Proceedings of the IV International Scientific Practical Conference Modern technologies of industrial complex: basic process innovations* (pp. 27-31), Kherson: KhNTU (in Ukrainian).
9. Karaulov, A. K., Cherednichenko, G. I., Romanov, V. S. & et al. (1984). Tribological problems of surfactant application in lubricants. *Proceedings of the World Congress Surfactant, D.-A*, (pp. 237-246), Munchen.
10. Mishchuk, O. A., Yarmoliuk, B. M., Veligorska, Yu. V., Koval, L. I. & Dzyuba, V. I. (2017, September). A role difference of magnesium and calcium in conditions of tribochemical relaxation of steel surfaces in the friction zone. *Proceedings of the III International Scientific Practical Conference Modern technologies of industrial complex-2017*, (pp. 181-182), Kherson: KhNTU (in Ukrainian).
11. Belou, M. V., Cherepin, V. T. & Vasiliev, M. A. (1973). Transformations at the tempering of steel. Moscow: Metallurgia (in Russian).
12. Mishchuk, O. A., Dzyuba, V. I., Koval, L. I., Telemko, O. V. & Pekhnyo, V. I. (2012). Tribochemical transformation of steel friction surfaces at action of non-sulfur surface-active complexes of molybdenum. *Problemy Tertya ta Znoshuvannya*, Iss. 57, pp. 256-272 (in Ukrainian). <https://doi.org/10.18372/0370-2197.57.3609>

13. Koval, L. I., Dzyuba, V. I., Bon, V. V., Ilnitska, O. L. & Pekhnyo, V. I. (2009). Synthesis and structure of anhydrous complexes of magnesium(II) with β -ketoesters of higher alcohols. *Polyhedron*, 28, Iss. 13, pp. 2698-2702. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2009.05.034>
14. Lawniczak-Jablonska, K., Kachniarz, Ja., Spolnik, Z., Libera, Jo., Dynowska, E., Nadolny, A. & Sadowski, Ja. (1999). The use of Mn L α line chemical effects in X-ray analysis to probe sample homogeneity. *J. Anal. Atom. Spectrom.*, 14, Iss. 3, pp. 461-464. <https://doi.org/10.1039/A807431C>
15. Ivanov, V. Sh., Brytov, I. A., Korablev, V. V., Kozyreva, N. A., Kuznetsova, T. V., Tsukerman, Ye. A. & Kiseleva, I. I. (1986). Atlas of Auger spectra for chemical elements and their compounds: Deposited Manuscript No. 6359-B86 / Moscow Chemical Technology Institute. Moscow: TsIONT PIK VINITI (in Russian).

Received 16.03.2020

О.А. Мищук¹, Л.И. Коваль²,
В.И. Дзюба², В.И. Пехньо²

¹ ГП “НИИ нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности “МАСМА”, Киев

² Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины, Киев

E-mail: mishchuk@masma.ua, l_koval@ionc.kiev.ua

ОСОБЕННОСТИ БИС-ХЕЛАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ МАГНИЯ(II), КАК ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЕЗОПАСНЫХ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫХ СМАЗОЧНЫХ ДОБАВОК НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ, В АСПЕКТАХ МЕХАНОХИМИИ СТАЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ

В исследовании обнаружено особенное состояние катиона магния, с появлением запрещенных правилами отбора электронных переходов, в нанослое переходного псевдокарбида железа, механохимически образованного в составе поверхностного слоя трения стали. Изучено комплексное нанотонкопленочное строение последнего. Сделан вывод о возможности эффективной замены минеральных порошков серпентинитов – природных гидросиликатов магния – синтетическими бис-хелатами магния(II) как смазочными добавками нового поколения.

Ключевые слова: бис-хелаты магния(II), сталь, трение, нанослой, оже-спектроскопия.

О.А. Mishchuk¹, L.I. Koval²,
V.I. Dzyuba², V.I. Pekhnyo²

¹ Scientific and Research Institute for Crude Oil and Petrochemical Referring “MASMA”, Kyiv

² V.I. Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry of the NAS of Ukraine, Kyiv

E-mail: mishchuk@masma.ua, l_koval@ionc.kiev.ua

PECULIARITIES OF BIS-CHELATE COMPLEXES OF MAGNESIUM(II) AS ECOLOGICALLY SAFE AND HIGHLY EFFECTIVE LUBRICATING ADDITIVES OF NEW GENERATION IN ASPECTS OF TRIBOCHEMISTRY OF STEEL SURFACE

The specific character of magnesium cation in the nanolayer of iron transitive pseudo-carbide which is created tribochemically in the composition of tribofilm of the steel friction surface is found. This specific character of magnesium appears with the emergence of intra-atomic electronic transitions which are forbidden by the selection rules. In particular, the magnesium cation can be used as an atomic probe to study the construction and origin of a friction surface layer (tribofilm). This work concerns the nanomechanical-chemical transformations of a steel friction surface layer of submicron thickness and the creation of a tribofilm. The complex nanothin-layer structure of the tribofilm is examined by the methods of SEM, EPMA, AES (submicroprobe), and argon ion nano-etching. It is found that the metal chelates which are synthesized by the authors, are the donors of a metal cation to a structure of quasi-equilibrium under-surface-friction nanolayers of iron pseudo-carbide and nano-oxide compounds. Finally, a conclusion of the opportunity to alternate effectively the mineral powders of serpentines – natural magnesium hydrosilicate – by the synthetic bis-chelate complexes of magnesium(II) as lubricating additives of a new generation is made.

Keywords: bis-chelates of magnesium(II), steel, friction, nanolayers, Auger spectroscopy.