

**РОСЖЕЛДОР**  
**Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение**  
**высшего образования**  
**«Ростовский государственный университет путей сообщения»**  
**(ФГБОУ ВО РГУПС)**

*На правах рукописи*

**Шишияну Дарья Николаевна**

**ВЛИЯНИЕ ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ**  
**ПОЛИМЕРНЫХ ПРИСАДОК К СМАЗОЧНЫМ МАТЕРИАЛАМ**  
**НА ПРОТИВОИЗНОСНЫЕ СВОЙСТВА ТРИБОСИСТЕМ,**  
**РАБОТАЮЩИХ В УСЛОВИЯХ ГРАНИЧНОГО ТРЕНИЯ**

Специальность 2.5.3 – Трение и износ в машинах

**ДИССЕРТАЦИЯ**

на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Научный руководитель –  
доктор физико-математических наук  
профессор Ю. Ф. Мигаль

Ростов-на-Дону

2022

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ .....	4
1 СОСТОЯНИЕ ВОПРОСА .....	10
1.1 Роль смазочного материала в условиях граничного трения .....	10
1.2 Присадки и добавки к смазочным материалам: ассортимент и механизм действия .....	15
1.2.1 Обзор противоизносных/противозадирных присадок .....	16
1.2.2 Фосфорсодержащие противоизносные/противозадирные присадки .....	21
1.2.3 Использование неорганических добавок к смазочным материалам .....	26
1.3 Современное теоретическое описание трибологических процессов методами квантовой механики и квантовой химии .....	27
1.4 Цель и задачи исследования .....	34
2 КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ МЕХАНИЗМА ДЕЙСТВИЯ ПРИСАДОК ФОСФОРОВОЛЬФРАМАТОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ В ПРОЦЕССЕ ТРЕНИЯ .....	36
2.1 Структура молекул фосфоровольфраматов щелочных металлов .....	37
2.2 Перестройка структуры молекул фосфоровольфраматов щелочных металлов вблизи поверхности железа .....	39
2.3 Квантово-химическое моделирование адсорбции молекул присадок фосфоровольфраматов на поверхности железа .....	43
2.3.1 Адсорбция фосфоровольфраматов на поверхности железа. Кластерная модель .....	44
2.3.2 Энергия адсорбции фосфоровольфраматов на поверхности железа в модели пластины .....	54
2.4 Выводы .....	60
3 МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ .....	62
3.1 Синтез фосфоровольфраматов щелочных металлов и серебра .....	64
3.1.1 Синтез метафосфатов металлов $MePO_3$ путем термической дегидратации дигидрофосфатов $MeH_2PO_4$ .....	64
3.1.2 Синтез фосфоровольфраматов $MePWO_6$ .....	66
3.2 Методика испытаний смазочных материалов, модифицированных	

присадками фосфоровольфраматов щелочных металлов и серебра .....	69
<b>4 УЛУЧШЕНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК СМАЗОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ ПРИ ВВЕДЕНИИ ПРИСАДОК ФОСФОРОВОЛЬФРАМАТОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ И СЕРЕБРА .....</b>	<b>72</b>
4.1 Трибологические, физико-химические и реологические свойства смазочных материалов, модифицированных присадками фосфоровольфраматов щелочных металлов и серебра .....	72
4.2 Образование и стабильность смазочных пленок в присутствии присадок фосфоровольфраматов щелочных металлов .....	92
4.3 Экологический аспект применения фосфоровольфраматов щелочных металлов в качестве присадок к смазочным материалам .....	101
4.4 Выводы .....	101
<b>5 ПРАКТИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ПРИМЕНЕНИЮ СМАЗОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ С ПРИСАДКАМИ ФОСФОРОВОЛЬФРАМАТОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ .....</b>	<b>104</b>
5.1 Назначение и конструкция буксовых узлов пассажирских и грузовых вагонов .....	104
5.2 Разработка стенда, моделирующего условия работы буксового узла вагона .....	107
5.3 Испытание смазочных материалов для буксовых узлов вагонов с присадкой фосфоровольфрамата .....	111
5.4 Выводы .....	114
<b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....</b>	<b>115</b>
<b>СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ .....</b>	<b>117</b>
<b>ПРИЛОЖЕНИЕ А. Межъядерные расстояния (Å) и углы между связями (°)     в молекулах неорганических соединений .....</b>	<b>130</b>
<b>ПРИЛОЖЕНИЕ Б. Программный комплекс ADF для квантово-химических     расчетов в рамках теории функционала плотности .....</b>	<b>132</b>
<b>ПРИЛОЖЕНИЕ В. Технический акт испытаний .....</b>	<b>136</b>

## ВВЕДЕНИЕ

*Актуальность темы исследования.* Один из эффективных методов повышения износостойкости трибосистем, работающих в режиме граничного трения, – это использование смазочных материалов, образующих прочные граничные слои на контактирующих поверхностях. В связи с этим возникает необходимость в получении на трибоконтакте вторичных структур, обладающих способностью направленно изменять трибологические параметры узла трения.

Актуальность этой проблемы возрастает с ужесточением нагрузочно-скоростных режимов эксплуатации современных машин, механизмов и транспортных систем, а также современных требований по экологии [1].

Используемые в настоящее время металл- и хлорсодержащие присадки не отвечают современным требованиям экологичности, а органические серо- и фосфорсодержащие – не обладают достаточной термостабильностью [2–4]. Помимо этого, образующиеся в процессе трения органические радикалы и ионы способствуют химическому разложению смазочного материала, образованию оксидов, карбидов и смолистых отложений, ухудшающих его эксплуатационные свойства.

Попытки направленного улучшения свойств смазочных материалов за счет использования неорганических добавок (дисульфида молибдена, графита, порошков мягких металлов и их оксидов и т. д.) затруднены значительной лиофобностью неорганических веществ [5].

Актуальность этой проблемы обусловлена еще и тем, что, несмотря на активную работу ученых в России, Белоруссии, Японии, Корее, Израиле, Германии, США, Китае, Финляндии, в настоящее время нет четких представлений о механизмах процессов, протекающих на фрикционном контакте с учетом эволюции свойств смазочных материалов.

Для решения проблемы необходимо подключение достижений физики, трибохимии и компьютерного моделирования, что дает возможность описать трибологические процессы на наноструктурном и атомном уровнях [6]. Это

позволяет достигнуть существенного прогресса за счет применения неорганических фосфорсодержащих присадок к смазочным материалам, способствующих перестраиванию структуры и свойств поверхностного слоя. Изучение механизма и исследование кинетики образования вторичных структур на трибоконтакте является не только весьма актуальным, но и позволяет разработать технологию создания высокоэффективных неорганических фосфорсодержащих присадок к смазочным материалам [7–11].

Настоящая работа посвящена решению выдвинутых проблем, что делает ее актуальной как в теоретическом плане, так и в инженерной практике.

***Степень разработанности темы исследования.*** Изучению трибохарактеристик смазочных материалов в условиях граничного трения посвящен целый ряд исследований отечественных и зарубежных ученых. Это работы Ф. Ф. Боудена, Ч. Кайдаса, И. А. Буяновского, Р. М. Матвеевского, А. М. Данилова, Г. И. Фукса, В. В. Синицына, Б. П. Тонконогова.

В качестве противоизносных и противозадирных присадок неорганической природы, способных растворяться в базовых маслах пластичных смазок, показали себя полифосфаты метафосфатного состава и некоторые гетерополифосфаты. Однако теоретическое обоснование эффективности этих соединений в качестве присадок к смазочным материалам представлено недостаточно. Современные квантово-химические расчеты позволяют заполнить этот пробел, раскрывая механизм действия присадок к смазочным материалам.

***Цель и задачи исследования.*** Цель работы – установление теоретических и экспериментальных закономерностей формирования вторичных структур из смазочных материалов на поверхностях трения и разработка на их основе нового типа фосфорсодержащих присадок – фосфоровольфраматов щелочных металлов.

Для этого были поставлены следующие задачи.

- 1 Выполнить синтез присадок фосфоровольфраматов щелочных металлов, исследовать свойства полученных соединений и определить их структуру.

2 Исследовать поведение молекул фосфоровольфраматов в процессе трения и установить механизм действия этих соединений в качестве присадок к смазочным материалам.

3 Провести триботехнические испытания антифрикционных, противоизносных и противозадирных свойств смазочных материалов с присадками фосфоровольфраматов щелочных металлов.

4 Установить степень соответствия теоретических выводов результатам экспериментальных исследований.

5 Осуществить промышленную проверку эффективности смазочных материалов с разработанными присадками и дать практические рекомендации по их использованию.

**Научная новизна.** Научная новизна темы исследования заключается в разработке методов повышения износостойкости трибосопряжений на основе изучения вторичных структур из смазочных материалов, обладающих способностью направленно изменять трибологические параметры узла трения. К наиболее значимым научным результатам относятся следующие:

1 На базе комплекса вычислительных программ Amsterdam Density Functional (ADF), основанного на приближении теории функционала плотности (DFT), определены параметры структуры фосфоровольфраматов щелочных металлов.

2 Установлен механизм действия неорганических фосфорсодержащих полимерных присадок к смазочным материалам, основанный на принципах квантовой химии и подтвержденный результатами проведенных расчетов и экспериментов.

3 Обоснована эффективность применения фосфоровольфраматов в качестве противоизносных присадок к смазочным материалам в широком диапазоне температур.

### ***Теоретическая значимость исследования***

1 Изучен механизм образования граничных слоев присадкой фосфоровольфрамата в процессе трения, описаны трибохимические превращения присадки, обуславливающие ее противоизносные свойства.

2 Разработана и опробована методика оценки эффективности соединения в качестве присадки к смазочным материалам для граничного трения, основанная на компьютерном моделировании и квантово-химических расчетах.

### ***Практическая значимость исследования***

1 Синтезированы фосфорсодержащие присадки, которые обладают специфическим набором свойств: они экологически безопасны, олеофильны, термостабильны и могут использоваться в качестве противоизносных и противозадирных присадок. Вещества этого типа благодаря прочности связей в них могут применяться в области повышенных температур. Этот факт был отмечен в международном издании Tribology International [12].

2 Проведены исследования пластичных смазочных материалов и смазочных масел для железнодорожной техники с присадками фосфоровольфраматы. Показано, что введение этих соединений улучшает трибологические характеристики и продлевает ресурс службы смазочных материалов.

3 По результатам стендовых и промышленных испытаний смазочные материалы с разработанными присадками рекомендованы к использованию для буксовых узлов вагонов и позволяют значительно повысить износостойкость данной трибосистемы.

***Методология диссертационного исследования.*** Для решения поставленных задач использовались современные теоретические методы, базирующиеся на принципах квантовой механики и квантовой химии. Для проведения расчетов использовался комплекс программ Amsterdam Density Functional, позволяющий выполнять геометрическую оптимизацию структур, т. е. минимизацию полной энергии системы. Экспериментальные исследования смазочных материалов с присадками проводились по стандартным методикам на

машинах трения различной конструкции, а также на специально разработанном стенде, моделирующем работу буксового узла вагона.

### ***Положения, выносимые на защиту***

1 Методика расчетов структуры фосфоровольфраматов щелочных металлов и прочности их связи с металлической поверхностью, обеспечивающей длительное сохранение смазочной пленки на поверхности.

2 Результаты исследования механизма смазочного действия присадок фосфоровольфраматов щелочных металлов на поверхности железа. Этот механизм обусловлен особенностями строения фосфоровольфраматов, их способностью образовывать цепочечные и трехмерные структуры на поверхности металла.

3 Итоги выполненных триботехнических испытаний смазочных материалов с присадками фосфоровольфраматов щелочных металлов в виде снижения коэффициента трения на 20–30 %, износа в 1,5–2 раза, увеличения срока работоспособности смазочного материала в 2 раза.

***Степень достоверности результатов*** определяется корректной постановкой цели и исследовательских задач. Теоретические результаты получены с использованием современных компьютерных программ. Эксперименты выполнялись на своевременно поверенном оборудовании, при 3–5 параллельных опытах с последующей статистической обработкой результатов.

***Апробация работы.*** Основные результаты диссертационной работы опубликованы в журналах, включенных в Российский индекс научного цитирования: «Трение и смазка в машинах и механизмах» (Москва, 2013 г.), «Вестник Ростовского государственного университета путей сообщения» (Ростов-на-Дону, 2013, 2019 г.), «Экологический вестник научных центров ЧЭС» (Краснодар, 2014 г.), а также в электронном журнале «Advances in Materials Physics and Chemistry» (2013 г.), индексируемом в базе данных Web of Knowledge, и Russian Journal of Applied Chemistry (2017 г.), индексируемом в базе данных SCOPUS.



Основные результаты исследований прошли апробацию на международных конференциях «Поликомтриб» (Гомель, 2011, 2013, 2015 гг.), «Трибология и надежность» (Санкт-Петербург, 2011, 2013 гг.), «Транспорт» (Ростов-на-Дону, 2013, 2014, 2015, 2016 гг.), «Механика и трибология транспортных систем» (Ростов-на-Дону, 2011 г.), «Современная наука: теория и практика» (Ставрополь, 2011 г.); всероссийских конференциях «Транспорт» (Ростов-на-Дону, 2011, 2012 гг.), «Проблемы машиноведения: трибология – машиностроению» (Москва, 2012 г.), «Физико-химический анализ: состояние, проблемы, перспективы развития» (Махачкала, 2012 г.), «Современное развитие науки и техники» (Ростов-на-Дону, 2017 г.).

**Публикации.** По теме диссертации опубликованы 23 работы, из них 22 печатных, в том числе 5 работ в изданиях, рекомендованных ВАК, 1 – в журнале, индексируемом в базе данных SCOPUS, 1 – в электронном журнале, индексируемом в базе данных Web of Knowledge.

**Структура и объем работы.** Диссертация состоит из введения, 5 глав, заключения, списка литературы из 107 наименований, 3 приложений. Общий объем диссертации составляет 136 страниц.

## 1 СОСТОЯНИЕ ВОПРОСА

### 1.1 Роль смазочного материала в условиях граничного трения

Огромные экономические потери при эксплуатации машин и механизмов связаны в первую очередь с процессами трения и износа деталей. Минимизация потерь на трение и износ становится задачей государственного масштаба в большинстве развитых стран мира.

Одним из наиболее распространенных и широко известных способов обеспечения долговечности и надежности машин и механизмов, минимизации энергетических потерь при эксплуатации деталей и узлов трения является применение смазочных материалов как одного из компонентов трибосопряжения.

Минимальные потери на трение и износ наблюдаются при работе узлов трения в режиме гидродинамической смазки, условием реализации которого является наличие слоя смазочного материала, превышающего по толщине суммарную высоту микронеровностей трущихся поверхностей. В этом случае смазочный материал осуществляет полное разделение трущихся поверхностей, и при эксплуатации смазанного таким образом трибосопряжения внешнее трение твердых тел заменяется существенно меньшим трением внутренних слоев смазочного материала.

Однако такой режим смазки не всегда может быть осуществлен. Это связано с режимом работы трибосопряжения (большие нагрузки и малая скорость перемещения), геометрией узла трения, высокими температурами эксплуатации и т. д. Кроме того, непосредственный контакт поверхностей трибосопряжения возникает в те или иные моменты при эксплуатации практически всех тяжело нагруженных узлов трения (например, при пуске и остановке). В этих случаях узлы трения работают в режиме граничной смазки, при котором поверхности от непосредственного контакта и последующего износа, задира и заедания предохраняют только граничные смазочные слои. Коэффициенты трения при работе в таком режиме смазки существенно выше, чем при работе в режиме

жидкостной смазки, и изнашивание пар трения неизбежно. При этом эффективность смазочного материала определяется не объемно-механическими свойствами, а способностью его компонентов образовывать прочные граничные слои на поверхностях пар трения, снижающие потери на трение и препятствующие износу, задиру и заеданию деталей и узлов трения [13].

Даже самые совершенные современные методы механической обработки не позволяют получить идеально гладкую и ровную поверхность – поверхности пар трения имеют микронеровности различных видов. В процессе трения истинная площадь контакта может быть в тысячи раз меньше номинальной и приходится на многочисленные отдельные микровыступы, имеющиеся на обеих поверхностях трибосопряжения. В ходе работы узла трения это приводит к возникновению на микроучастках резкого значительного локального повышения давления и температуры, сопровождающегося катастрофическим износом пар трения, а также к заеданию и разрушению. В режиме жидкостной смазки полное разделение трущихся поверхностей слоем смазочного материала позволяет предотвратить указанные выше явления, однако при граничной смазке они неизбежны. Кроме того, резкое локальное повышение температуры может вызывать деструкцию компонентов смазочного материала с образованием оксидов, карбидов и смолистых отложений, ухудшающих его качество.

Протекание таких нежелательных процессов, как коррозия, образование смолистого остатка и углеродистых отложений, и, напротив, желательная минимизация трения и износа напрямую зависят от химического состава смазочного материала. Наиболее широко используемыми смазочными материалами являются масла на нефтяной основе, состоящие из смеси углеводородов различного строения (базовое масло) и в большинстве случаев специально вводимых для улучшения физико-химических, объемно-механических и триботехнических свойств компонентов (присадок).

По механизму действия присадки к смазочным материалам делят на поверхностно-активные и химически активные. Смазочное действие первых основано на образовании адсорбционных слоев (например, из высших

карбоновых кислот), препятствующих непосредственному контакту трущихся тел. Тот факт, что смазочные свойства материалов напрямую зависят от их поверхностной активности, был отмечен еще в первых экспериментальных исследованиях различных смазочных материалов.

Смазочные материалы могут содержать поверхностно-активные компоненты, которые вводятся специально или образуются в результате окисления углеводородов нефти в процессе хранения и эксплуатации [14]. Продуктами превращения углеводородов являются жирные карбоновые кислоты и их соли (мыла) и высшие спирты. Эти вещества состоят из неполярного углеводородного радикала, обеспечивающего растворимость в масляной основе, и полярной группы – карбоксильной  $-\text{COOH}$  или гидроксильной  $-\text{OH}$ , обеспечивающих поверхностную активность. Подобное строение – углеводородный радикал и функциональная группа – имеют и специально вводимые компоненты.

Взаимодействие смазочного материала с поверхностью происходит в несколько стадий. На первом этапе происходит физическая адсорбция молекул смазочного материала на поверхностях трения, причем адсорбируются наиболее поверхностно-активные вещества (полярные молекулы). неполярные молекулы также могут образовывать адсорбционный слой, поскольку поверхность металла или полярные молекулы, расположенные рядом, могут индуцировать в них дипольный момент. Следует отметить, что физическая адсорбция представляет собой обратимый процесс, т. е. в определенный момент устанавливается динамическое равновесие между адсорбированными на поверхности молекулами и молекулами, находящимися в среде смазочного материала. Адсорбированные молекулы направлены полярными группами к поверхности раздела, а неполярными (углеводородными радикалами) – в сторону объема среды и образуют мономолекулярный слой (рисунок 1.1). Поверх монослоя адсорбируются другие молекулы в виде димеров, в которых они ориентированы полярными группами друг к другу, а неполярными хвостами наружу. В образовавшемся таким образом

полимолекулярном граничном слое при трении сдвиг происходит по поверхности раздела, образованной неполярными хвостами [15].

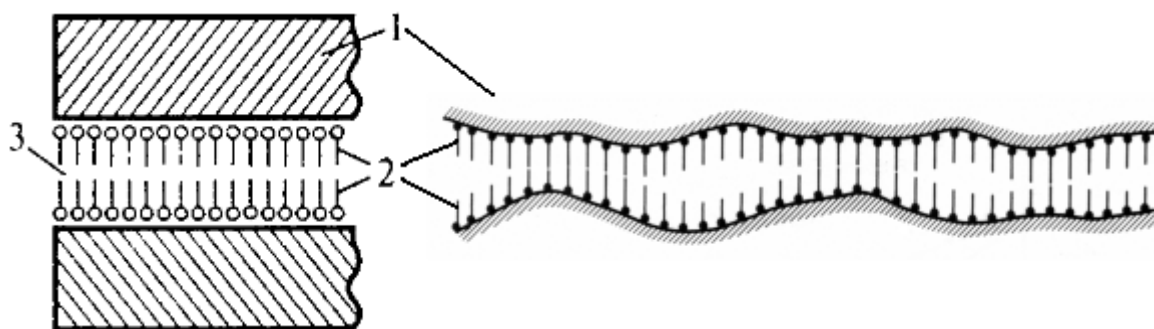


Рисунок 1.1 – Модель контакта при граничной смазке:

1 – поверхность трения; 2 – адсорбированные молекулы;

3 – поверхность сдвига [16, 17]

Однако в более жестких условиях работы поверхностно-активные вещества оказываются малоэффективными [18], граничные слои адсорбционной природы разрушаются и не способны предотвратить металлический контакт поверхностей трибосопряжения. Для расширения диапазона рабочих температур и нагрузок трибосопряжения в смазочные материалы вводят химически активные присадки, которые обеспечивают образование на поверхностях трибосопряжения более прочных граничных слоев. Химически активные присадки, разлагаясь в процессе трения, выделяют активные элементы, чаще всего серу, фосфор, хлор, которые, взаимодействуя с металлической поверхностью, образуют модифицированные слои [19]. Химически активные присадки также обладают определенной поверхностной активностью, что позволяет им концентрироваться на поверхностях трения на первом этапе взаимодействия.

В этом случае огромное влияние на смазочное действие оказывают различные процессы, активируемые трением, – так называемые трибохимические реакции. В процессе трения на отдельных участках поверхностей происходит локальное выделение значительного количества энергии, образуются большие градиенты температур и напряжений, что приводит к возможности протекания

таких реакций, которые в статических условиях характеризуются более высокими энергиями активации и требуют значительно более высоких температур. Поэтому в статических условиях некоторые из таких реакций маловероятны или даже термодинамически невозможны.

Протекание трибохимических реакций обусловлено фрикционным разогревом зоны контакта, каталитическим воздействием обнажающейся в результате изнашивания крайне активной ювенильной металлической поверхности, эмиссией экзоэлектронов с поверхности металла [13].

Участвуя в трибохимических реакциях, химически активные присадки претерпевают существенные превращения или разлагаются с выделением активных компонентов. Эти компоненты образуют на поверхности металла модифицированный граничный слой, защищающий поверхности трения от износа даже в тяжелых режимах работы. Последовательность стадий образования граничных слоев в процессе трения в представлении Кайдаса [20] такова:

- активируемые трением участки металла (обычно на вершинах микронеровностей) эмитируют экзоэлектроны и заряжаются положительно;
- экзоэлектроны взаимодействуют с адсорбированными или находящимися вблизи поверхности молекулами смазочного материала с образованием отрицательно заряженных ионов, ион-радикалов или радикалов, которые затем хемосорбируются на положительно заряженных участках поверхности металла;
- образовавшиеся радикалы взаимодействуют с поверхностью, покрытой хемосорбированным слоем, и затем происходят их дальнейшие превращения.

На первом этапе взаимодействия химически активных присадок с поверхностью трения происходит физическая адсорбция присадок. При ужесточении режима трения эти присадки образуют на поверхности хемосорбционные комплексы, а затем металлоорганические граничные пленки, обеспечивающие смазочное действие при умеренных нагрузках и температурах [21]. При дальнейшем ужесточении режима трения происходит разложение этих комплексов с выделением активных компонентов, которые, взаимодействуя с

поверхностью, образуют модифицированные неорганические слои (оксиды, сульфиды и т. д.).

Введение в смазочный материал химически активных присадок позволяет снизить коэффициент трения за счет предотвращения заедания и разделения поверхностей трения, облегчить приработку трущихся деталей, предотвратить задир в тяжелых условиях работы трибосопряжения и заменить изнашивание металлической поверхности более мягким коррозионно-механическим изнашиванием модифицированных граничных слоев. В целом режим смазки в присутствии химически активных присадок определяется двумя конкурирующими процессами – образованием и изнашиванием модифицированных слоев.

## **1.2 Присадки и добавки к смазочным материалам: ассортимент и механизм действия**

Для улучшения эксплуатационных свойств смазочных материалов в них вводят присадки и добавки. В большинстве своем присадки представляют собой органические маслорастворимые соединения, обычно количество вводимой присадки не превышает нескольких процентов. В качестве добавок используют высокодисперсные твердые наполнители неорганической природы (графит, дисульфид молибдена, порошки мягких металлов и др.).

По функциональному действию выделяют присадки, улучшающие трибологические характеристики смазочных материалов, моющие присадки (детергенты и дисперсанты), диспергирующие присадки (дисперсанты), антиокислительные присадки, депрессорные присадки (депрессаторы), антикоррозионные (защитные), антипенные присадки, вязкостные (загущающие) [22].

Для придания смазочному материалу комплекса необходимых физико-химических, реологических и трибологических свойств в него вводят присадки разного функционального назначения, причем присадки должны быть

совместимы как с базовым маслом смазочного материала, так и друг с другом. При создании композиций (пакетов) присадок следует иметь в виду, что отдельные компоненты могут оказывать друг на друга как синергетическое, так и антагонистическое действие.

### ***1.2.1 Обзор противоизносных/противозадирных присадок***

По типу оказываемого действия присадки, улучшающие трибологические свойства смазочных материалов, могут быть разделены на антифрикционные, противоизносные и противозадирные (таблица 1.1).

Классификация присадок по типу действия является наиболее общей, в действительности же в зависимости от структуры той или иной присадки можно ожидать, какое действие она будет оказывать в процессе трения. Разделение на противоизносные и противозадирные присадки не является очевидным: противоизносные присадки могут оказывать определенное противозадирное действие, и, наоборот, противозадирные присадки в ряде случаев являются и противоизносными, так как оба этих типа формируют на поверхности металла защитное покрытие. В литературе противозадирные присадки часто описывают как присадки, уменьшающие или предотвращающие сильный износ [23]. С другой стороны, антифрикционные присадки не будут оказывать противоизносный или противозадирный эффект, и, наоборот, последние не будут эффективными модификаторами трения.

Противоизносные и противозадирные присадки применяются в случаях, когда трибосопряжение работает в условиях граничного трения. При этом важно, чтобы смазочная пленка сохранялась при высоких нагрузках и температурах. В процессе трения противоизносные и противозадирные присадки претерпевают существенные превращения и формируют на поверхности металла защитный слой, называемый граничным смазочным слоем. Для этого необходимо, чтобы функциональные группы, входящие в состав присадки, могли взаимодействовать с металлической поверхностью, а при разложении или превращении присадки на



поверхности металла сразу же образовывался граничный модифицированный слой. Более того, необходимо, чтобы граничный смазочный слой был относительно мягким и пластичным, а также механически и химически устойчивым [24]. Этим требованиям соответствуют широко используемые соединения, содержащие серу, хлор, фосфор или комбинацию этих элементов.

Таблица 1.1 – Типы присадок, улучшающих трибологические свойства смазочных материалов [27]

Тип присадки	Оказываемое действие	Механизм действия	Типичные представители
Антифрикционные или модификаторы трения	Снижают коэффициент трения	Физическая адсорбция полярных молекул на металлической поверхности	Длинноцепочечные жирные кислоты и эфиры, соединения молибдена, длинноцепочечные фосфиты и фосфонаты
Противоизносные (часто также обладают средним противозадирным действием)	Уменьшают износ при легких и средних нагрузках	Химически реагируют с металлической поверхностью, формируя слой, уменьшающий фрикционный износ в условиях низких и средних температур и нагрузок	Нейтральные органические фосфаты и фосфиты, диалкилдитиофосфаты цинка
Противозадирные	Увеличивают критическую нагрузку	Химически реагируют с металлической поверхностью, формируя защитный слой, снижающий фрикционный износ при высоких температурах/нагрузках	Осерненные или хлорированные углеводороды, кислые фосфорсодержащие соединения и их смеси; мыла некоторых металлов (свинца, сурьмы, молибдена)

Различие между противоизносными и противозадирными присадками не очень четкое. Некоторые из них могут быть отнесены к противоизносным в одной области применения и к противозадирным в другой. Кроме того, ряд присадок обладает и противозадирными, и противоизносными свойствами. Как правило, считается, что противоизносные присадки образуют поверхностные граничные слои в условиях нормальных скоростей и нагрузок и тем самым замедляют износ. Противозадирные присадки предназначены для предотвращения катастрофических видов отказа трибосопряжения, таких как истирание, сваривание, заедание и задир, за счет образования защитных слоев в более тяжелых режимах эксплуатации. Противозадирные присадки, как правило, очень реакционноспособны и могут ускорять окисление масляной основы смазочного материала, коррозию деталей из цветных металлов и уменьшать срок службы трибосопряжения в целом. Поэтому использовать противозадирные присадки рекомендуется, только если в процессе эксплуатации узла трения катастрофически тяжелые режимы работы действительно возможны.

Противоизносные присадки выполняют свои функции различным образом. Одни образуют многослойные граничные пленки с толщиной, достаточной для предотвращения металлического контакта вообще и реализации гидродинамического режима смазки. Другие формируют на поверхностях монослои, которые снижают сдвиговые напряжения в месте контакта выступающих неровностей металлической поверхности, при этом могут удаляться с поверхности, но затем легко восстанавливаются. Третьи химически взаимодействуют с выступающими неровностями и медленно изменяют шероховатость поверхности, сглаживают ее за счет контролируемого удаления поверхностных слоев материала до состояния, благоприятного для восстановления гидродинамического режима смазки [25].

Противозадирные присадки предназначены для предотвращения адгезии металлических деталей и их сваривания, когда имеет место непосредственный контакт металл – металл. Это происходит при работе трибосопряжения в условиях высоких скоростей, нагрузок и температур, когда сплошность

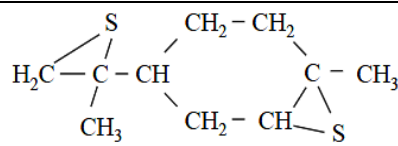
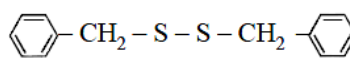
естественного защитного слоя оксида металла нарушается, а поверхностно-активные молекулы смазочного материала не создают достаточно прочный для этих условий граничный слой. Противозадирные присадки, подобно противоизносным, взаимодействуют с металлической поверхностью, образуя в зависимости от содержащегося активного элемента соответствующие соединения. Однако скорость образования защитного слоя противозадирными присадками выше, и за счет этого формирующиеся слои оказываются жестче, что позволяет предотвратить заедание, вырывание частиц металла и другие катастрофические процессы, приводящие к выходу узла трения из строя.

На сегодняшний день выбор производимых промышленностью противоизносных и противозадирных присадок огромен, еще большее количество химических соединений, проявляющих противоизносные и противозадирные свойства, описано в литературе и патентах. Чтобы быть востребованной, присадка должна быть достаточно растворима в базовом масле смазки, иметь разумную стоимость, не должна чрезмерно снижать стабильность смазки к окислению и повышать коррозионную активность металла, находящегося в контакте со смазочным материалом [26].

Противоизносные и противозадирные присадки могут быть классифицированы по химическому составу на содержащие серу, содержащие хлор, содержащие фосфор и металлорганические. Наиболее часто используемые соединения, принадлежащие к этим четырем типам присадок, представлены в таблице 1.2.

Отметим, что многие из этих соединений не отвечают требованиям экологичности, что приводит к отказу от их применения. Например, широко распространенные в качестве присадок на первых этапах развития промышленности смазочных материалов нафтенаты в настоящий момент фактически вышли из употребления, то же самое происходит и с хлорсодержащими соединениями.

Таблица 1.2 – Соединения, используемые в качестве  
противоизносных/противозадирных присадок [28]

Тип присадки	Представители	Структурная формула
Серо-содержащие	Осерненные масла	$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_x - \overset{\text{H}}{\underset{\text{S}}{\text{C}}} - \overset{\text{H}}{\text{C}} - \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} - \text{O} - \text{CH}_2 - (\text{CH}_2)_y - \text{CH}_3$
	Серосодержащие терпены	
	Серосодержащие производные олефинов	$\text{CH}_2 = \overset{\text{CH}_3}{\text{C}} - \text{C} - \text{H}_2 - \text{S} - \text{S} - \text{CH}_2 - \overset{\text{CH}_3}{\text{C}} = \text{CH}_2$ $\text{CH}_2 = \overset{\text{CH}_3}{\text{C}} - \text{S}_x - \left[ \text{CH}_2 - \overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}} - \text{S}_x \right]_n - \text{CH}_2 - \overset{\text{CH}_3}{\text{C}} = \text{CH}_2$ $\text{CH}_2 = \overset{\text{CH}_3}{\text{C}} - \text{C} - \text{H}_2 - \text{S}_x - \text{CH}_2 - \overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}} - \text{S}_y - \text{CH}_2 - \overset{\text{CH}_3}{\text{C}} = \text{CH}_2$
	Органические сульфиды (тиоэфиры)	
Хлор-содержащие	Хлорированные парафины и масла	$\begin{array}{c} \text{Cl} \quad \text{Cl} \quad \text{Cl} \\   \quad   \quad   \\ -\text{C}-\text{C}-\text{C}- \\   \quad   \quad   \end{array} \quad \text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_x - \overset{\text{H}}{\underset{\text{Cl}}{\text{C}}} - \overset{\text{H}}{\underset{\text{Cl}}{\text{C}}} - \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} - \text{O} - \text{CH}_2 - (\text{CH}_2)_y - \text{CH}_3$
Фосфор-содержащие	Органические фосфиты	$(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_3\text{P}$ $(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{O})_3\text{P}$
	Органические фосфаты	$(\text{CH}_3 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{O})_3\text{P} = \text{O}$ $(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{O})_2\text{P} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OH} \end{array}$
	Амино-фосфаты	$(\text{RO})_2\text{P} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OH} \end{array} \text{NH}_2\text{R}'$ $[(\text{RO})_2\text{P} \begin{array}{l} \text{S} \\ \parallel \\ \text{S} - \text{R}'\text{O} \end{array}]_2\text{P} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OH} \end{array} \text{NH}_2\text{R}''$
Металл-органические	Диалкилди-тиофосфаты	$\begin{array}{c} \text{RO} \quad \text{S} \\ \diagdown \quad / \\ \text{P} \\ / \quad \diagdown \\ \text{RO} \quad \text{S} \end{array} - \text{Zn} - \begin{array}{c} \text{S} \\ \parallel \\ \text{S} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{P} \\ \diagdown \quad / \\ \text{OR} \quad \text{OR} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{RO} \quad \text{S} \\ \diagdown \quad / \\ \text{P} \\ / \quad \diagdown \\ \text{RO} \quad \text{S} \end{array} - \text{Mo} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \text{O} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \text{Mo} - \begin{array}{c} \text{S} \\ \parallel \\ \text{S} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{P} \\ \diagdown \quad / \\ \text{OR} \quad \text{OR} \end{array}$
	Диалкилди-тиокарбаматы	$\begin{array}{c} \text{R} \quad \text{S} \\ \diagdown \quad / \\ \text{N} - \text{C} \\ / \quad \diagdown \\ \text{R} \quad \text{S} \end{array} - \text{Zn} - \begin{array}{c} \text{S} \\ \parallel \\ \text{S} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} - \text{N} \\ \diagdown \quad / \\ \text{R} \quad \text{R} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{R} \quad \text{S} \\ \diagdown \quad / \\ \text{N} - \text{C} \\ / \quad \diagdown \\ \text{R} \quad \text{S} \end{array} - \text{Mo} \begin{array}{c} \text{S} \\ \parallel \\ \text{S} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{S} \\ \parallel \\ \text{S} \end{array} \text{Mo} - \begin{array}{c} \text{S} \\ \parallel \\ \text{S} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} - \text{N} \\ \diagdown \quad / \\ \text{R} \quad \text{R} \end{array}$
	Нафтенаты	$\begin{array}{c} \text{R} \quad \text{R} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C} \\ / \quad \diagdown \\ \text{R} \quad \text{R} \end{array} - (\text{CH}_2)_n - \text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} - \text{Pb} - \text{O} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} - \text{C} - (\text{CH}_2)_n - \begin{array}{c} \text{R} \quad \text{R} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C} \\ / \quad \diagdown \\ \text{R} \quad \text{R} \end{array}$

### ***1.2.2 Фосфорсодержащие противоизносные/противозадирные присадки***

В настоящее время в качестве присадок для различных смазочных сред используется большое число разнообразных фосфорсодержащих присадок, которые оказывают противоизносное и противозадирное действие. Несмотря на то что со времени первых исследований влияния этих соединений на свойства смазочных материалов, начавшихся еще в 30-е гг. XX в. с трикрезилфосфата (ТКФ) в качестве присадки к минеральному маслу [18, 29], было изучено огромное количество альтернативных фосфорсодержащих соединений, основная структура используемых до настоящего времени присадок этого типа осталась прежней. Это органические фосфаты и фосфиты, фосфонаты и фосфинаты.

Несмотря на многочисленные исследования фосфорсодержащих присадок, состав формируемых ими защитных слоев окончательно не определен. Возможно, это связано с тем, что состав и структура этих слоев в существенной степени зависят от условий проведения эксперимента, поэтому в одних случаях на поверхностях трения обнаруживаются фосфат и фосфит железа, в других – фосфид. В связи с этим для описания механизма действия присадок этого типа в различные периоды времени выдвигались различные теории.

Основная идея теории, предложенной в работе [29] («теория химического полирования»), заключалась в том, что образование на поверхностях трения противоизносными присадками легкоплавкой эвтектической смеси фосфид железа – железо способствует сглаживанию металлической поверхности и позволяет ей выдерживать более высокие удельные нагрузки. Исследование механизма образования на поверхностях трения фосфида железа встречается и в современных работах [30], однако большее распространение получила так называемая «теория фосфатов железа» [31], согласно которой на поверхностях трения происходит формирование фосфатной пленки как в результате гидролиза, так и в результате термического разложения исходной фосфорсодержащей присадки или параллельного протекания обоих процессов.

Сегодня эти теории считаются упрощенными, поскольку исследования в этой области показывают, что в действительности формирующиеся защитные слои в значительной степени отличаются по составу и строению от указанных выше. Кроме того, при таком описании не учитываются процессы механического износа защитных пленок и возможность их восстановления в результате дальнейшего действия присадки. В настоящее время работы многих ученых на основании результатов современных методов исследования большого количества фосфорсодержащих соединений, оказывающих противоизносный и/или противозадирный эффект, позволили более детально описать механизм их действия. На сегодняшний день актуальными в этой области являются исследования формирования этим типом присадок самовосстанавливающихся полифосфатных пленок, которые могут включать аморфный углерод, обеспечивающий улучшение смазочной способности.

Согласно [32] процесс формирования и изнашивания граничного слоя разделен на три стадии: начальную, характеризующуюся быстрым изнашиванием, вторую – со средней скоростью изнашивания, и, наконец, третью – с низкой скоростью изнашивания. По результатам анализа установлено, что на первой стадии формируется поверхностный слой, представляющий смесь оксида и фосфата железа, и за счет коррозионного изнашивания уменьшается шероховатость поверхности. Когда толщина такого граничного слоя уменьшается до некоторой критической величины, образованный в результате термического разложения трикрезилфосфата органический эфир полимеризуется в полифосфатное соединение, не содержащее железа, которое формирует на поверхности более толстый слой и существенно снижает изнашивание металла, – эти процессы характеризуют вторую и третью стадии. Наличие полифосфатов как «полимеров трения» в поверхностном слое отмечено также в работах [33, 34]. В результате полимеризации на поверхности металла образуется сетчатая структура из сшитых фрагментов  $PO_3$ , причем было установлено, что такие полифосфатные слои могут содержать углерод, который обеспечивает дополнительное смазывание [35].

Фосфорсодержащие присадки нашли широкое применение в различных областях, так как помимо хорошей смазочной способности обладают другими ценными качествами: беззольностью, слабым запахом, низкой летучестью, низкой токсичностью, биоразлагаемостью большинства соединений, совместимостью с другими типами присадок, растворимостью в широком спектре базовых масел (как минеральных, так и синтетических) и т. д. Кроме того, помимо противоизносного и противозадирного действия, они могут функционировать как антиоксиданты, ингибиторы коррозии, пассиваторы металлических поверхностей и детергенты, причем все эти свойства сочетаются в одной молекуле. Соединениями, содержащими комбинацию фосфор/сера, заменили применявшиеся ранее неэкологичные хлорсодержащие присадки, а также серосодержащие присадки в смазках для тяжело нагруженных трибосопряжений.

Среди фосфорсодержащих присадок особую роль играют диалкилдитиофосфаты цинка (Zn-ДТФ) – наиболее широко используемые и изученные металлоорганические присадки. Исследованию механизма действия Zn-ДТФ посвящено огромное количество работ. Несмотря на то что Zn-ДТФ был запатентован еще в 1944 году, до сих пор исследование структуры исходных молекул Zn-ДТФ и механизма его действия в процессе трения представляет научный интерес. В работе [36] Zn-ДТФ назван «умным» материалом за свою способность оказывать как противоизносное, так и противозадирное действие при достижении определенных условий и образовывать защитные слои, механические свойства которых также определяются условиями эксплуатации трибосопряжения.

Вначале при низких температурах и нагрузках Zn-ДТФ обратимо адсорбируется на поверхности, предотвращая непосредственный контакт металл – металл. При увеличении температуры и нагрузки образуются различные продукты разложения Zn-ДТФ, которые формируют на поверхностях трения защитный слой, предотвращающий сваривание и уменьшающий износ. Определению природы защитных слоев и механизма их образования продуктами термического разложения Zn-ДТФ посвящено большое количество исследований

[37–41]. Толщина и состав этих слоев были изучены с использованием разнообразных аналитических методов, но ни один из них не может дать более или менее обобщенные результаты, пригодные для их описания во всем разнообразии металлических пар трения и режимов эксплуатации. В целом можно сказать, что граничные пленки образованы слоями различных продуктов разложения Zn-ДТФ. Самые нижние из этих слоев вступают во взаимодействие со смазываемой поверхностью, а их толщина и состав напрямую зависят от температуры в зоне трения, а также от природы и состояния поверхностей трения.

Сложное строение поверхностных слоев, образуемых Zn-ДТФ в процессе трения, описано Беллом и Деларги [38] и представляется следующим образом. Непосредственно на поверхности железа или стали происходит взаимодействие серы, входящей в продукты термической деструкции Zn-ДТФ, с обнажившимся в процессе трения металлом (рисунок 1.2). При этом образуется тонкий слой сульфида железа, который содержит также и оксиды железа. Затем фосфат превращается в аморфные короткоцепочечные орто- и метафосфаты с небольшими включениями серы, причем чем ближе они расположены к поверхности металла, тем длиннее образующие их фосфатные цепи (вблизи поверхности минимальная длина – порядка 20 фосфатных звеньев). Иногда этот слой описывают как фосфатное стекло, стабилизируемое катионами цинка и железа. По мере удаления от поверхности содержание органических радикалов увеличивается, слой представляет смесь органических продуктов термического разложения Zn-ДТФ и самого Zn-ДТФ. Толщина такого граничного слоя, по результатам исследований различными методами анализа поверхности, колеблется в широком диапазоне от 20 нм до 1 мкм.

Диалкилдитиофосфаты цинка уже более 60 лет используются как недорогие многофункциональные присадки к моторным, трансмиссионным и гидравлическим маслам и пластичным смазочным материалам различного назначения. Преимущество этого типа соединений в том, что, обладая противоизносными и противозадирными свойствами, являясь ингибиторами окисления и коррозии, они имеют низкую относительно представленных на рынке



альтернативных присадок стоимость. В зависимости от строения углеводородных радикалов, входящих в состав этих присадок, варьируется в первую очередь их термическая и гидролитическая устойчивость, поэтому для смазочных материалов различных типов и назначений и разных режимов работы можно подобрать соединение с необходимыми свойствами.



Рисунок 1.2 – Схематическое представление структуры граничного слоя, формируемого Zn-ДТФ при трении [42]:

- 1 – оксиды и сульфиды железа; 2 – короткоцепочечные фосфаты;
- 3 – длинноцепочечные поли(тио)фосфаты цинка и железа;
- 4 – включения оксидов и сульфидов цинка, железа; 5 – алкилфосфаты

Несмотря на долгую историю применения Zn-ДТФ, по-прежнему актуальными остаются исследования по поиску альтернативных присадок, превосходящих по своим трибологическим и экономическим характеристикам Zn-ДТФ.

### ***1.2.3 Использование неорганических добавок к смазочным материалам***

Помимо присадок для улучшения трибологических характеристик в смазочные материалы вводят также твердые высокодисперсные добавки обычно неорганической природы. В качестве таких добавок используют дисульфид молибдена, графит, сульфиды и селениды некоторых металлов, нитрид бора, политетрафторэтилен, порошки мягких металлов (олово, медь, цинк, свинец, железо и т. п.) и их оксидов, тальк, слюду и т. д.

Актуальными являются исследования механизмов действия микро- и наночастиц различных модификаторов трения, в качестве которых используют, например, аллотропные модификации углерода – сажу, графит, фуллерены, нанотрубки, алмазографитовые смеси [43, 44]. В большинстве исследований по применению так называемых наносмазок показано значительное улучшение трибологических характеристик [45]. Повышение износостойкости наблюдается и при введении в смазочные материалы ультрадисперсных порошков диоксида кремния, силикатов и керамики на их основе (органокремнеземов, сиалона и др.) [46, 47]. Однако получение наночастиц любого из указанных материалов в промышленных объемах ограничено сложностью, энергоемкостью и высокой стоимостью. Поэтому перспективными являются исследования мелко- и грубодисперсных материалов с размером зерен 1–20 мкм. В частности, большое внимание уделяется применению в качестве так называемых минеральных модификаторов трения (ММТ) природных силикатов (серпентина) и алюмосиликатов (каолина) [48, 49]. Сами по себе они не являются антифрикционными материалами, но формируют прочно связанные с поверхностью железа пористые структуры, которые, подобно губке, адсорбируют смазочный материал [50]. Такое строение поверхностных слоев обеспечивает устойчивые эксплуатационные характеристики трибосопряжения даже при нарушении режима смазывания. Недостаток использования природного сырья заключается в том, что его состав и наличие в нем нежелательных примесей варьируются как в пределах одного месторождения, так и в объеме одной горной породы.

### **1.3 Современное теоретическое описание трибологических процессов методами квантовой механики и квантовой химии**

Одним из современных направлений в области механики и машиноведения является микромеханика, или нанотехнология. Появление нанотехнологий привело к возможности управления трибологическими процессами в микро- и наномасштабах, развитию теоретических и экспериментальных методов исследования в области нанотрибологии – науки, изучающей трение, смазку и износ на атомном уровне [51–56].

На протекание трибологических процессов влияют различные межатомные взаимодействия на поверхностях трения, изучение которых на наноуровне даст более глубокое понимание происхождения таких характеристик материалов, как износостойкость, коэффициент трения и т. п. Современные экспериментальные методы: фотоэлектронная, рентгеновская, ИК-Фурье- и оже-спектроскопия, сканирующая туннельная, атомно-силовая микроскопия и т. д. – позволяют изучать процессы, происходящие при трении и изнашивании на атомном уровне [28, 57, 58].

Теоретическое описание трибологических процессов на наноуровне может быть проведено с использованием двух подходов, один из которых основан на методах молекулярной динамики, а другой – на методах квантовой механики и квантовой химии.

С помощью метода молекулярной динамики можно изучать, например, граничную смазку для системы многих тел, для которой справедливы законы классической механики, при заданных потенциалах взаимодействия. При изучении нанотрибологических процессов, происходящих на уровне взаимодействия отдельных атомов, должны использоваться методы квантовой механики, т. к. межатомные взаимодействия не подчиняются законам классической механики.

Классический подход, который базируется на методе молекулярной динамики, применим для систем, состоящих из большого количества атомов, взаимодействие между которыми описывается потенциалом Леннарда-Джонса:

$$U(r) = 4\varepsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right], \quad (1)$$

где  $r$  – расстояние между центрами частиц;  $\varepsilon$  – глубина потенциальной ямы;  $\sigma$  – расстояние, на котором энергией взаимодействия можно пренебречь [59]. Характерный вид потенциала показан на рисунке 1.3, минимум находится в точке  $r_0 = \sigma\sqrt[6]{2}$ .

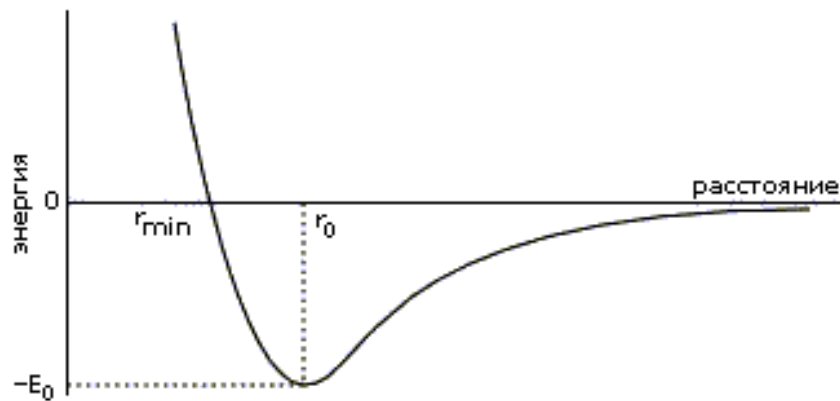


Рисунок 1.3 – Характерный вид потенциала Леннарда-Джонса

Модель, используемая в этом методе (рисунок 1.4), представляет собой две контактирующие поверхности, разделенные тонким слоем смазочного материала. Одна из поверхностей неподвижна, а к другой приложена сдвигающая сила.

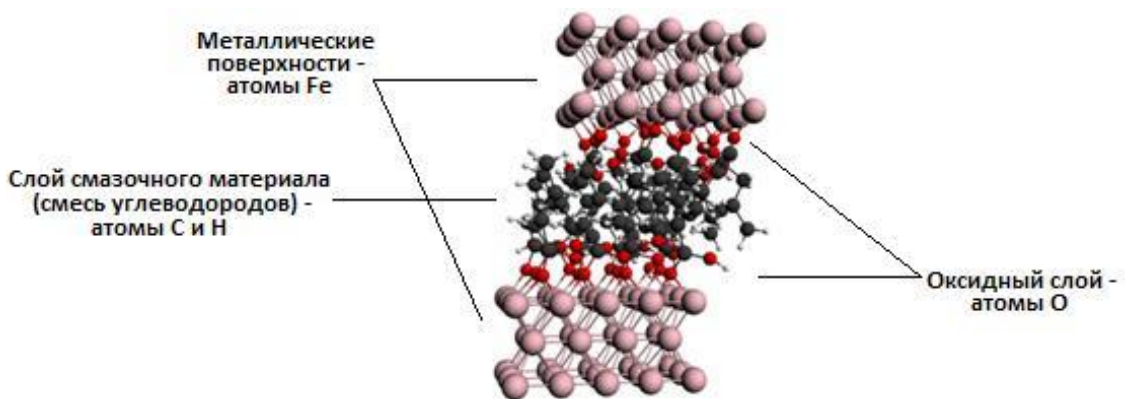


Рисунок 1.4 – Модель, используемая в методе молекулярной динамики для имитации трения со смазочным материалом

Среди важнейших результатов, полученных с помощью методов молекулярной динамики, отметим следующие [60, 61]:

1 В случае традиционного смазочного материала (т. н. «мягкой» трибосистемы) межатомное взаимодействие внутри смазочного материала слабее, чем взаимодействие атомов смазочного материала с подложкой. В противном случае («жесткой» трибосистемы) более сильным является взаимодействие атомов смазочного материала между собой, и смазочный материал остается в твердом состоянии даже при скольжении.

2 Температура плавления смазочной пленки значительно выше, чем температура плавления смазки в объеме, и приближается к ней только при количестве слоев в пленке большем пяти или при увеличении давления. В жесткой трибосистеме плавление смазочной пленки начинается с приграничных слоев, а в мягкой, наоборот, – с середины пленки.

3 Явление «суперсмазки» объясняется упорядочением структуры, наблюдаемым при использовании слоистых материалов (графита,  $\text{MoS}_2$  и т. п.). Подобная интерпретация полезна также при определении трибологических характеристик твердых смазочных материалов.

4 Методы молекулярной динамики позволяют определять параметры физической адсорбции, надмолекулярной самоорганизации и реологии в смазочных слоях как в граничном, так и в гидродинамическом режимах смазки [62].

Как уже отмечалось, метод молекулярной динамики используется при рассмотрении трибологических процессов в тех случаях, когда можно пренебречь происходящими в системе химическими превращениями, сопровождающимися перестройкой электронной структуры. В противном случае необходимо использовать принципы квантовой механики и квантовой химии.

Методы Хартри – Фока, конфигурационного взаимодействия и метод теории функционала плотности (DFT) – современные квантово-химические методы, которые сегодня широко используются при изучении различных явлений: адсорбции молекул на поверхности твердых тел, гомогенного и гетерогенного

катализа, биохимии и др. Эти приближенные методы дают возможность оценить энергию межатомных взаимодействий (устойчивость тех или иных соединений), определить равновесные расстояния между атомами и пространственное строение молекул, установить направление химических процессов и т. д.

В первых работах, использовавших квантово-химический подход, с помощью достаточно простых полуэмпирических методов был изучен процесс образования пленки фрикционного переноса полимерного композита на основе политетрафторэтилена во времени, а также определены типы возникающих в пленке химических соединений [63]. Квантово-химические расчеты проводились также при исследовании образования защитных слоев присадками диалкилдитиофосфата цинка на поверхности железа в процессе трения [64]. Методом моделирования показано формирование пленки, имеющей полимерную сетчатую структуру и близкой по твердости к железу.

Существенным ограничением для широкого применения методов квантовой химии при исследовании трибологических процессов является то, что они позволяют рассматривать системы, состоящие из относительно малого количества атомов, обычно не превышающего нескольких сотен, по сравнению с десятками тысяч и более в системах, изучаемых методом молекулярной динамики.

Если, помимо прочего, одним из атомов изучаемой системы является атом тяжелого элемента, точный квантово-химический анализ даже простейших взаимодействий (атом + атом) вызывает технические трудности. Данную проблему решают, прибегая к моделированию. На практике расчеты проводят, используя многоатомные кластеры, имитирующие, например, поверхность трения [65]. Размер кластера должен быть достаточно большим, чтобы передавать основные свойства реального объекта, но в то же время насколько это возможно малым, чтобы расчеты не были слишком сложными и занимали разумное время. Увеличение размеров кластера ведет к более точному описанию химической связи, но резко увеличивает объем вычислений.

Тем не менее практика квантово-химических расчетов показывает, что во многих случаях кластеры сравнительно малых размеров на качественном и

полуколичественном уровнях могут воспроизводить особенности изучаемого явления [66].

Альтернативой кластерному подходу является т. н. зонный подход, в рамках которого поверхность предполагается бесконечной и используются т. н. периодические граничные условия. С помощью гибридного метода ВЗЛУР (модификация метода DFT) с использованием периодических граничных условий был, например, вычислен близкий к экспериментальному коэффициент трения при скольжении поверхностей из двух разновидностей нитрида бора: кубического и гексагонального [67].

Среди зарубежных ученых большую популярность приобрело описание трибохимических процессов с использованием достаточно простых качественных и полуколичественных подходов: теории кислот и оснований Льюиса, принципа жестких и мягких кислот и оснований (ЖМКО) Пирсона, теории граничных орбиталей и индексов реакционной способности Фукуи [68–70]. Такие подходы, основанные на одноэлектронных переходах в многоатомных системах, оказались довольно успешными. Это неудивительно, так как на сегодняшний день признано, что трибо- и механоактивированные реакции инициируются возбужденными экзоэлектронами, а дальнейшие превращения обусловлены процессами отдачи-принятия электронов участниками реакции.

Пирсон, основываясь на таких свойствах веществ, как электроотрицательность и поляризуемость, классифицировал основания и кислоты Льюиса на жесткие, мягкие и промежуточные. Принцип ЖМКО, который гласит, что жесткие кислоты предпочтительнее связываются с жесткими основаниями, а мягкие кислоты – с мягкими основаниями [71], широко используется в органической и неорганической химии для предсказания сравнительной стабильности соединений и направления химических реакций.

По теории Льюиса химическую адсорбцию можно представить как кислотно-основное взаимодействие, в котором адсорбат является основанием (донором электронной пары), а адсорбент – поверхность металла – кислотой (акцептором электронной пары). По Пирсону, металл классифицируется как

мягкая кислота, а оксид металла – как жесткая кислота. Применительно к трибологии на основании этих понятий можно предсказывать действие присадок. Так, присадки, обладающие свойствами жестких оснований, охотнее будут взаимодействовать с поверхностями, покрытыми оксидным слоем, и обеспечивать умеренный противоизносный эффект. Присадки, относящиеся к мягким основаниям, будут прочнее связываться с обнажающейся в процессе трения металлической поверхностью и оказывать хорошее противозадирное действие.

Принципы теории ЖМКО применяются также для описания как трибохимических механизмов формирования пленок различными присадками, так и синергетического или антагонистического действия присадок.

Большую роль в развитии исследований на атомном уровне сыграло появление теории функционала плотности (ТФП), значительно упростившей квантово-химические расчеты. В отличие от традиционных методов определения электронной структуры, в которых систему описывают с помощью многоэлектронной волновой функции, в ТФП при описании электронной подсистемы многоэлектронная волновая функция заменена электронной плотностью. Это ведет к существенному упрощению задачи, поскольку многоэлектронная волновая функция зависит от  $3N$  переменных – по 3 пространственных координаты на каждый из  $N$  электронов, в то время как плотность – функция лишь трех пространственных координат. Использование ТФП позволило количественно определить химическую жесткость и мягкость, которые были введены Пирсоном.

В рамках ТФП вводятся два основных параметра – электронный химический потенциал  $\mu$  и химическая жесткость  $\eta$ . Первый из них определяет, насколько легко происходит смещение электронного облака, второй, наоборот, определяет сопротивление отдаче электронов. Эти параметры характеризуют объект в целом, т. е. молекулярные, а не орбитальные свойства. С помощью определенных методом ТФП энергий ВЗМО (высшей занятой молекулярной орбитали) и НСМО (низшей свободной молекулярной орбитали) (рисунок 1.5, а)



электронный химический потенциал и химическая жесткость рассчитываются следующим образом:

$$\mu = -(\epsilon_{\text{НСМО}} + \epsilon_{\text{ВЗМО}}) / 2, \quad (2)$$

$$\eta = (\epsilon_{\text{НСМО}} - \epsilon_{\text{ВЗМО}}) / 2. \quad (3)$$

Отличие жестких и мягких молекул заключается в величине энергетического зазора между ВЗМО и НСМО, подобно тому, как в физике твердого тела по ширине запрещенной зоны кристаллы делят на проводники, полупроводники и диэлектрики (см. рисунок 1.5).

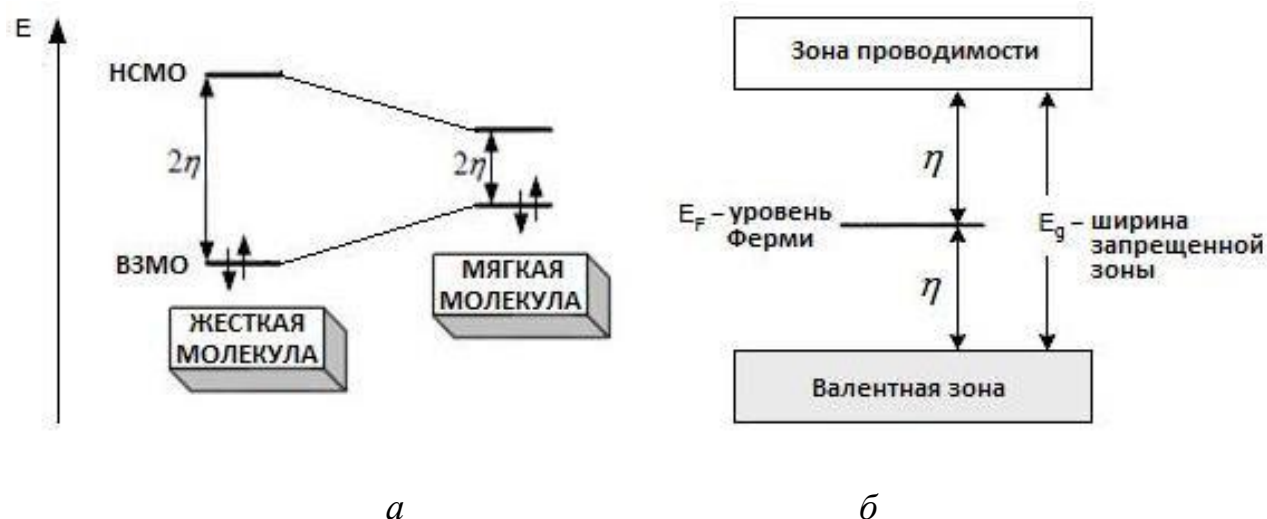


Рисунок 1.5 – Энергетическая диаграмма молекулярных орбиталей (а) и зон твердых тел (б)

Химическое взаимодействие между системами  $A$  и  $B$  (например, присадкой и поверхностью) заключается в переходе электронов от донора (основание Льюиса) к акцептору (кислота Льюиса). Число этих электронов  $\Delta N$  приблизительно можно оценить следующим образом:

$$\Delta N \approx \frac{\mu_B - \mu_A}{2(\eta_A + \eta_B)}. \quad (4)$$

Хотя взаимодействие, помимо электронного перехода, может быть обусловлено и другими механизмами, величина  $\Delta N$  позволяет произвести сравнительную оценку прочности связи в том или ином случае [72]. Так, для жестко-жестких взаимодействий величина  $\Sigma\eta$  может быть очень большой, а следовательно,  $\Delta N$  – очень малой, и в таком процессе преобладает электростатическое притяжение (возникает ионная связь), а не переход электронов. Для мягко-мягких взаимодействий, наоборот,  $\Sigma\eta$  значительно меньше, а  $\Delta N$  больше, т. е. связь имеет ковалентный характер.

#### 1.4 Цель и задачи исследования

На основании анализа литературы можно сделать вывод, что, несмотря на большой ассортимент антифрикционных, противоизносных и противозадирных присадок к смазочным материалам, актуален поиск новых соединений, перспективных для применения в различных условиях эксплуатации. Необходима разработка новых типов многофункциональных присадок, более устойчивых термически и более безопасных с экологической точки зрения.

Анализ научной литературы показал, что описание процессов, связанных с трением, на основании современных теоретических подходов, таких как методы квантовой химии, в работах российских ученых практически не встречается.

Целью работы является улучшение характеристик смазочных материалов путем введения в них нового типа фосфорсодержащих присадок (фосфоровольфраматов щелочных металлов).

Для этого были поставлены следующие задачи:

- 1 Провести синтез присадок фосфоровольфраматов щелочных металлов; исследовать свойства полученных соединений, определить их структуру.

- 2 Провести анализ явлений, происходящих с участием молекул фосфоровольфраматов в процессе трения, описать механизм действия этих соединений в качестве присадок к смазочным материалам.

3 Провести триботехнические испытания антифрикционных, противоизносных и противозадирных свойств смазочных материалов с присадками фосфоровольфраматов щелочных металлов.

4 Доказать соответствие теоретических выводов и практических результатов.

5 Провести промышленные испытания смазочных материалов с разработанными присадками, дать практические рекомендации по их использованию.

## 2 КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ МЕХАНИЗМА ДЕЙСТВИЯ ПРИСАДОК ФОСФОРОВОЛЬФРАМАТОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ В ПРОЦЕССЕ ТРЕНИЯ

Предварительные исследования показали, что трибологические характеристики смазочных материалов улучшаются при введении в них присадок гетерополифосфатов щелочных металлов [73]. Для объяснения механизма противоизносного и противозадирного действия присадок фосфоровольфраматов щелочных металлов был использован новый для трибологии теоретический подход – квантово-химический. Квантово-химические расчеты выполнялись с помощью пакета программ Amsterdam Density Functional (ADF), основанного на приближении теории функционала плотности (DFT). Эффективность этого программного обеспечения для анализа разнообразных химических явлений не вызывает сомнения: с его помощью были установлены энергии активации и механизмы ряда органических реакций и реакций гомогенного катализа, имеются примеры использования программ ADF в области биохимии (в частности, для описания структуры молекулы ДНК) [74]. Кроме того, данный пакет программ позволяет проводить расчеты для соединений, включающих сотни атомов переходных элементов, что в нашем случае является крайне важным.

В расчетах, проводимых в данной работе, использовались базис TZ2P и опция с замороженными остовными состояниями (опция Small), энергия связи определялась в приближении LDA. Предварительные расчеты геометрии (межатомных расстояний и углов) хорошо изученных неорганических молекул, содержащих атомы фосфора и вольфрама, были выполнены с помощью пакета программ ADF (Приложение А). Хорошая сходимость результатов расчетов с экспериментальными данными позволяет предположить возможность применения пакета для исследуемых присадок, содержащих атомы тех же элементов. Кроме того, с помощью программ ADF ранее был выполнен анализ сегрегационных процессов в стали, показано влияние на прочность материала содержания

различных элементов на зернограничных поверхностях, что также хорошо согласуется с известными экспериментальными данными [75].

## 2.1 Структура молекул фосфоровольфраматов щелочных металлов

Методами ИК-спектromетрии и хроматографии было экспериментально установлено циклическое строение анионов фосфоровольфраматов [76]. Фосфоровольфрамат лития представляет собой триметафосфат, фосфоровольфраматы натрия, калия, рубидия и цезия по строению аниона относятся к тетраметафосфатам.

Полученные на основании квантово-химических расчетов уточненные структуры молекул исследуемых присадок представлены на рисунке 2.1.

Атомы фосфора и вольфрама непосредственно связаны с четырьмя атомами кислорода, которые создают окружение, близкое к тетраэдрическому. Связанные через мостиковые атомы кислорода чередующиеся фрагменты  $PO_4$  и  $WO_4$  представляют замкнутый цикл. Циклические молекулы состоят из трех звеньев  $LiPWO_6$  в случае фосфоровольфрамата лития и четырех звеньев  $MPWO_6$  в случае фосфоровольфраматов натрия, калия, рубидия и цезия. Структуры фосфоровольфраматов натрия, калия, рубидия и цезия имеют одинаковое строение аниона и отличаются только длиной связи между атомом щелочного металла и ближайшими к нему атомами кислорода. Геометрические параметры и энергии связи молекул приведены в таблице 2.1.

Полученные методом DFT энергии связи  $E_{св}$  молекул не обязательно будут совпадать с экспериментальными значениями, т. к. зависят от выбранного приближения. Но сопоставление рассчитанных в одном приближении величин для объектов, имеющих схожие структуры, должно соответствовать эксперименту, что подтвердилось в проведенных вычислениях.

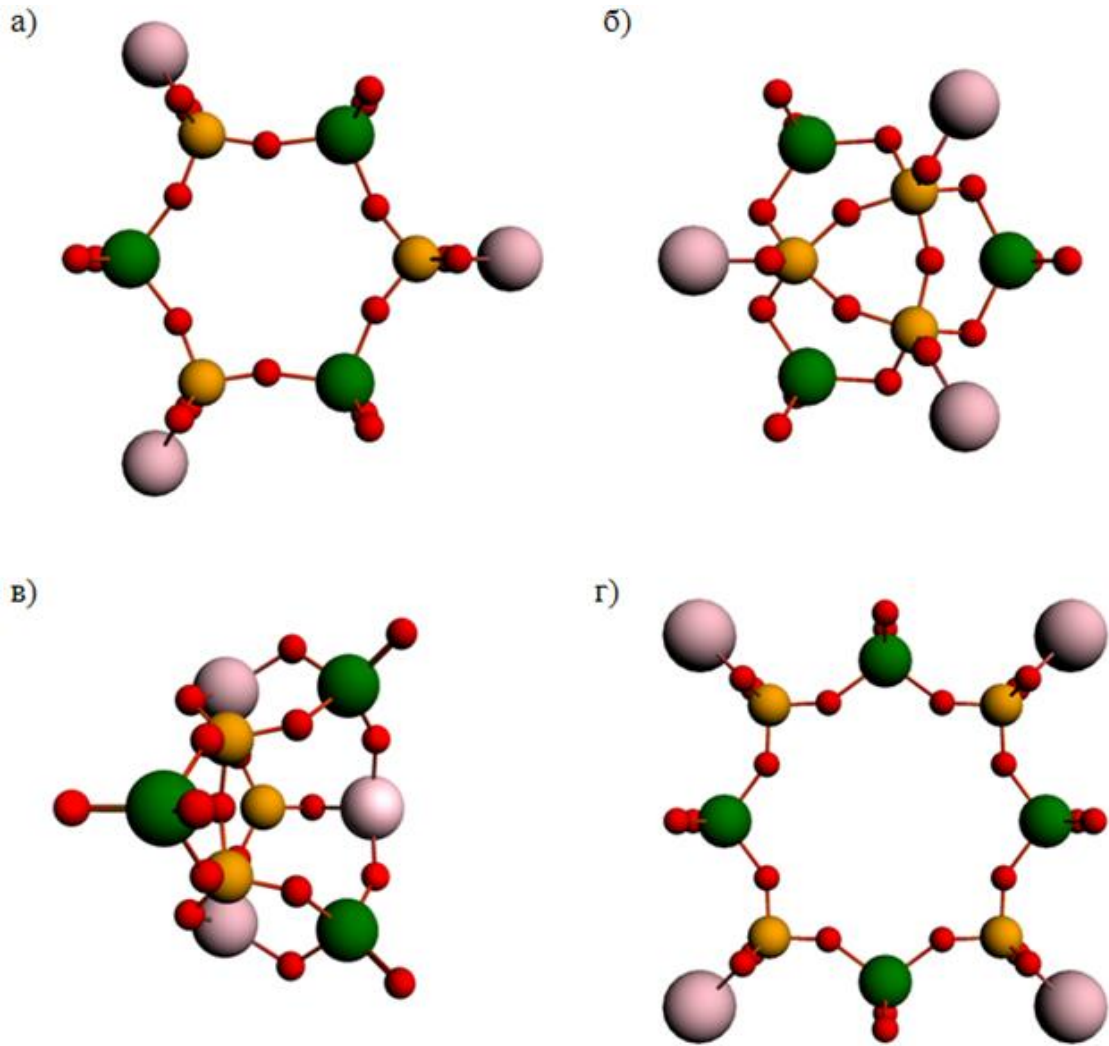


Рисунок 2.1 – Циклические молекулы фосфоровольфрамата лития с точечными симметриями  $D_{3h}$  (а),  $C_{3v}$  (б),  $C_s$  (в) и фосфоровольфрамата натрия с симметрией  $D_{4h}$  (г). Красным цветом изображены атомы кислорода, желтым – фосфора, зеленым – вольфрама, розовым – щелочного металла

Таблица 2.1 – Энергия и длины связей циклических молекул присадок фосфоровольфрамов щелочных металлов, полученные для форм с высшей симметрией

Параметры	LiPWO <sub>6</sub>	NaPWO <sub>6</sub>	KPWO <sub>6</sub>	RbPWO <sub>6</sub>	CsPWO <sub>6</sub>
Энергия связи, эВ	-214,2	-282,2	-283,2	-283,2	-284,3
Расстояние P–O–W, Å	3,47	3,39	3,37	3,34	3,35
Расстояние M–O, Å	1,88	2,22	2,48	2,59	2,72

Рассчитанные значения длин и энергий связей (см. таблицу 2.1) показывают, что строение и прочность анионных структур в фосфоровольфраматах в целом близки друг другу. Увеличение расстояния  $M^I-O$  связано с увеличением ионного радиуса в ряду щелочных металлов от лития к цезию. На основании этого можно предположить, что молекулы фосфоровольфраматов будут претерпевать в процессе трения аналогичные превращения, обусловленные перестройкой фосфоровольфраматного скелета, а наличие того или иного катиона не будет оказывать существенного влияния на эти превращения. Это предположение позволяет провести дальнейший квантово-химический анализ механизма противоизносного и противозадирного действия этой группы соединений на примере наиболее простой из молекул – фосфоровольфрамата лития.

Исследуемые присадки содержат в составе фосфор, который, как известно, в случае попадания на поверхность зерен в железе и стали неблагоприятно влияет на прочностные характеристики этих материалов. Была рассмотрена возможность распада молекул исследуемых присадок с образованием атомарного фосфора и его диффузии в металл. Проведенные квантово-химические расчеты показали, что для распада тетраэдрического фрагмента  $PO_4$  необходимо затратить энергию порядка 30 эВ. Полученные в этом же приближении результаты энергий адсорбции молекул присадки на металлической поверхности имеют существенно более низкие значения (см. раздел 2.3.1). Данный факт свидетельствует о том, что вероятность попадания атомарного фосфора из молекул фосфоровольфраматов в объем металла в рассматриваемых условиях очень мала.

## **2.2 Перестройка структуры молекул фосфоровольфраматов щелочных металлов вблизи поверхности железа**

Главным критерием, определяющим эффективность той или иной присадки, является ее способность образовывать на поверхностях трения прочные граничные слои. В зависимости от типа присадки эти защитные слои могут быть

результатом физического или химического взаимодействия. Исходя из состава и строения фосфоровольфраматов предполагалось, что эти присадки относятся к типу химически активных, а значит, в процессе трения претерпевают ряд трибохимических превращений, результатом которых является образование хемосорбционных слоев на поверхности металла. Общее представление о механизме трибохимических реакций было предложено Кайдасом [77]: молекула присадки получает электроны от участков металлической поверхности, обнажившихся в процессе трения; присадка при этом превращается в анион, анион-радикал или радикал, а поверхность приобретает положительный заряд; далее происходит хемосорбция образовавшихся частиц присадки на поверхности с образованием нового соединения.

С помощью квантово-химических расчетов были установлены наиболее стабильные формы существования присадки фосфоровольфрамата в процессе трения. Очевидно, что наиболее устойчивой будет форма, обладающая минимумом энергии. Для этого были рассмотрены все вероятные варианты нейтральных и отрицательно заряженных исходных циклических молекул присадки, линейных радикалов, образующихся при разрыве одной из связей P–O или W–O, а также линейных анионов, получающихся в случае, если оборванная связь будет достроена. Эффективный заряд, который присадка может получить от металлической поверхности, варьировался от 0 до –3 с шагом 0,5.

На рисунке 2.2 представлен график зависимости энергии связи циклических и линейных форм присадки фосфоровольфрамата от заряда. Как показывают расчеты, наименьшая энергия соответствует линейному аниону  $\text{Li}_3\text{P}_3\text{W}_3\text{O}_{18}^{2-}$ . Этот результат дает основание предполагать, что существование в процессе трения именно такой формы фосфоровольфрамата будет наиболее вероятно, независимо от того, в каком виде присадка вводилась в смазочный материал изначально.



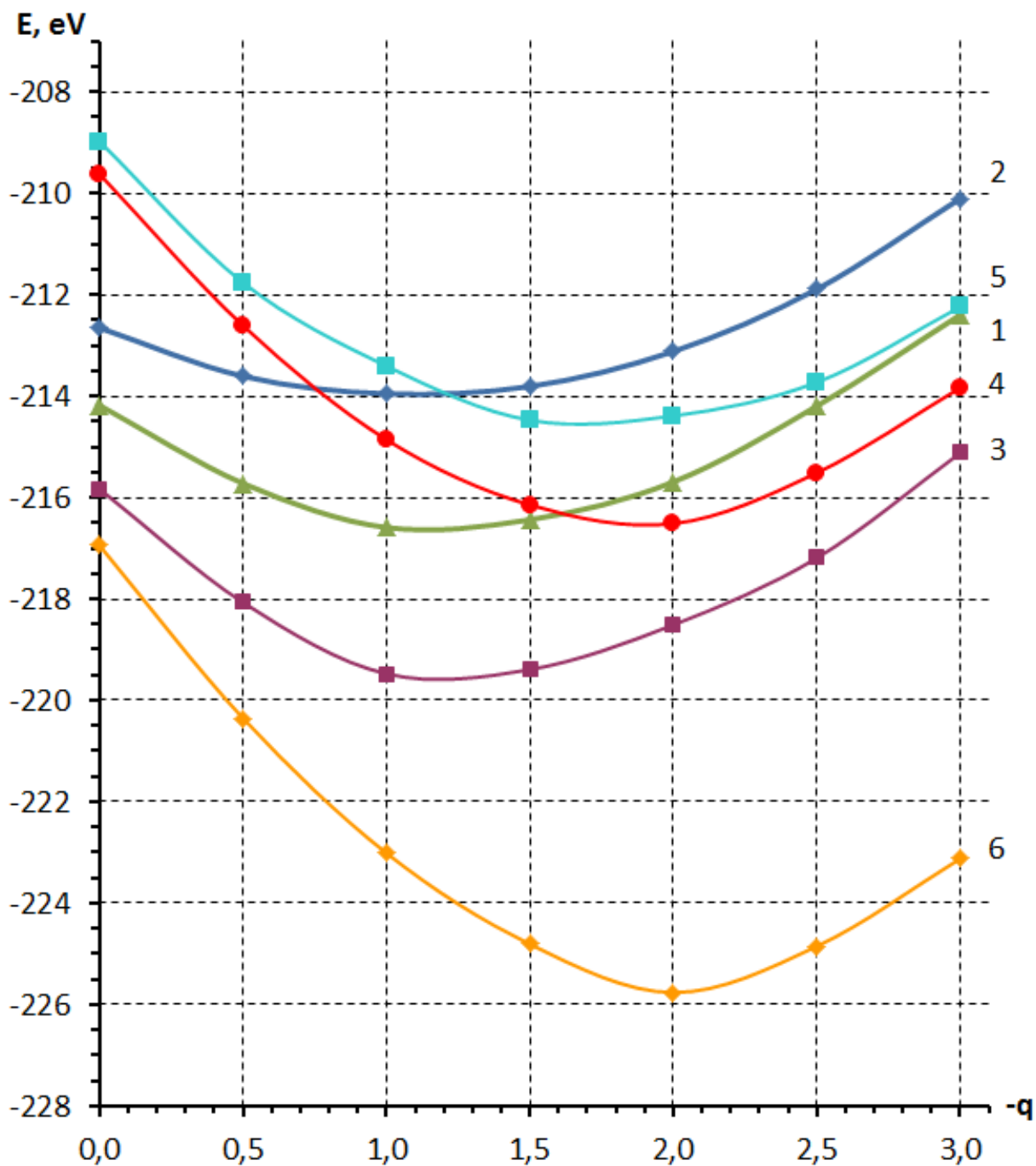


Рисунок 2.2 – Зависимость энергии связи присадки  
фосфоровольфрамата лития от заряда:

1, 2, 3 – циклическая молекула  $\text{Li}_3\text{P}_3\text{W}_3\text{O}_{18}$  с симметрией  $D_{3h}$ ,  $C_{3v}$ ,  $C_s$  соответственно; 4, 5 – линейный радикал  $\text{Li}_3\text{P}_3\text{W}_3\text{O}_{18}$ , образованный в результате разрыва связи P–O и W–O соответственно; 6 – линейная форма  $\text{Li}_3\text{P}_3\text{W}_3\text{O}_{19}$

Механизм перестройки молекул  $\text{Li}_3\text{P}_3\text{W}_3\text{O}_{18}$  вблизи поверхности металла, основанный на результатах квантово-химического анализа, может быть представлен следующим образом (рисунок 2.3). Молекула присадки получает от металлической поверхности отрицательный заряд, одновременно с этим происходит разрыв одной из связей фосфор – кислород, и циклическая молекула  $\text{Li}_3\text{P}_3\text{W}_3\text{O}_{18}$  превращается в линейный анион-радикал  $\text{Li}_3\text{P}_3\text{W}_3\text{O}_{18}^{2-}$  (рисунок 2.3, б). Для разрыва связи вольфрам – кислород требуется затратить большее количество энергии, поэтому он менее вероятен, но не исключен в процессе трения. В результате дальнейших трибохимических превращений образующиеся радикалы могут инициировать рост фосфоровольфраматной цепи за счет последовательного присоединения линейных молекул присадки.

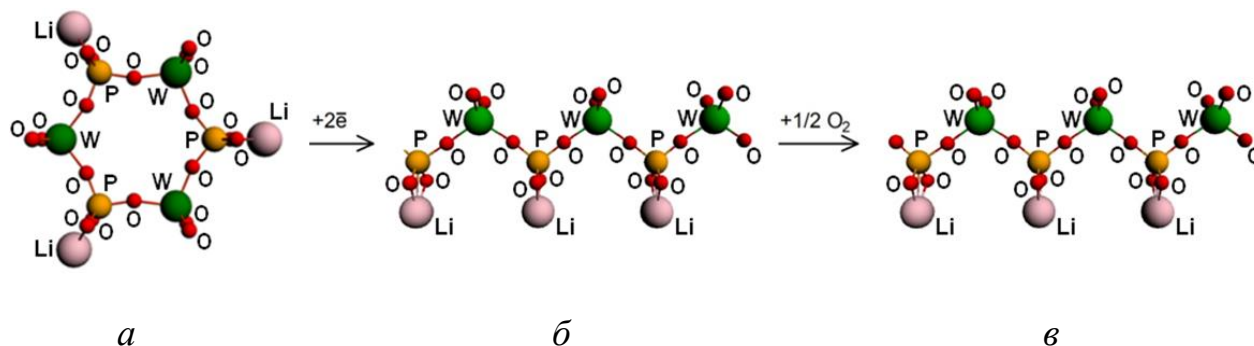


Рисунок 2.3 – Превращения фосфоровольфрамата лития в процессе трения:

*a* – исходная циклическая форма  $\text{Li}_3\text{P}_3\text{W}_3\text{O}_{18}$ ; *б* – линейный анион-радикал

$\text{Li}_3\text{P}_3\text{W}_3\text{O}_{18}^{2-}$ ; *в* – линейный анион  $\text{Li}_3\text{P}_3\text{W}_3\text{O}_{19}^{2-}$

Расчеты показывают, что энергетически устойчивой формой является линейный анион  $\text{Li}_3\text{P}_3\text{W}_3\text{O}_{19}^{2-}$  (рисунок 2.3, в). В простейшем случае он образуется при взаимодействии образовавшегося в процессе трения анион-радикала  $\text{Li}_3\text{P}_3\text{W}_3\text{O}_{18}^{2-}$  с растворенными в смазочном материале молекулами кислорода. Расчеты показывают, что выигрыш в энергии при этом составляет 9,9 эВ, что достаточно для разрыва связи в молекуле кислорода, которая в используемом приближении составляет 9,6 эВ. Превращение анион-радикала в

устойчивую форму может также происходить при его непосредственном встраивании в покрывающий металлическую поверхность оксидный слой.

Последовательность этапов превращений присадки в процессе трения в соответствии с предложенным механизмом может быть другой, кроме того, эти процессы могут протекать параллельно, однако результатом всегда будет наиболее устойчивая форма  $\text{Li}_3\text{P}_3\text{W}_3\text{O}_{19}^{2-}$ .

Общее уравнение, отражающее превращения, происходящие в процессе трения с неорганической фосфоровольфраматной присадкой, может быть записано так:



где  $n = 3$  (для  $\text{M} = \text{Li}$ ) или  $4$  (для  $\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ );  $m$  – число электронов, полученных присадкой от металла.

### **2.3 Квантово-химическое моделирование адсорбции молекул присадок фосфоровольфраматов на поверхности железа**

Эффективность действия противоизносных и противозадирных присадок в первую очередь связана с тем, насколько прочно молекулы присадки могут удерживаться на поверхности металла за счет адсорбции. Традиционно используемые в качестве присадок жирные кислоты, дисульфиды и эфиры фосфорных кислот образуют на поверхности защитные пленки мыл, меркаптидов и солей эфиров фосфорной кислоты за счет образования связей с поверхностью. Связь между теплотой адсорбции различных присадок на железе и их противоизносными свойствами была показана в работах [78–80]. Однако теплота адсорбции, определенная экспериментально, не является прямой характеристикой прочности связи адсорбента и адсорбата. Собственно энергия адсорбции может быть оценена с помощью современных теоретических методов, но использование этой величины для определения эффективности противоизносного действия присадок [81] пока не нашло широкого распространения.

Следующим после перестройки структуры этапом действия присадок фосфоровольфраматов является формирование на поверхности металла защитной пленки за счет адсорбции молекул присадки. Моделирование адсорбции фосфоровольфраматов на железе и оценку энергии адсорбции в рамках программы ADF проводили с помощью двух моделей – кластерной и модели пластины.

### ***2.3.1 Адсорбция фосфоровольфраматов на поверхности железа.***

#### ***Кластерная модель***

Моделирование процесса адсорбции молекул на поверхности металла с помощью квантово-химического подхода, к сожалению, сталкивается с определенными трудностями. Система, состоящая из поверхности и адсорбируемой молекулы, включает большое количество атомов с различным электронным строением. Квантово-химический анализ такой системы с огромным количеством межатомных взаимодействий сейчас технически невозможен, и в этом случае используют кластерное моделирование [82–85]. Кластер представляет собой адсорбированную молекулу или ее фрагмент и часть атомов поверхности, расположенных в непосредственной близости от места адсорбции. Расчеты проводят для многоатомного кластера, состоящего из нескольких слоев атомов подложки и адсорбируемой молекулы. Причем размер кластера подбирается исходя из двух противоречивых требований: с одной стороны, должна достигаться необходимая точность воспроизведения моделью реального объекта, с другой – расчеты должны занимать разумное ограниченное время, а их сложность соответствовать характеристикам имеющейся компьютерной техники.

Квантово-химический анализ позволяет определить, каким образом молекулы адсорбируются на поверхности (как располагаются, какими участками адсорбируются), а также насколько прочно они удерживаются. Оценив энергии связи при адсорбции, можно выяснить, к какому типу присадок – поверхностно-активному или химически активному – относится то или иное соединение. И уже

затем делать определенные предположения о принадлежности соединения к конкретному типу антифрикционных, противоизносных или противозадирных присадок.

В силу технических трудностей, связанных с ограниченными возможностями компьютерной техники, были допущены следующие упрощения. В качестве адсорбента рассматривалась ювенильная поверхность железа, в процессе трения такие участки поверхности могут образовываться при разрушении оксидного слоя на наиболее выступающих неровностях в тяжелых режимах трения. В рамках кластерного моделирования адсорбирующую поверхность имитировал кластер из 13 атомов железа, представляющий фрагмент кристаллической решетки  $\alpha$ -железа. Ранее было показано, что такой размер кластера достаточен, чтобы с необходимой точностью передать свойства реального объекта [86].

В роли адсорбата при расчетах выступали концевые фрагменты молекулы присадки –  $\text{PO}_4$  и  $\text{WO}_4$ . Такое упрощение также продиктовано техническими затруднениями. Кроме того, не представляется возможным определить точный состав и размер частиц присадки в процессе трения, он может меняться в результате постоянно происходящих процессов полимеризации и деполимеризации, которые также могут затрагивать и молекулы самого смазочного материала.

Предварительные расчеты показали, что молекулы фосфоровольфрамата прочнее связываются с металлическим кластером при ориентации фрагментов присадки, показанной на рисунке 2.4, в которой взаимодействие осуществляется через два атома кислорода. Такая конфигурация образуется при адсорбции наиболее устойчивого в процессе трения аниона присадки  $\text{Li}_3\text{P}_3\text{W}_3\text{O}_{19}^{2-}$  или при непосредственном встраивании анион-радикала  $\text{Li}_3\text{P}_3\text{W}_3\text{O}_{18}^{2-}$  в покрывающий поверхность металла оксидный слой.

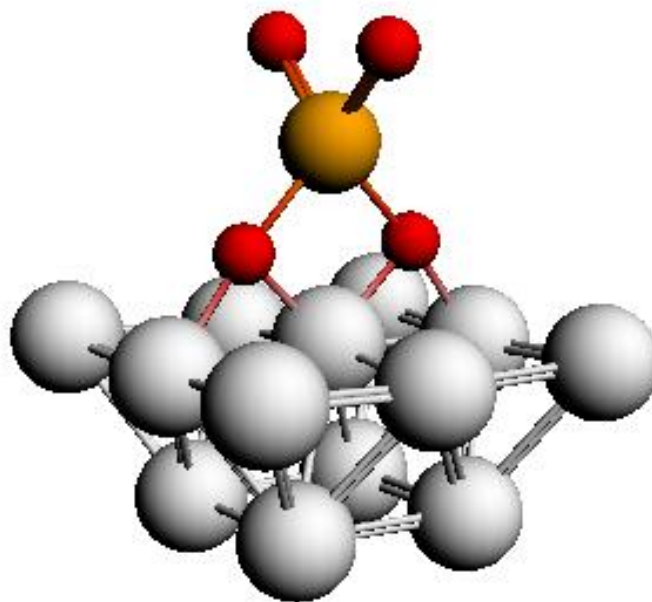


Рисунок 2.4 – Модельный кластер, используемый в расчете энергии адсорбции фосфоровольфраматов щелочных металлов на поверхности железа

Адсорбция присадки в рассматриваемой модели может происходить фосфатным или вольфраматным концом. Щелочной металл, входящий в состав присадки, в этом случае не играет никакой роли, и, как можно предположить, в процессе трения связь между ним и анионом фосфоровольфрамата легко разрывается.

Структура, показанная на рисунке 2.4, может образовываться, если адсорбированная на поверхности фосфоровольфраматная цепочка будет разрушаться в процессе трения. Как показывают расчеты, для распада  $\text{Li}_3\text{P}_3\text{W}_3\text{O}_{19}^{2-}$ , например, на две части, изображенные на рисунке 2.5, достаточно сообщить энергию, равную 3,2 эВ, что существенно меньше энергии, требуемой, например, для распада молекулы кислорода. Этот факт показывает, что внутренние связи в рассматриваемых соединениях не очень прочны и сравнительно легко могут разрушаться при силовых воздействиях.

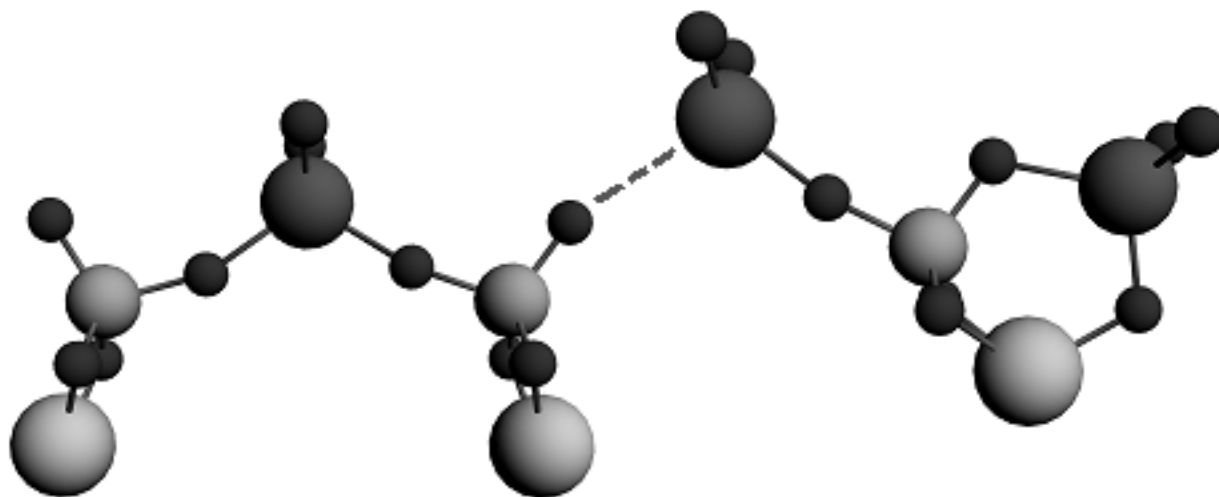


Рисунок 2.5 – Распад  $\text{Li}_3\text{P}_3\text{W}_3\text{O}_{19}^{2-}$  на фрагменты

Далее будем находить энергию адсорбции. Даже если в процессе трения молекула фосфоровольфрамата не разрушается и на поверхности адсорбируется вся цепочка, с помощью расчетов было показано, что оцениваемая в работе энергия адсорбции мало зависит от длины молекул, если они состоят из трех или более звеньев. Для численного подтверждения такого факта было изучено влияние на структуру молекулы фосфоровольфрамата лития присоединения к ней атома магния. Оказалось, что все длины связей (рисунок 2.6) в пределах точности расчетов остались неизменными.

Этот пример дает основание при расчете энергии адсорбции молекулы на металле рассматривать не всю молекулу целиком, а только ту ее часть, которая непосредственно взаимодействует с металлом. Единственным условием при этом является правильное воспроизведение распределения электронной плотности в месте касания адсорбента и адсорбата. В дальнейшем для оценки энергии адгезии будем рассматривать систему металл + концевой фрагмент молекулы. При таком упрощении следует учесть, каким образом перераспределяется электронная плотность при отбрасывании остальной части молекулы присадки. Считаем, что поверхность железа изначально не заряжена, тогда достаточно учесть заряд, вносимый фрагментом присадки. Как было показано выше, наиболее стабильной является форма существования фосфоровольфрамата  $\text{Li}_3\text{P}_3\text{W}_3\text{O}_{19}^{2-}$ , имеющая

заряд  $-2$ . Тогда эффективный заряд концевой фрагмента  $q$ , а следовательно, и всего адсорбционного комплекса может варьироваться от 0 до  $-2$ .

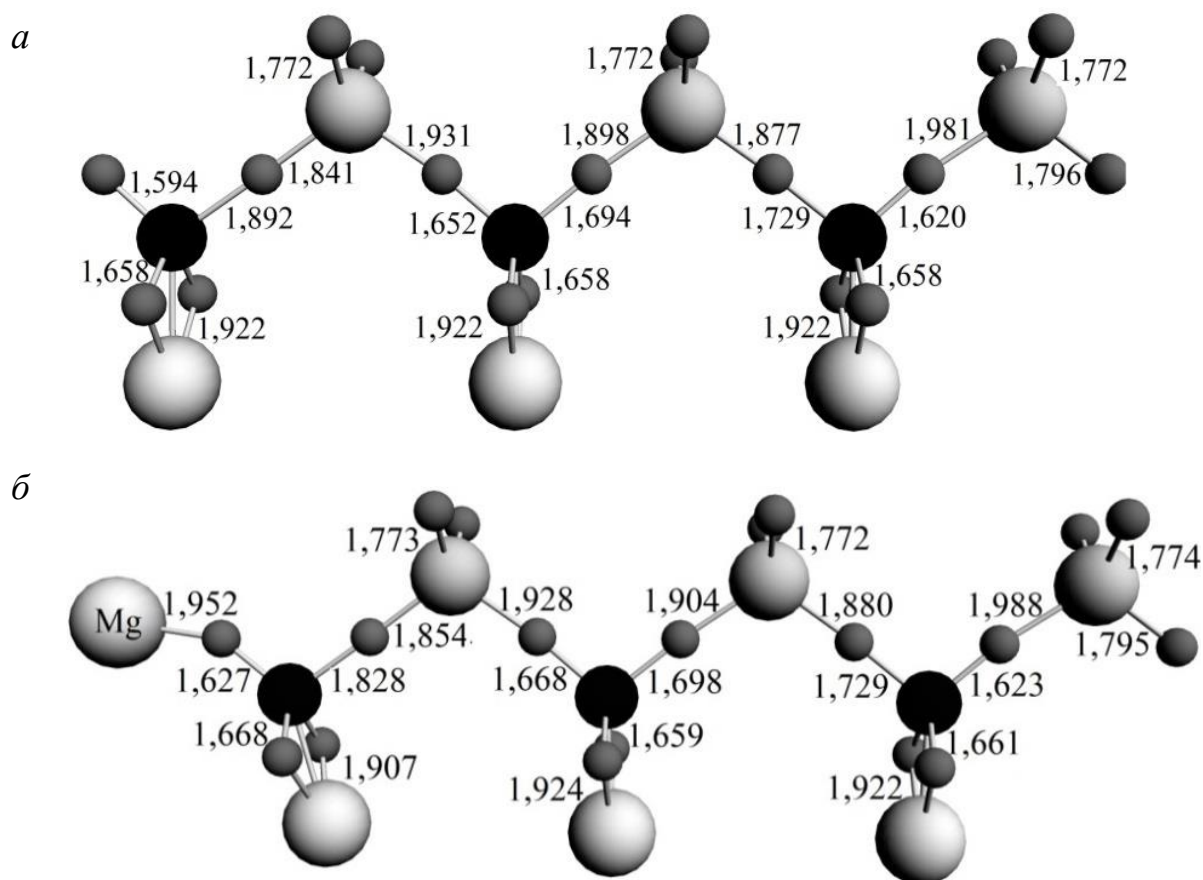


Рисунок 2.6 – Линейная форма фосфоровольфрамата лития  $\text{Li}_3\text{P}_3\text{W}_3\text{O}_{19}^{2-}$  (а) и она же с присоединенным атомом магния (б). Цифрами показаны длины связей (Å). Черным цветом изображены атомы фосфора, светло-серым – вольфрама, темно-серым – кислорода, белым – лития

Результаты квантово-химического анализа свидетельствуют об образовании прочной химической связи между поверхностью железа и фрагментом молекулы фосфоровольфрамата. Структура кластера железа при адсорбции изменяется: атомы железа перегруппировываются определенным образом (рисунок 2.7), при этом те атомы, которые принимают участие в образовании связей с фрагментом присадки, приподнимаются. Кроме того, при адсорбции происходит существенное перераспределение эффективных зарядов атомов (см. рисунок 2.7).



Энергии адсорбции вычислялась по формуле

$$E_{\text{ad}} = E_{\text{tot}} - E_{\text{Fe}} - E_{\text{PW}}, \quad (6)$$

где  $E_{\text{tot}}$  – энергия объединенного кластера, включающего атомы железа и концевой фрагмента цепочки,  $E_{\text{Fe}}$  – энергия кластера из атомов железа,  $E_{\text{PW}}$  – энергия фрагмента цепочки.

Варианты распада адсорбционного кластера показаны на рисунках 2.7, 2.8. При десорбции молекулы присадки два атома железа, непосредственно связанные с фосфоровольфраматным фрагментом, могут быть оторваны от поверхности (см. рисунок 2.8), или кластер может распадаться на исходные фрагменты (см. рисунок 2.7). Как показывают квантово-химические расчеты, распад адсорбционного комплекса с вырыванием атомов железа требует затрат меньшего количества энергии, чем распад на исходные фрагменты. Этот факт подтверждает большую прочность связи молекулы присадки с поверхностью железа.

Адсорбция присадки равновероятно может происходить и фосфатным, и вольфраматным концом, о чем свидетельствуют близкие значения энергий адсорбции, полученные в расчетах (таблица 2.2, рисунок 2.9).

Таблица 2.2 – Энергия, необходимая для распада адсорбционного комплекса

Эффективный заряд фрагмента	Энергия, эВ			
	$\text{Fe}_{13}\text{XO}_4 \rightleftharpoons \text{Fe}_{13} + \text{XO}_4$		$\text{Fe}_{13}\text{XO}_4 \rightleftharpoons \text{Fe}_{11} + \text{Fe}_2\text{XO}_4$	
	X = P	X = W	X = P	X = W
0	10,1	11,4	6,0	6,2
0,5	8,8	9,7	5,7	5,8
1	8,5	8,8	5,9	5,8
1,5	9,0	8,7	6,6	6,9
2	10,2	9,2	7,5	8,3

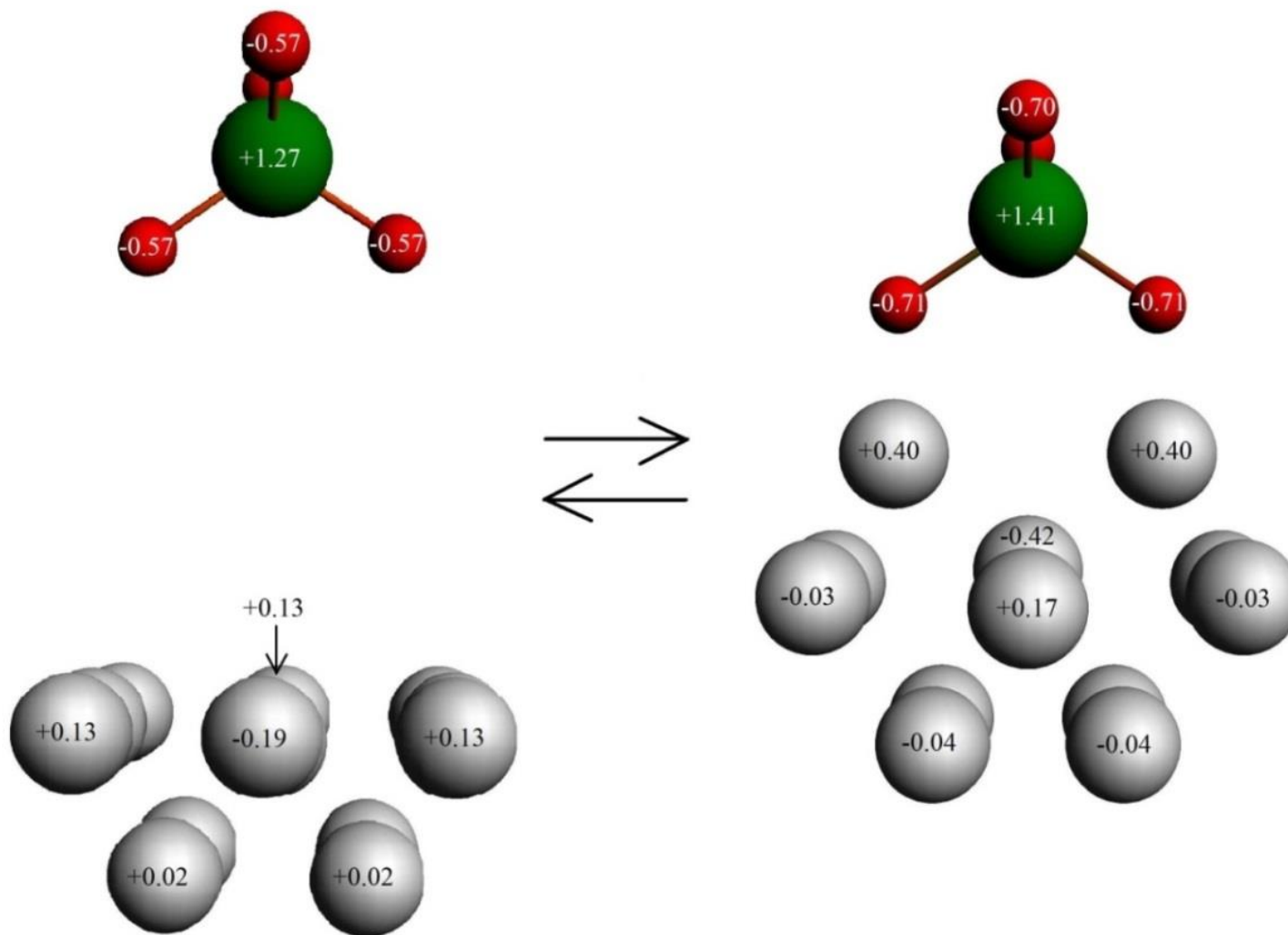


Рисунок 2.7 – Адсорбция-десорбция фрагмента фосфоровольфрамата на поверхности железа. Распределение зарядов показано для  $q = -1$

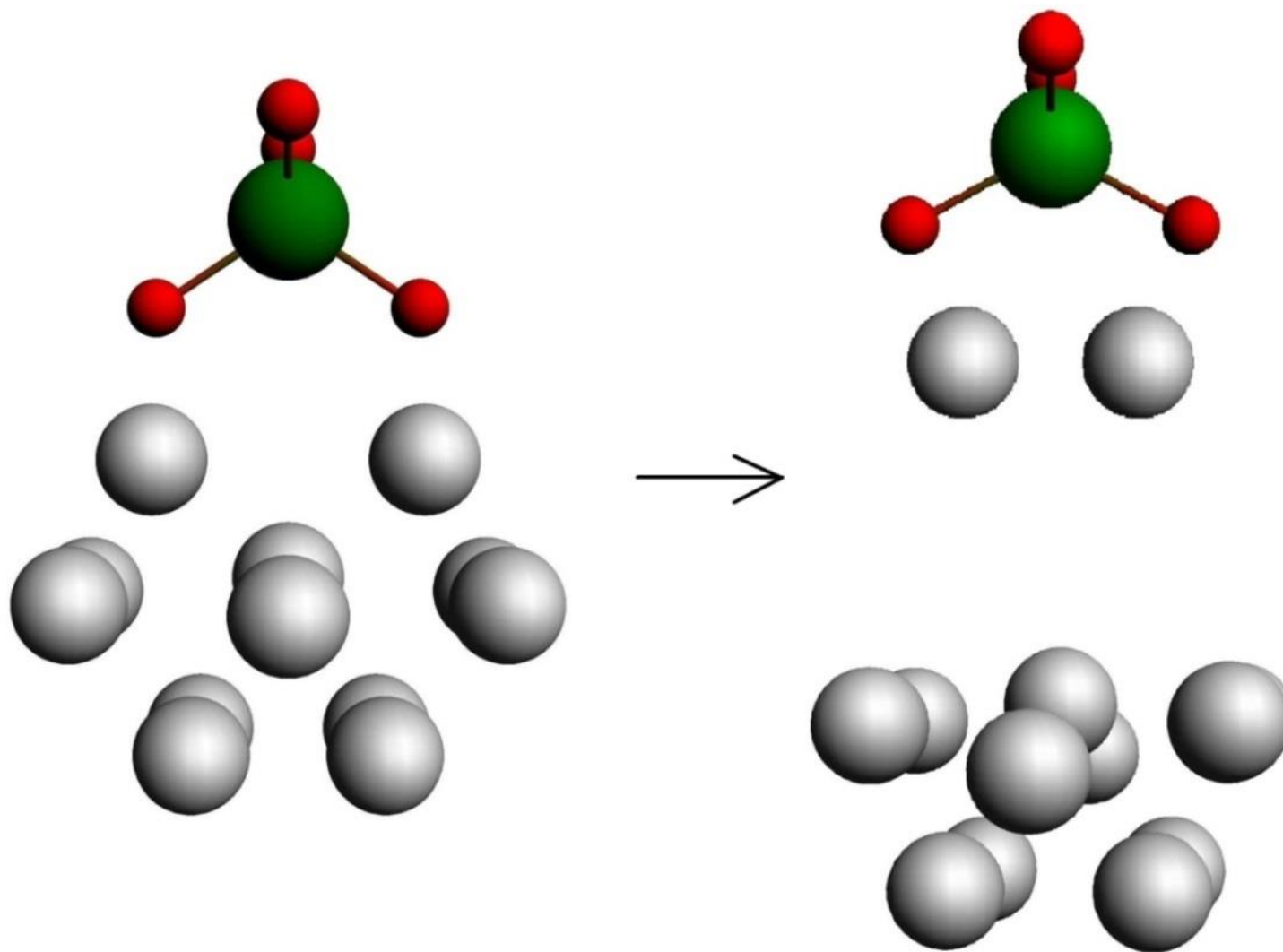


Рисунок 2.8 – Распад адсорбционного комплекса в процессе трения

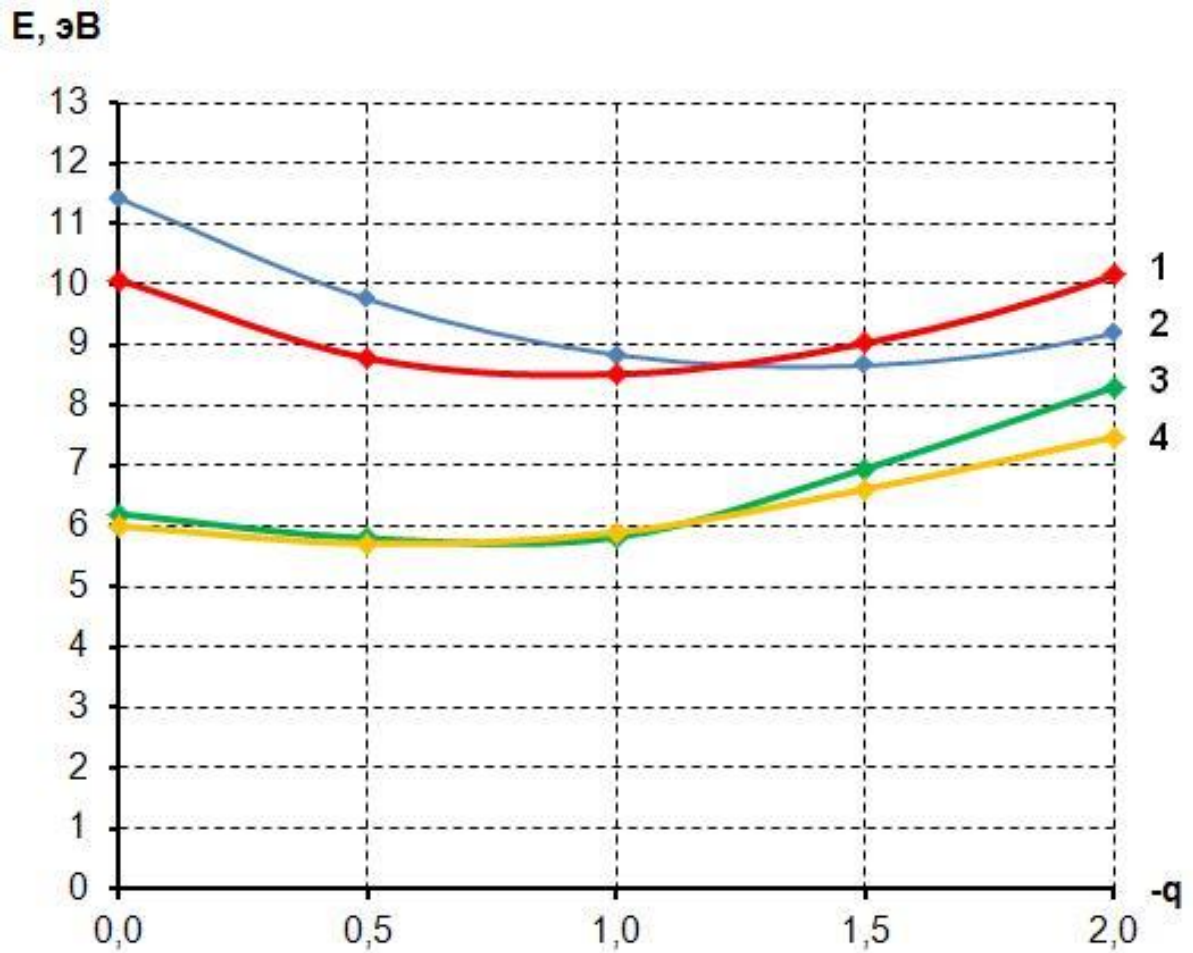


Рисунок 2.9 – Зависимость энергии распада адсорбционного комплекса:

1 – на исходные фрагменты  $\text{Fe}_{13} + \text{PO}_4$ ; 2 – на исходные фрагменты  $\text{Fe}_{13} + \text{WO}_4$ ;

3 – с вырыванием атомов железа  $\text{Fe}_{11} + \text{Fe}_2\text{WO}_4$ ;

4 – с вырыванием атомов железа  $\text{Fe}_{11} + \text{Fe}_2\text{PO}_4$

Выше отмечалось, что при анализе полученных результатов значения энергий, полученные в расчетах в выбранном приближении и с использованием выбранного базиса, могут быть сравнимы только с аналогично рассчитанными величинами. Для оценки прочности связи фосфоровольфраматов с железом в рамках принятых нами приближений была рассчитана также энергия адсорбции концевых фрагментов молекулы высших карбоновых кислот или их мыл, которые традиционно присутствуют в смазочных материалах.

Рассчитанная энергия адсорбции концевых фрагментов молекул жирных кислот  $\text{HCOO}^-$  при расположении, показанном на рисунке 2.10, составила

6,0 эВ, а энергия распада адсорбционного комплекса с вырыванием атомов железа – 7,1 эВ. Сравнение величин энергий адсорбции, полученных в результате расчетов, показывает, что с поверхностью железа фосфоровольфраматы связываются прочнее, чем высшие карбоновые кислоты и их соли. О меньшей по сравнению с фосфоровольфраматами прочности связи высших карбоновых кислот с поверхностью железа свидетельствует и тот факт, что вырывание атомов железа с поверхности при десорбции молекул высших карбоновых кислот менее вероятно, чем распад на исходные фрагменты.

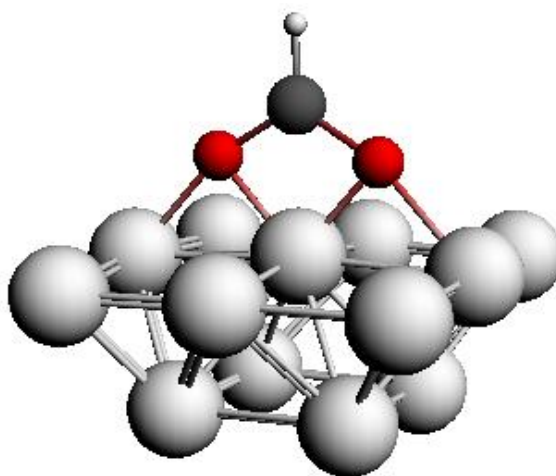


Рисунок 2.10 – Модельный кластер, имитирующий адсорбцию молекул жирных кислот на поверхности железа

В рамках теории функционала плотности существует достаточно простой способ качественной оценки прочности связи между двумя системами, основанный на расчете количества электронов  $\Delta N$ , переданных одной системой другой [68]. Для расчета  $\Delta N$  по формуле (4) используются величины электронного химического потенциала  $\mu$  и химической жесткости  $\eta$  (см. формулы (2), (3)). Сравним прочность связи, возникающей между молекулой присадки и кластером, имитирующим поверхность железа. При образовании связи между  $\text{Fe}_{13}$  и  $\text{Li}_3\text{P}_3\text{W}_3\text{O}_{19}^{2-}$  значение  $\Delta N$  равно 2,8, а в случае  $\text{Fe}_{13}$  и  $\text{HCOOH}$  значение  $\Delta N = -0,1$ . Этот результат – еще одно подтверждение большей прочности связи

фосфоровольфраматов с поверхностью железа по сравнению с жирными кислотами.

Таким образом, оценка количества электронов, участвующих в образовании связей между адсорбентом и адсорбатом, показывает различие в механизме адсорбции карбоновых кислот и мыл (физическая адсорбция) и фосфоровольфраматов (химическая адсорбция).

### ***2.3.2 Энергия адсорбции фосфоровольфраматов на поверхности железа в модели пластины***

В работах [87, 88] показано, что многоатомные кластеры с числом атомов порядка 20 и более позволяют моделировать образование химических связей на поверхности. Однако поверхность металла представляет собой совокупность огромного количества атомов, что, несомненно, будет влиять на процесс адсорбции и не может быть учтено в рамках кластерной модели. Пакет программ ADF позволяет учесть этот эффект, используя модель двупериодической пластины, которая будет рассматриваться ниже.

В расчетах в рамках этой модели поверхность, на которой происходит адсорбция, была представлена бесконечной в двух направлениях и состоящей из трех атомных слоев пластиной (рисунок 2.11). Такая пластина представляет собой мысленный срез поверхности толщиной в одну элементарную ячейку объемно-центрированной решетки железа, характерной для него при низких и средних температурах.

На этой поверхности располагаются концевые фрагменты присадки – фосфатные  $\text{PO}_4$  или вольфраматные  $\text{WO}_4$ , ориентированные так же, как и в кластерной модели. В этом случае также была рассмотрена адсорбция на ювенильной поверхности железа, которая может образовываться в тяжелых режимах трения.

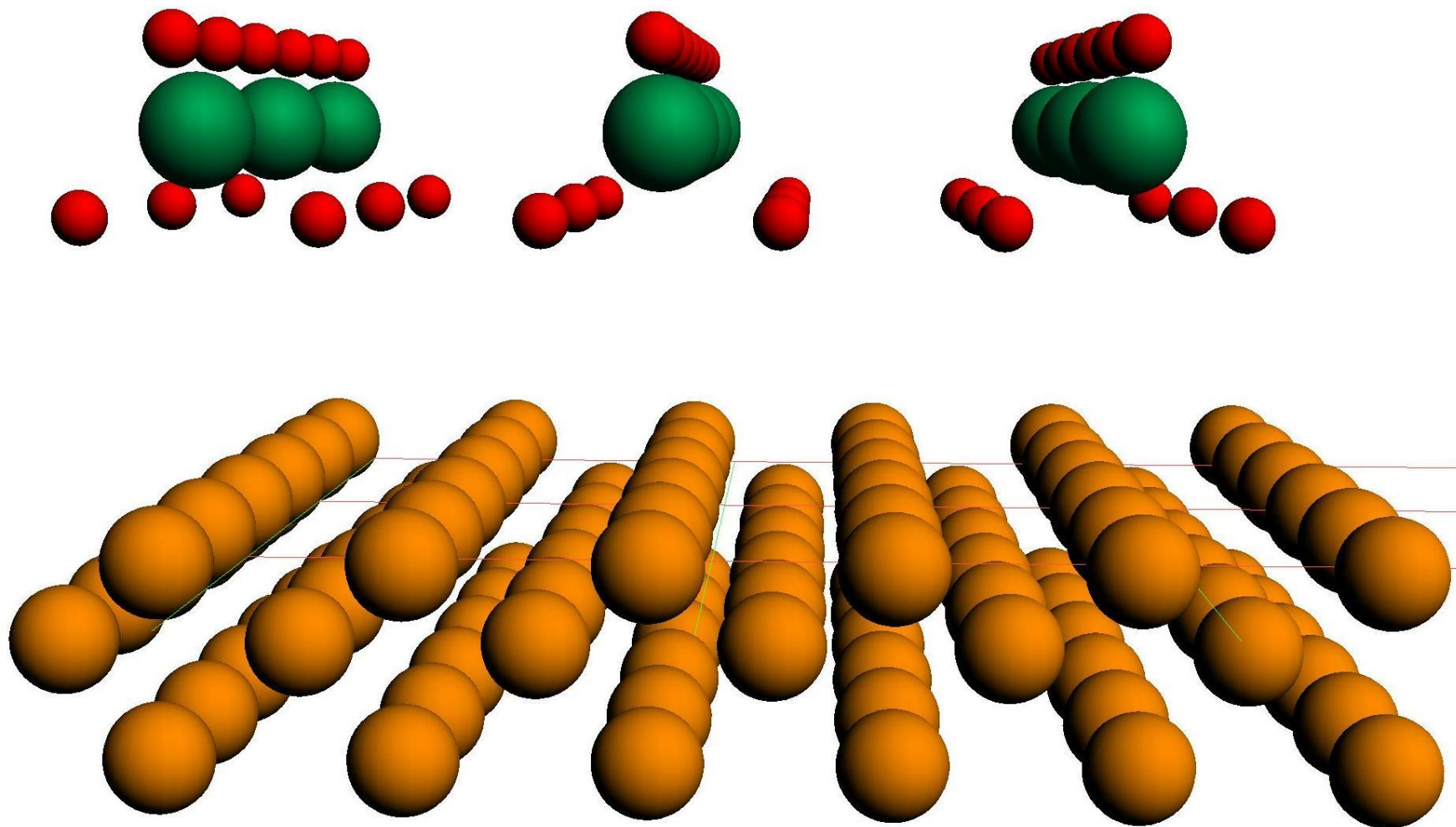


Рисунок 2.11 – Комплекс в модели двупериодической пластины, используемый для расчета энергии взаимодействия фосфоровольфраматов с поверхностью железа

Ускорить процесс расчетов позволяет применение периодических граничных условий, которые позволяют наложить модель двупериодической пластины. С другой стороны, в рамках этой модели в отличие от кластерной невозможно учесть эффективный заряд фрагмента присадки.

При адсорбции фосфоровольфраматов на поверхности железа происходят локальные изменения этой поверхности, часть атомов железа перемещается в сторону адсорбируемой присадки (рисунок 2.12).

Оценку прочности связи фосфоровольфраматов с металлической поверхностью проводили исходя из предположения, что распад адсорбционного комплекса, как и в случае распада кластера, может происходить двумя способами (рисунок 2.13).

Результаты расчетов энергии адсорбции (или адгезии) фосфатных и вольфраматных концевых фрагментов присадки представлены в таблице 2.3.

Таблица 2.3 – Энергии  $E_1$  и  $E_2$ , необходимые для распада адсорбционных комплексов  $Fe+WO_4$  и  $Fe+PO_4$  на отдельные фрагменты (в расчете на ячейку)

Энергия, эВ	Адсорбируемая группа	
	$WO_4$	$PO_4$
$E_1$	6,4	7,0
$E_2$	3,0	4,0

Результаты, полученные с использованием двух принципиально разных моделей – модели двупериодической пластины и кластерной модели, хорошо согласуются на качественном уровне. Молекулы присадки с равной вероятностью присоединяются к поверхности железа фосфатным или вольфраматным концом. При использовании модели двупериодической пластины также было показано, что распад адсорбционного комплекса с вырыванием атомов железа с поверхности менее энергозатратен. Это может означать, что связь присадки с поверхностью железа прочнее, чем связь атомов железа между собой.



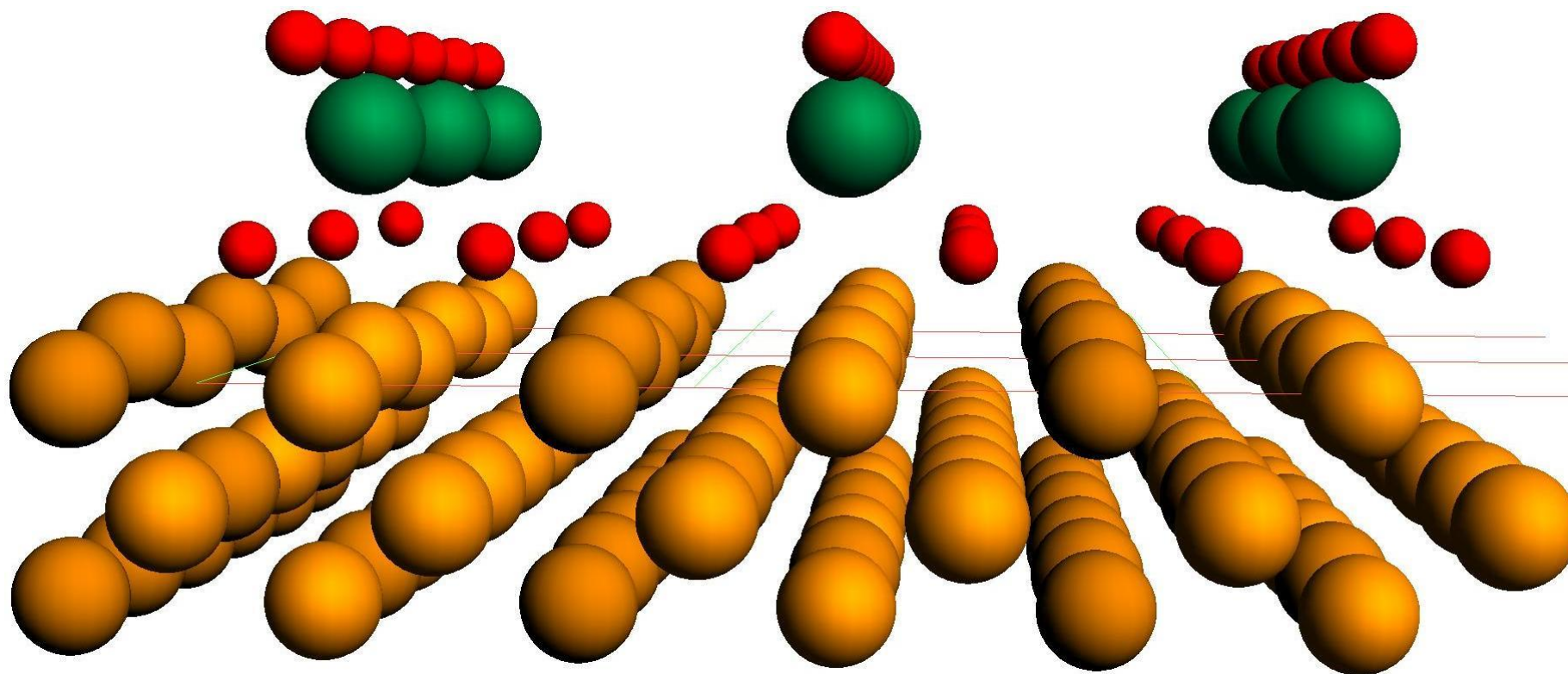


Рисунок 2.12 – Изменение локальной структуры поверхности железа при адсорбции концевых фрагментов фосфоровольфраматов в модели двупериодической пластины

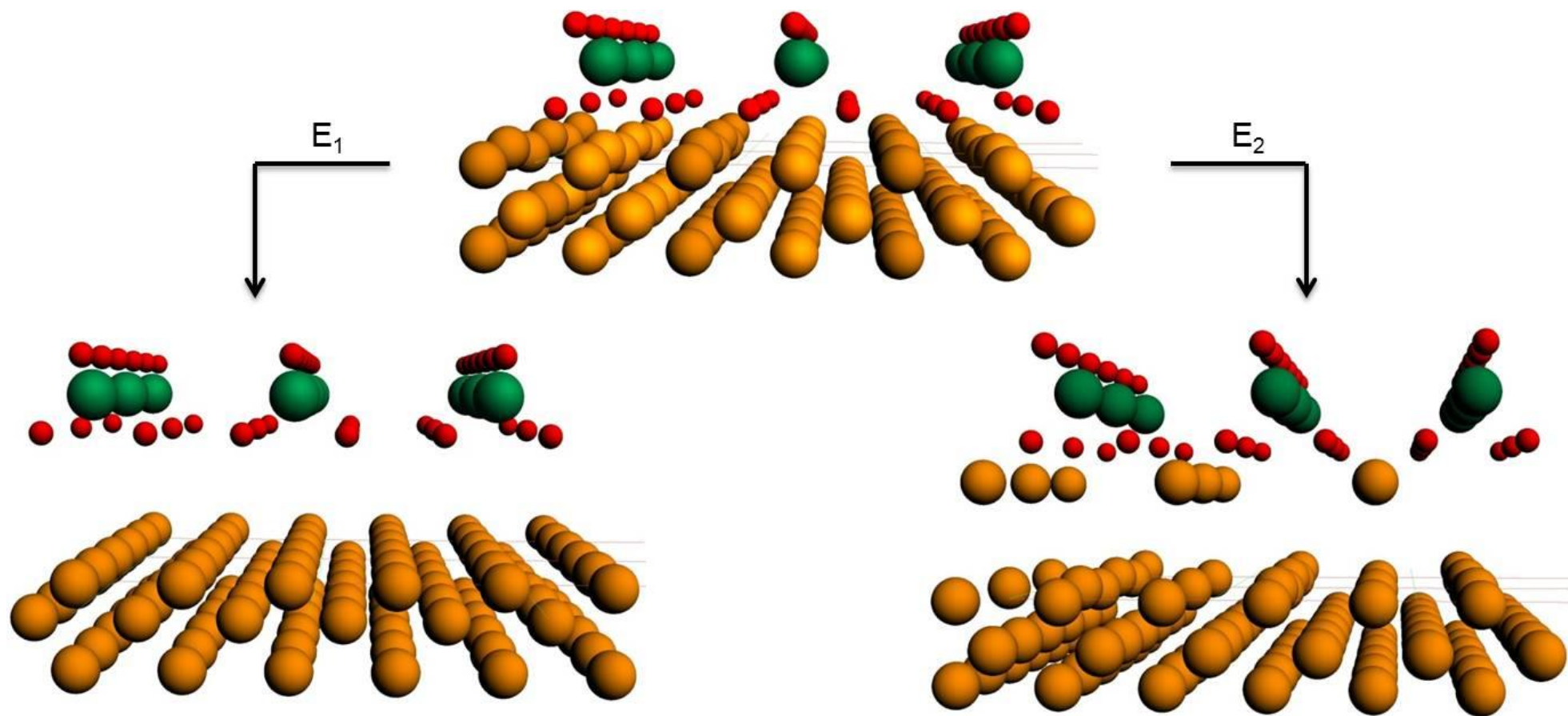


Рисунок 2.13 – Распад адсорбционного комплекса в модели двупериодической пластины. Слева показан распад на исходные фрагменты, справа – распад с вырыванием атомов железа

## 2.4 Выводы

1 С помощью квантово-химических расчетов получены структуры молекул фосфоровольфраматов щелочных металлов. Фосфоровольфраматные анионы имеют циклическую форму, построенную из чередующихся тетраэдров  $\text{PO}_4$  и  $\text{WO}_4$ , связанных вершинами. Анион фосфоровольфрамата лития содержит в цикле три повторяющихся звена, анионы фосфоровольфраматов натрия, калия, рубидия и цезия – по четыре.

2 Расчеты показывают, что вблизи поверхности железа наиболее стабильной является линейная форма  $(\text{M}_n\text{P}_n\text{W}_n\text{O}_{6n+1})^{2-}$ . В процессе трения такая форма образуется в результате следующих превращений: исходная циклическая молекула фосфоровольфрамата  $\text{M}_n\text{P}_n\text{W}_n\text{O}_{6n}$  приобретает от металлической поверхности отрицательный заряд и перестраивается, присоединяя растворенный в смазочном материале кислород или встраиваясь в поверхностный оксидный слой.

3 Проведена оценка энергии адсорбции фосфоровольфраматов на поверхности железа с использованием двух моделей – кластерной и модели пластины. Показано, что адсорбция происходит за счет образования прочных ковалентных связей, т. е. фосфоровольфраматы как присадки относятся к типу химически активных. Это объясняет их экспериментально установленное противоизносное и противозадирное действие. При адсорбции фосфоровольфраматов щелочных металлов на поверхности железа происходит изменение локальной структуры поверхности.

4 Предполагаемый механизм смазочного действия присадок фосфоровольфраматов щелочных металлов представляется следующим образом. Вблизи поверхности железа происходит раскрытие циклических молекул фосфоровольфраматов и превращение их в линейные формы. Далее происходит адсорбция линейных цепочек на трущихся поверхностях одним или другим концом. Линейная форма молекул обеспечивает их высокую гибкость, благодаря чему при легких режимах трения адсорбированный слой легко деформируется, но

не разрушается, а при снятии нагрузки он быстро восстанавливается. При тяжелых режимах трения адсорбированные цепочки разрушаются, а покрытие из фрагментов, находящихся непосредственно на поверхности железа, сохраняется. Благодаря склонности фосфора к образованию полимерных структур поверхностный защитный слой может достраиваться в процессе трения другими фрагментами молекул фосфоровольфраматов и/или фрагментами молекул смазочного материала. В конечном итоге образуется прочно связанная с поверхностью трехмерная структура, защищающая металл от износа и задира. При еще большем ужесточении режима трения покрытие разрушается, при этом, вероятно, происходит вырывание отдельных атомов железа с поверхности.

5 На качественном уровне результаты анализа адсорбции фосфоровольфраматов на поверхности железа, полученные с использованием кластерной модели и модели пластины, совпадают. Каждая из моделей может быть применима для анализа этого явления, выбор модели для расчета осуществляется исходя из особенностей объекта. Необходимо учитывать, что кластерная модель подразумевает расчеты для относительно небольшого количества атомов; использование модели пластины возможно для незаряженных объектов, построенных из периодически повторяющихся блоков.

6 В данной работе с помощью методов квантовой химии на атомном уровне рассмотрен механизм действия фосфоровольфраматов щелочных металлов как противоизносных присадок к смазочным материалам. Полученные теоретические данные хорошо согласуются с результатами экспериментальных испытаний трибологических свойств указанных соединений. Очевидно, что использование таких фундаментальных теоретических подходов, как методы квантовой химии, полезно для решения многих задач трибологии. Одним из вариантов прикладного применения этих методов может быть использование квантово-химических расчетов для оценки эффективности присадок различного состава, строения и назначения. Предварительный теоретический анализ существенно сократит время и энергозатраты, необходимые для поиска и отбора перспективных в качестве присадок соединений, так как позволит сделать выводы об интересующих

свойствах веществ до проведения комплекса экспериментальных исследований. С другой стороны, методы квантовой химии могут дать более глубокое понимание процессов, происходящих при трении с широко используемыми и уже хорошо зарекомендовавшими себя присадками, что позволит существенно сузить набор критериев для подбора новых соединений.

### 3 МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Квантово-химический анализ показал, что присадки фосфоровольфраматов могут образовывать на поверхностях трения прочные хемосорбционные слои. Образование таких модифицированных граничных слоев позволяет защитить поверхность от износа. Теоретические выводы об эффективности фосфоровольфраматов щелочных металлов были подтверждены результатами экспериментальных исследований смазочных материалов с введенными присадками.

На рисунке 3.1 приведена структурная схема исследований, отражающая порядок выполнения отдельных экспериментальных блоков. Разработка нового типа присадок требует серьезного теоретического исследования, которое позволило определить структуру, механизм смазочного действия и адгезию присадки на поверхности. Комплекс экспериментальных исследований разделен на два основных блока: синтез и термический анализ присадки и исследование эксплуатационных параметров смазочных материалов с присадками – и включает следующие основные этапы:

1 Синтез присадок фосфоровольфраматов по известным из литературы [89–91] методикам.

2 Термический анализ полученных присадок фосфоровольфраматов.

3 Триботехнические испытания смазочных материалов с введенными присадками фосфоровольфраматов по стандартным методикам, определение антифрикционного, противоизносного и противозадирного действия и других показателей.

4 Стендовые испытания смазочных материалов с присадками фосфоровольфраматов.

5 Промышленные испытания смазочных материалов с присадками фосфоровольфраматов.

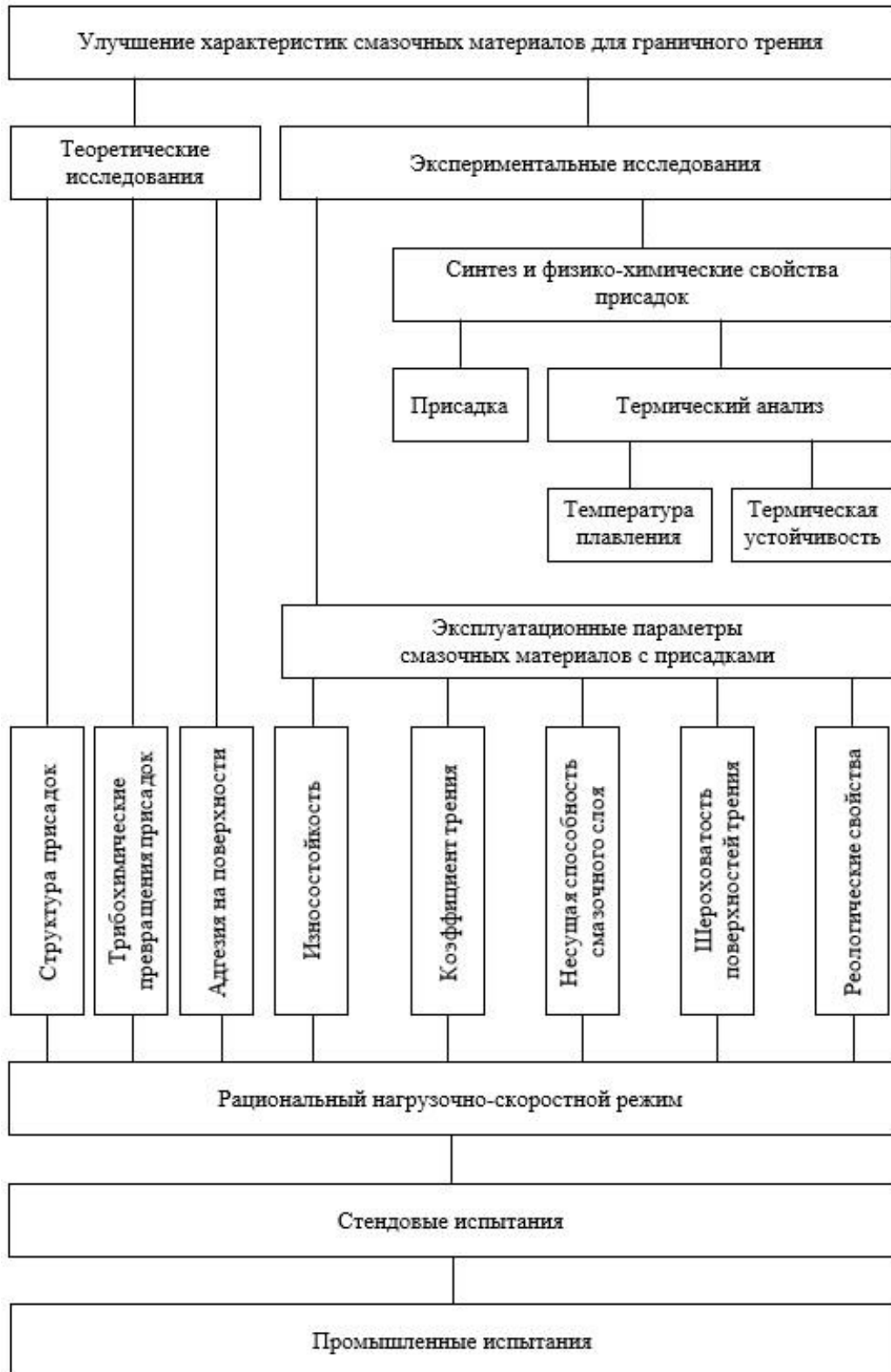


Рисунок 3.1 – Структурная схема исследований

В главе описаны первые два этапа экспериментального исследования, а также частные методики испытаний смазочных материалов с исследуемыми присадками, направленных на установление их эффективности.

### 3.1 Синтез фосфоровольфраматов щелочных металлов и серебра

Фосфоровольфраматы щелочных металлов были выделены при *дифференциально-термографическом* исследовании систем  $\text{Me}_2\text{O} - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{WO}_3$  [89] и  $\text{MePO}_3 - \text{WO}_3$  [90], где Me – Li, Na, K, Ag. Было установлено, что в этих системах образуются конгруэнтно плавящиеся соединения состава  $\text{Me}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{WO}_3$ , индивидуальность которых подтверждена рентгенофазовым анализом и ИК-спектроскопией [91].

Получение фосфоровольфраматов щелочных металлов проходило в две стадии:

1) синтез метафосфатов металлов  $\text{MePO}_3$  путем термической дегидратации дигидрофосфатов  $\text{MeH}_2\text{PO}_4$ ;

2) синтез фосфоровольфраматов  $\text{MePWO}_6$  сплавлением метафосфатов металлов  $\text{MePO}_3$  с триоксидом вольфрама  $\text{WO}_3$ .

#### ***3.1.1 Синтез метафосфатов металлов $\text{MePO}_3$ путем термической дегидратации дигидрофосфатов $\text{MeH}_2\text{PO}_4$***

Термическая дегидратация однозамещенных фосфатов  $\text{MeH}_2\text{PO}_4$  (Me – Li, Na, K, Rb, Cs) является основным методом получения метафосфатов щелочных металлов [92]. Упрощенно процесс разложения  $\text{MeH}_2\text{PO}_4$  при нагревании можно представить следующим образом:



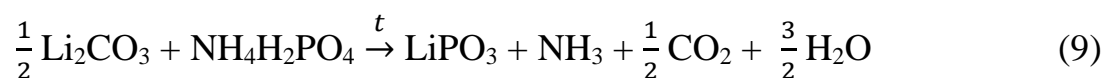
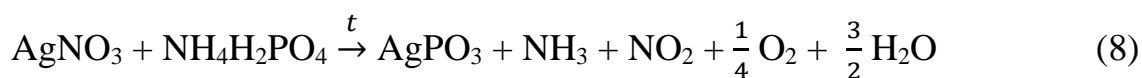
На самом деле процесс термической дегидратации гораздо более сложный, он протекает ступенчато и представляет собой совокупность реакций образования фосфатов различной степени конденсации [93].

Дигидрофосфаты натрия и калия –  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  и  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  – производятся в промышленных масштабах и являются доступными химическими реактивами. Необходимое количество дигидрофосфата помещали в платиновую чашку и нагревали при постоянном перемешивании на электроплитке до образования



вязкой массы. Затем переносили чашку в муфельную печь, разогретую до 350–400 °С, и нагревали до плавления (700–850 °С). Вынимали чашку с расплавленной массой из печи и быстро охлаждали холодной водой. При этом образовывалось метафосфатное стекло соответствующего металла.

Метафосфаты лития и серебра получали через стадию синтеза дигидрофосфатов при нагревании из карбоната (в случае лития) и нитрата (в случае серебра) соответствующего металла и дигидрофосфата аммония. Суммарно реакции представляются следующим образом:



Реагенты смешивали в стехиометрическом соотношении, помещали в платиновую чашку и нагревали при постоянном перемешивании на электроплитке до прекращения выделения газообразных продуктов. Затем, аналогично описанному выше, нагревали в муфельной печи до полного расплавления и быстро охлаждали.

Синтезированные стекла лития и серебра бесцветны, натрия – белого цвета, метафосфат калия получен в кристаллической форме.

Был проведен анализ полученных стекол на приборе синхронного термического анализа STA 449 F3 Jupiter фирмы NETZSCH, который позволяет одновременно проводить термогравиметрический и дифференциально-термический анализ образцов. Измерения проводили в закрытых вентилируемых платиновых тиглях в атмосфере азота (скорость продувки 20 мл/мин) при скорости нагревания 10 К/мин. На кривых, полученных методом дифференциальной сканирующей калориметрии (рисунок 3.2), присутствуют два пика: первый экзотермический для  $\text{LiPO}_3$  и  $\text{NaPO}_3$  соответствует кристаллизации стекла, эндотермический для  $\text{KPO}_3$  соответствует полиморфному превращению, а второй эндотермический – плавлению. Потери массы при нагревании от комнатной температуры до 1000 °С не наблюдается.

### *3.1.2 Синтез фосфоровольфраматов $MePWO_6$*

Полученные на первом этапе стекла метафосфатов тщательно измельчали и перетирали в ступке до состояния порошка. В стехиометрическом соотношении смешивали метафосфат щелочного металла и оксид вольфрама (VI), помещали в платиновую чашку, нагревали в муфельной печи до 900–1000 °С и выдерживали при максимальной температуре около 2 ч, после чего чашку с расплавом быстро охлаждали в холодной воде.

Полученные стекла прозрачны и имеют следующие цвета:  $LiPWO_6$  – темно-синий,  $NaPWO_6$  – синий,  $KPWO_6$  – голубой,  $AgPWO_6$  – желто-зеленый.

Термический анализ фосфоровольфраматов проводили в тех же условиях, что и анализ метафосфатов. На кривых ДСК (рисунок 3.3) также имеются два пика, соответствующих кристаллизации и плавлению. Потери массы в исследуемом интервале температур не происходит.

По нашему предположению, при взаимодействии триоксида вольфрама с метафосфатами щелочных металлов и серебра происходит внедрение тетраэдров  $WO_4$  в фосфатную сетку  $MePO_3$ , построенную из тетраэдров  $PO_4$ . При этом образуется смешанная фосфатно-вольфраматная полимерная структура.

За счет введения в структуру метафосфата более тугоплавкого компонента ( $WO_3$ ) повышается температура плавления фосфоровольфраматов по сравнению с соответствующими метафосфатами. Это может расширить диапазон рабочих температур полученных соединений как присадок к смазочным материалам, в частности позволит этим присадкам сохранять свои эксплуатационные свойства при более высоких температурах по сравнению с присадками органической природы, что может быть необходимо для узлов трения, работающих в условиях повышенных температур.

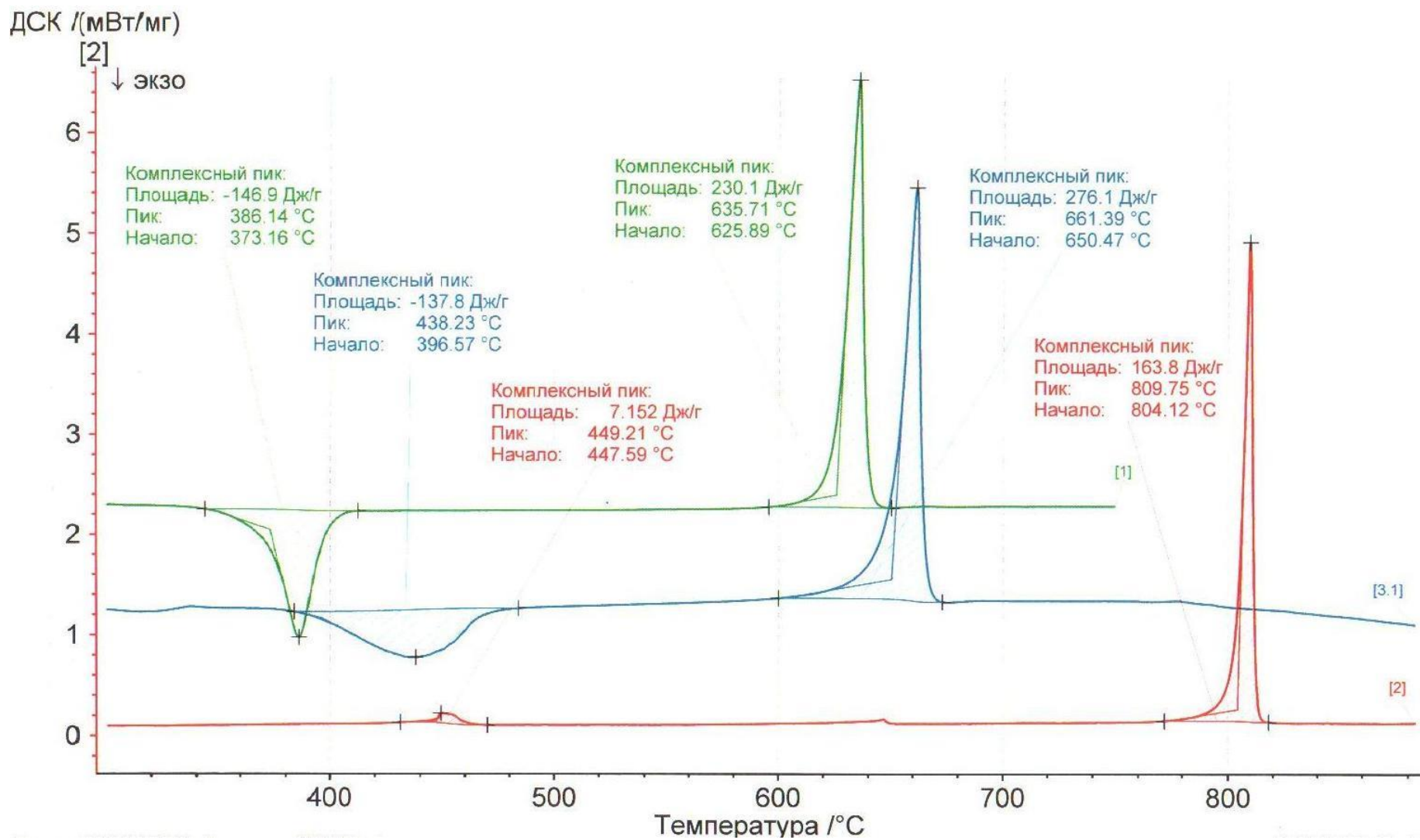


Рисунок 3.2 – Результаты дифференциальной сканирующей калориметрии метафосфатов натрия (зеленая линия), лития (синяя линия) и калия (красная линия)

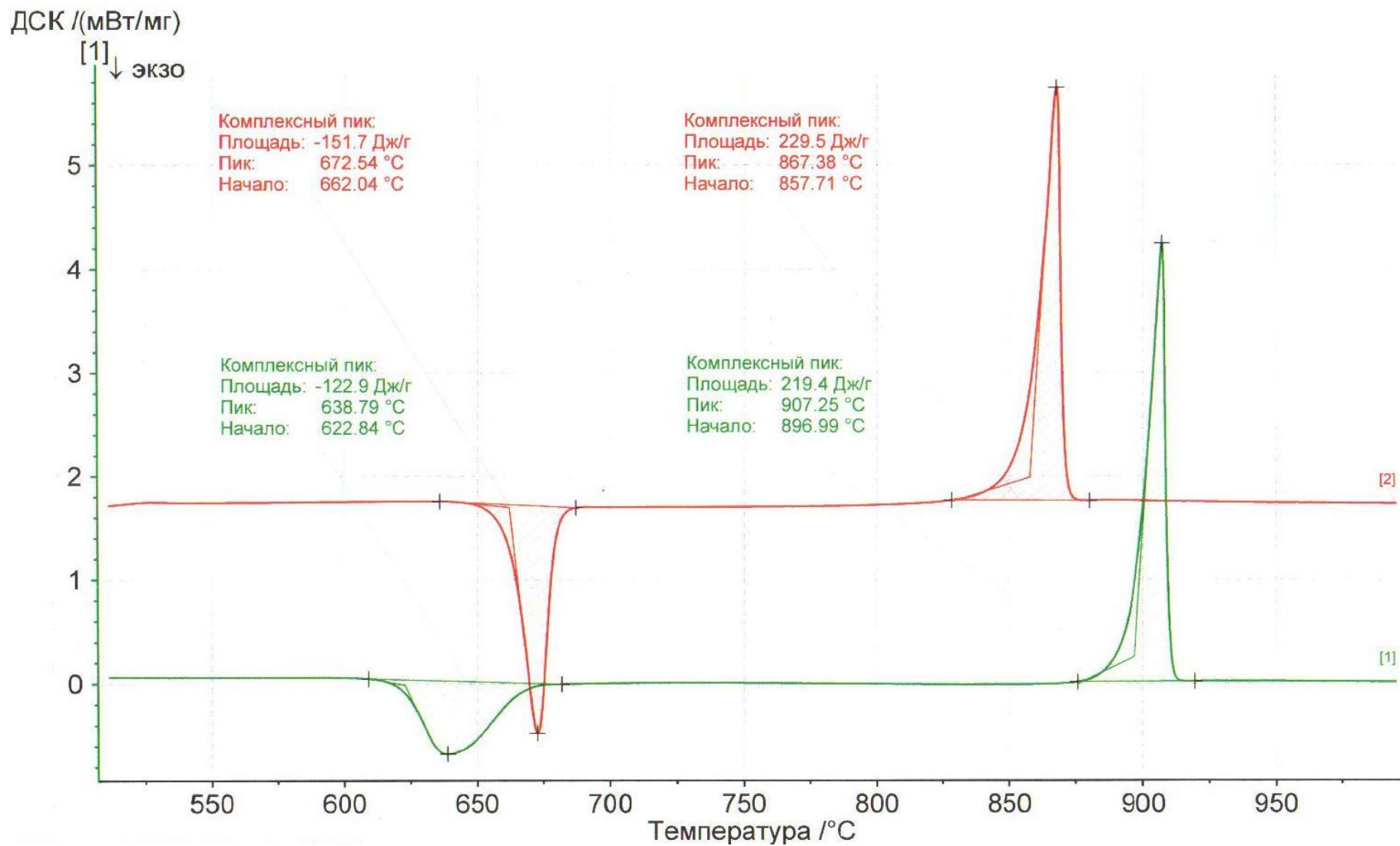


Рисунок 3.3 – Результаты дифференциальной сканирующей калориметрии фосфоровольфраматов натрия (красная линия) и серебра (зеленая линия)

### **3.2 Методика испытаний смазочных материалов, модифицированных присадками фосфоровольфрамов щелочных металлов и серебра**

Смазочные материалы широко используются в различных узлах трения машин и механизмов с целью предотвращения заедания трибосопряжений, уменьшения их износа и снижения потерь на трение. Для оценки эффективности новых или уже известных ранее, но модифицированных присадками смазочных материалов проводят испытания их трибологических и других эксплуатационных характеристик (физико-химических, реологических, экологических и т. п.). Наиболее полно эксплуатационные свойства смазочных материалов позволяют оценить натурные испытания, однако такой подход не всегда целесообразен, поскольку требует значительной затраты материалов, средств и времени. На сегодняшний день комплексную оценку эксплуатационных характеристик, в т. ч. и трибологических, осуществляют с помощью квалификационных методов испытаний, каждый из которых направлен на определение конкретного свойства смазочного материала. В большинстве своем эти методы являются сравнительными, однако дают возможность быстро и достаточно надежно оценить качество того или иного смазочного материала.

С целью подтверждения эффективности фосфоровольфрамов в качестве многофункциональных присадок к смазочным материалам были проведены испытания на машинах трения различной конструкции, что позволяет оценить их применимость в различных узлах трения и режимах эксплуатации.

Для определения трибологических свойств жидких и пластичных смазочных материалов в отечественной практике используют испытания на четырехшариковой машине трения (ГОСТ 9490-75). Узел трения машины представляет собой пирамиду из четырех контактирующих стальных шариков. Три нижних шарика неподвижно закреплены в чашке с испытуемым смазочным материалом. Верхний шарик закреплен в шпинделе машины и вращается с частотой  $1460 \pm 70$  оборотов в минуту под заданной нагрузкой. На четырехшариковой машине проводят два основных типа испытаний

трибологических свойств смазочного материала. Противоизносные свойства оценивают по диаметру пятна износа шариков после испытания при нагрузке 196 Н в течение 60 мин. Противозадирные свойства оценивают по величине критической нагрузки и нагрузки сваривания, которые определяют, проводя испытания при ступенчато возрастающей нагрузке в течение 10 с. Размер пятен износа, образовавшихся в процессе трения, определяли с помощью оптического микроскопа МБС-10. Протяженность отпечатка измеряли в двух взаимно перпендикулярных направлениях, а полученные значения усредняли.

Разработанные смазочные композиции также испытывались на машине трения ИИ5018 (типа Амслера), в которой реализована схема «ролик – ролик»: верхний ролик зафиксирован, а нижний вращается с заданной скоростью. Эта схема позволяет проводить оценку степени влияния различных пластичных смазочных материалов на износ при фрикционном взаимодействии в условиях 100 %-го проскальзывания (метод «лунок»). К верхнему ролику прикладывается нагрузка 500 Н, нижний вращается с заданной частотой 243 об/мин. Износ верхнего ролика за определенное время (длина хорды лунки износа) измеряется с помощью поверенного окулярного микрометра.

Измерение коэффициента трения проводилось на трибометре TRB-S-DE (CSM-Instruments), исследование процесса фрикционного взаимодействия образцов в котором происходит по схеме «шар – диск» или «штифт – диск» при разовом нанесении смазочного материала в зону трения и постоянной нагрузке  $P$ . Сущность метода заключается во вдавливании образца сферической формы в направлении нормали к поверхности плоского контробразца постоянной силой. Образец приводится во вращение относительно нормальной к поверхности контробразца оси. Величина силы трения  $F_{\text{тр}}$  при фрикционном взаимодействии измеряется датчиком силы трения, после чего коэффициент трения вычисляется по формуле:

$$\mu = \frac{F_{\text{тр}}}{P}.$$

Для определения антифрикционных свойств жидких смазочных сред испытания проводились на машине трения торцевого типа. Основу машины

составляет модифицированный вертикальный сверлильный станок. Узел трения машины состоит из двух элементов: верхнего диска, на котором вертикально закрепляются три цилиндрических пальца, расположенные под углом  $120^\circ$  друг относительно друга, и нижнего, неподвижно закрепленного в столе машины. Вращение диска с пальцами происходит с частотой 125 оборотов в минуту (соответствует скорости 0,5 м/с) и передается через частотный преобразователь с помощью системы ременных передач от электродвигателя с частотой вращения 1400 оборотов в минуту. Нижний диск погружен в чашку, которая заполняется испытуемым смазочным материалом. Пальцы и нижний диск изготовлены из стали 45. Нагрузка на вращающийся вал подается через ось с закрепленным на ней кронштейном со сменными гирями. Для фиксирования значений момента трения к нижней части узла трения подсоединена тензобалка, на другом конце которой расположен динамометр. Машина позволяет определять момент силы трения с частотой обновления данных 1 с. Автоматическая запись полученных данных в компьютерный файл производится с помощью специальной программы.

Испытания также проводили на торцевой машине трения, контакт образцов в которой осуществляется по схеме «ролик – диск». Два ролика с ребристой поверхностью крепятся в верхней части машины, снизу находится вращающийся диск.

Конструкция торцевых машин трения позволяет прерывать и возобновлять испытания в любой момент времени, не нарушая поверхность трибоконтакта, что дает возможность проследить стабильность смазочной пленки в зоне трения и ее формирование во времени.

Наличие и стабильность смазочной пленки контролировали с помощью ИК-Фурье-спектрофотометра Nicolet 380 с приставкой НПВО по интенсивности поглощения линий ИК-спектра поверхности дорожек трения. Спектры поверхности дисков снимали через определенные промежутки времени при однократном нанесении смазочного материала. Время и условия испытаний подбирались в зависимости от используемой смазочной основы.

## **4 УЛУЧШЕНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК СМАЗОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ ПРИ ВВЕДЕНИИ ПРИСАДОК ФОСФОРОВОЛЬФРАМАТОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ И СЕРЕБРА**

### **4.1 Трибологические, физико-химические и реологические свойства смазочных материалов, модифицированных присадками фосфоровольфраматов щелочных металлов и серебра**

Квантово-химические расчеты, описанные в главе 2, показывают, что фосфоровольфраматы щелочных металлов и серебра могут быть перспективны в качестве антифрикционных, противоизносных и противозадирных присадок. Для исследования трибологических свойств этих соединений их вводили в пластичные смазочные материалы в количестве 1–5 масс.%. Для лабораторных испытаний был выбран ряд пластичных смазочных материалов, широко используемых в железнодорожной отрасли: ПУМА-МР, МЛ, МГ, Буксол, Литол-24, ЛЗ-ЦНИИ, ЦИАТИМ 201. Кроме того, было исследовано влияние присадок фосфоровольфраматов на жидкие смазочные среды: вазелиновое масло, промышленное масло И-40, а также рафинированное подсолнечное масло, которое может быть использовано в качестве основы при создании экологически чистых смазочных материалов.

Полученные в виде стекол фосфоровольфраматы измельчали и перетирали в ступке до порошкообразного состояния, добавляли вначале небольшое количество, а затем и весь объем смазочного материала и тщательно перемешивали. Фосфоровольфраматы щелочных металлов, несмотря на неорганическую природу, равномерно распределяются в объеме смазочного материала и не оседают в процессе эксплуатации и хранения.

В таблице 4.1 приведены результаты испытаний смазочных материалов с присадкой фосфоровольфрамата лития на четырехшариковой машине трения ЧМТ-1. Для испытаний использовались шарики из стали Ст 65Г, близкой по составу к колесной и рельсовой. Результаты триботехнических испытаний



показали, что диаметр пятна износа снижается в среднем на 35 %. Минимальный износ наблюдался при использовании присадки  $\text{LiPWO}_6$  в количестве 1 масс.%. При введении большего количества присадки (более 2 масс.%) коллоидная структура пластичного смазочного материала утрачивает первоначальные свойства пластичной системы.

Таблица 4.1 – Диаметр пятен износа стальных шариков после испытания на ЧМТ-1 смазочных материалов с присадкой  $\text{LiPWO}_6$

Содержание присадки, масс.%	Диаметр пятна износа, мм			
	Смазочный материал			
	Пума-МР	Пума-МГ	Пума-МЛ	Буксол
-	0,69	0,68	0,64	0,51
1	0,51	0,49	0,48	0,41
2	0,52	0,50	0,50	0,42
5	0,58	0,53	0,51	-

На рисунке 4.1 изображены снимки поверхностей пятен износа при десятикратном увеличении. После испытания смазочного материала с присадкой поверхности трения имеют сглаженный микрорельеф с регулярно выровненной структурой.

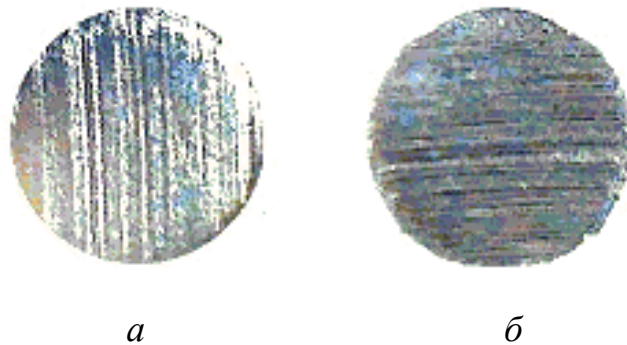


Рисунок 4.1 – Поверхности пятен износа после испытания смазочного материала Буксол на ЧМТ-1:  
*a* – без присадки; *б* – с 1 масс.%  $\text{LiPWO}_6$

Такая морфоструктура характерна для плосковершинного рельефа, который обеспечивает наибольший фактический поверхностный контакт трибосопряжения с относительно малым локальным давлением в зоне трения. В этом случае понижается температура и уменьшаются тепловыделение и, как следствие, деформационные потери. Таким образом, действие синтезированных полимерных фосфорсодержащих присадок вызывает химическое полирование трущихся поверхностей и способствует равномерному распределению нагрузок.

Результаты триботехнических испытаний (таблица 4.2) показывают, что при введении присадки фосфоровольфрамата натрия в смазочный материал Пума-МР из другой партии в количестве 1–3 масс.% происходит улучшение противоизносных свойств, несущей и предельной нагрузочной способности смазочного слоя. Уменьшение диаметра пятна износа составляет от 20 до 37 % в зависимости от содержания присадки, увеличение критической нагрузки и нагрузки сваривания в 1,2–1,8 и 1,4–2 раза соответственно.

Таблица 4.2 – Результаты испытаний на ЧМТ-1 смазочного материала Пума-МР с присадкой  $\text{NaPWO}_6$

Содержание присадки, масс. %	Диаметр пятна износа, мм	Критическая нагрузка, Н	Нагрузка сваривания, Н
-	0,49	490	1235
1	0,39	588	1744
3	0,31	872	2450

Аналогичные испытания были проведены для пластичного смазочного материала Литол-24, в который были введены присадки фосфоровольфрамов щелочных металлов ( $\text{LiPWO}_6$ ,  $\text{NaPWO}_6$  и  $\text{KPWO}_6$ ). Диаметры пятен износа после часовых испытаний на четырехшариковой машине трения ЧМТ-1 при нагрузках 196 Н и 392 Н, критическая нагрузка и нагрузка сваривания исходной смазки и смазки с присадками приведены в таблице 4.3. По всем приведенным показателям отмечается улучшение по сравнению с исходным смазочным материалом.

Параллельно проводились испытания смазочного материала Литол-24 с широко используемой неорганической присадкой дисульфидом молибдена  $\text{MoS}_2$ . В данной серии испытаний по некоторым показателям (диаметр пятна износа при нагрузке 196 Н, критическая нагрузка) смазочные композиции Литол-24+ $\text{MePWO}_6$  превосходят смазочные композиции Литол-24+ $\text{MoS}_2$ . Добавление присадок фосфоровольфрамов щелочных металлов также приводит к существенному сглаживанию микрорельефа поверхностей трения (рисунок 4.2).

Таблица 4.3 – Результаты триботехнических испытаний смазочного материала Литол-24 с присадками фосфоровольфрамов щелочных металлов и дисульфида молибдена (3 масс. %)

Присадка	Диаметр пятна износа		Критическая нагрузка, Н	Нагрузка сваривания, Н
	$d_{196}$ , мм	$d_{392}$ , мм		
отсутствует	0,586	0,588	657	1470
$\text{LiPWO}_6$	0,287	0,504	980	2195
$\text{NaPWO}_6$	0,361	0,411	921	2323
$\text{KPWO}_6$	0,331	0,580	921	1744
$\text{MoS}_2$	0,467	0,401	872	2764

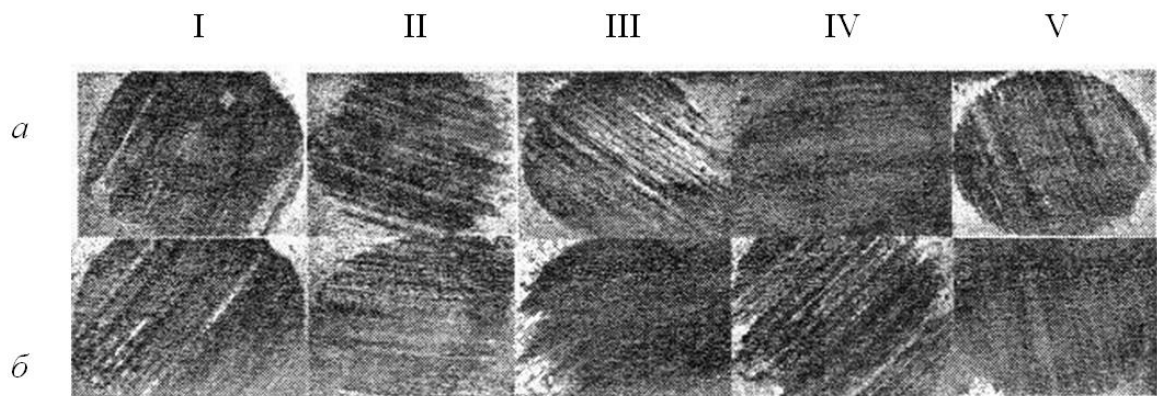


Рисунок 4.2 – Снимки поверхности пятен износа после испытания смазки Литол-24:

I – без присадок; II – с присадкой  $\text{NaPWO}_6$ ; III –  $\text{LiPWO}_6$ ; IV –  $\text{KPWO}_6$ ; V –  $\text{MoS}_2$ ;  
*a* – при нагрузке 196 Н; *б* – при нагрузке 392 Н

Испытания трибологических свойств пластичных смазочных материалов ЛЗ-ЦНИИ и ЦИАТИМ 201, модифицированных присадками фосфоровольфрамов, проводили на различных машинах трения, что позволило моделировать работу разных узлов трения в различных режимах эксплуатации. В таблице 4.4 приведены результаты часовых испытаний на ЧМТ-1 пластичных смазочных материалов ЛЗ-ЦНИИ и ЦИАТИМ 201, модифицированных 3 масс.% присадки  $\text{NaPWO}_6$  или  $\text{KPWO}_6$ . В обоих случаях происходит уменьшение пятна износа, которое в зависимости от основы составляет от 15 до 20 %. Здесь и далее результаты аналогичных испытаний для этих смазочных материалов с присадкой  $\text{LiPWO}_6$  взяты из [94].

Таблица 4.4 – Диаметр пятен износа шариков после испытания на ЧМТ-1 ЛЗ-ЦНИИ и ЦИАТИМ 201, модифицированных 3 масс.% присадки

Присадка	Диаметр пятна износа, мм	
	ЛЗ-ЦНИИ	ЦИАТИМ 201
отсутствует	0,46	0,58
$\text{NaPWO}_6$	0,33	0,41
$\text{KPWO}_6$	0,34	0,43
отсутствует [94]	0,57	-
$\text{LiPWO}_6$ [94]	0,38	-
$\text{NaPWO}_6$	0,39	-

Испытания методом «лунок» также показывают улучшение противоизносных свойств смазочных материалов ЛЗ-ЦНИИ и ЦИАТИМ 201 при введении фосфоровольфрамов (таблица 4.5). Интенсивность изнашивания образцов при использовании модифицированных смазочных материалов существенно ниже, чем образцов, смазанных исходными ЛЗ-ЦНИИ и ЦИАТИМ 201.

Таблица 4.5 – Триботехнические испытания ЛЗ-ЦНИИ и ЦИАТИМ 201, модифицированных присадками фосфоровольфрамов, методом «лунок»

№	Обороты	Длина лунки, мм	Длина пути, м	Удельная интенсивность изнашивания $10^6$ , отн. ед.
1	2	3	4	5
1	ЦИАТИМ 201 (0,0358 г)			
	500	3,409	63	0,231
	1000	3,177	126	0,1
	1500	3,443	189	0,078
	2000	3,911	189	0,101
2	ЦИАТИМ 201 + 3 % $K_2PWO_6$ (0,029 г)			
	500	2,488	63	0,123
	1000	2,487	126	0,061
	1500	2,62	189	0,045
	2000	2,842	252	0,04
	2500	2,908	315	0,034
3	ЦИАТИМ 201 + 3 % $NaPWO_6$ (0,0302 г)			
	500	2,554	63	0,129
	1000	2,819	126	0,079
	1500	2,808	189	0,052
	2000	2,815	252	0,039
	2500	2,82	315	0,032
4	ЛЗ-ЦНИИ (0,0271 г)			
	500	1,776	63	0,63
	1000	2,42	126	0,58
	1500	2,431	189	0,39
	2000	2,608	252	0,34

Продолжение таблицы 4.5

1	2	3	4	5
5	ЛЗ-ЦНИИ + 3 % $K_2PWO_6$ (0,0271 г)			
	500	2,443	63	0,118
	1000	2,521	126	0,063
	1500	2,565	189	0,044
	2000	2,599	252	0,034
6	ЛЗ-ЦНИИ + 3 % $NaPWO_6$ (0,0259 г)			
	500	2,644	63	0,139
	1000	2,934	126	0,085
	1500	2,965	189	0,058
	2000	3,064	252	0,047
7	ЛЗ-ЦНИИ + 3 % $LiPWO_6$ (0,0266 г) [94]			
	500	1,325	63	0,29
	1000	1,587	126	0,25
	1500	1,942	189	0,25
	2000	2,275	252	0,26

Введение присадок фосфоровольфрамов также улучшает антифрикционные свойства указанных смазочных материалов. Характерные зависимости коэффициента трения от пройденного пути для исходных ЛЗ-ЦНИИ, ЦИАТИМ 201 и смазочных материалов с присадками, полученные в результате испытаний на трибометре TRB-S-DE (CSM-Instruments), приведены на рисунках 4.3, 4.4.

При малых скоростях скольжения (рисунок 4,3, а) и низких нагрузках (рисунок 4.4, а) трибологические характеристики исходного и модифицированного смазочного материала практически совпадают. Уменьшение коэффициента трения становится заметным при скорости 0,5 м/с и выше (рисунок 4.3, б, в) и более высокой нагрузке (рисунок 4.4, б). Для ЛЗ-ЦНИИ без присадки при нормальной нагрузке 10 Н и линейной скорости скольжения 0,5 м/с на определенном этапе работы фиксируется задир (рисунок 4.3, б). При испытаниях с ЛЗ-ЦНИИ + 3 %  $LiPWO_6$  в этих же условиях трибосопряжение остается

работоспособным без существенного изменения коэффициента трения в течение всего времени испытания. Из полученных результатов следует, что снижение коэффициента трения и износа наблюдается именно при интенсивных режимах трения. Такую тенденцию можно связать с образованием поверхностной антифрикционной пленки, образованной фрагментами присадки фосфоровольфрамата, смазочного материала и частицами износа.

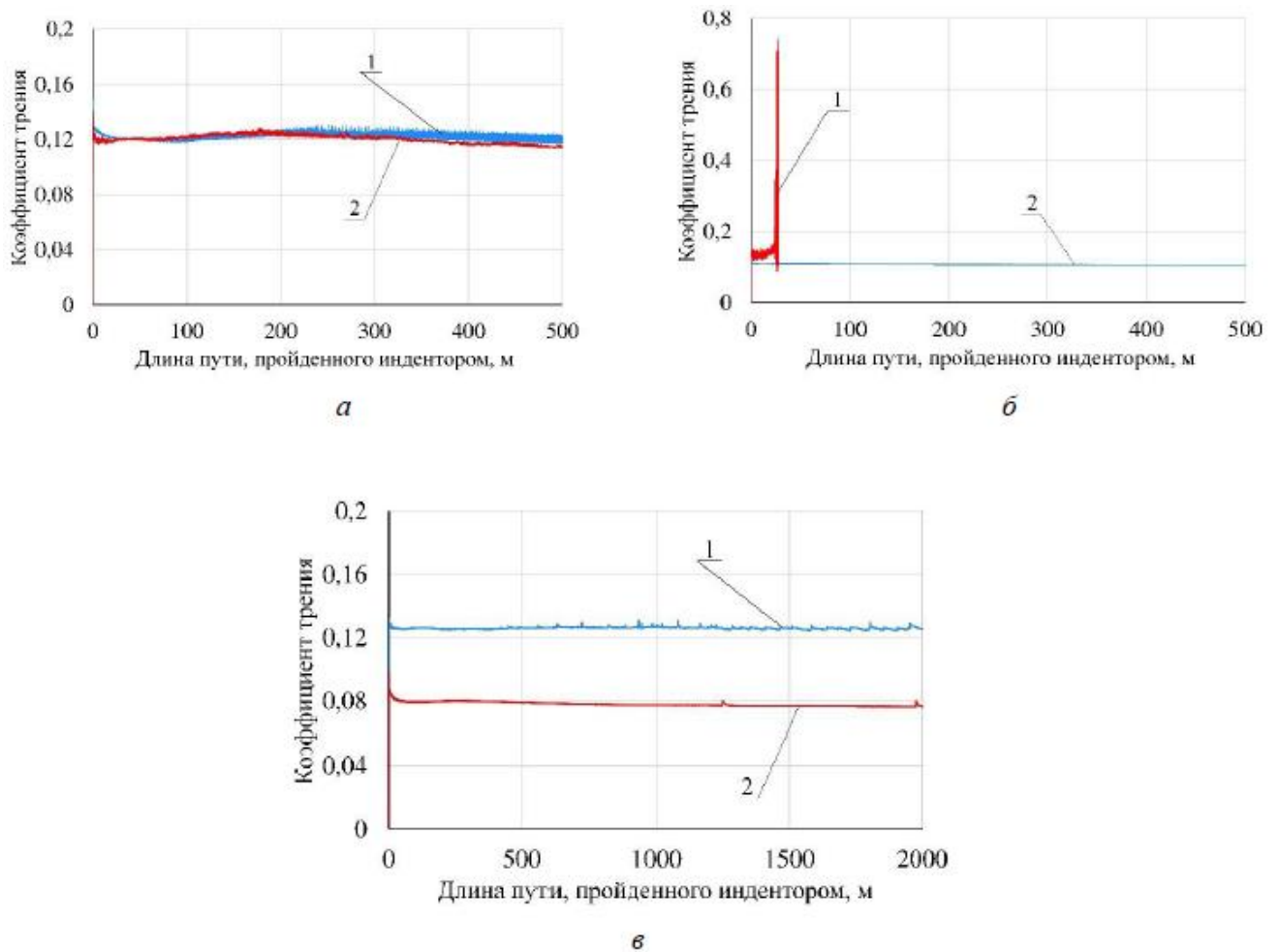


Рисунок 4.3 – Зависимость коэффициента трения от длины пройденного пути при нормальной нагрузке 10 Н:

- а) индентор – шар  $d = 6$  мм при линейной скорости 0,1 м/с;
  - б) индентор – шар  $d = 6$  мм при линейной скорости 0,5 м/с;
  - в) индентор – штифт  $d = 2,5$  мм при линейной скорости 0,75 м/с;
- 1 – ЛЗ-ЦНИИ; 2 – ЛЗ-ЦНИИ + 3 %  $\text{LiPWO}_6$  [94]

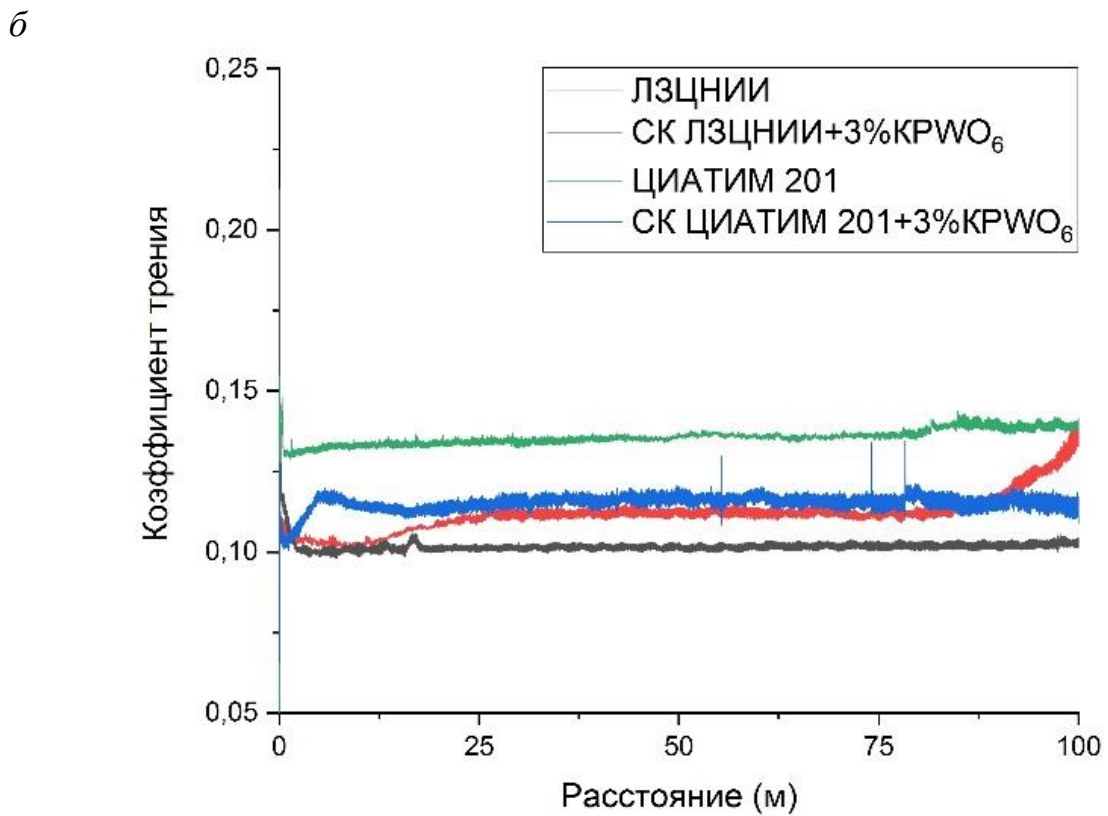
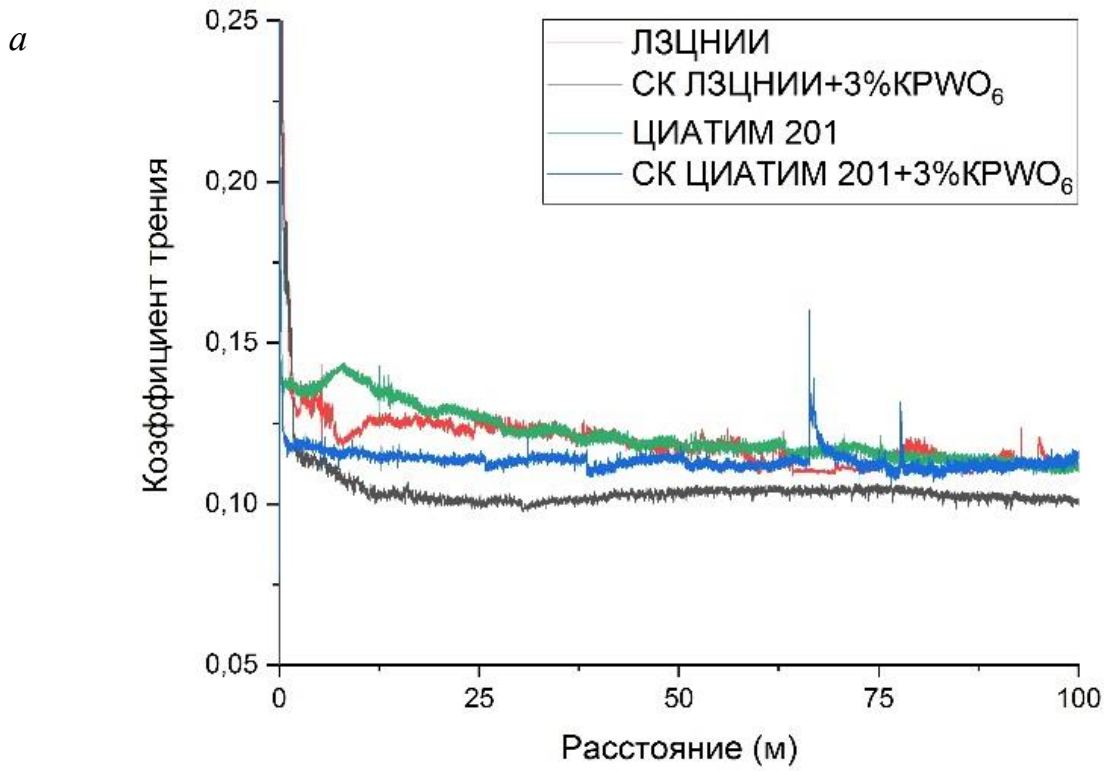


Рисунок 4.4 – Зависимость коэффициента трения от длины пройденного пути, индентор – шар  $d = 6$  мм при линейной скорости 0,1 м/с и нормальной нагрузке:

$a - 1$  Н;  $б - 10$  Н



При введении присадок фосфоровольфраматов в жидкие смазочные среды также наблюдается значительное снижение износа. Результаты трибологических испытаний индустриального и подсолнечного масла с присадками фосфоровольфраматов щелочных металлов и серебра представлены в таблице 4.6. Снижение износа по площади пятна контакта в присутствии фосфоровольфраматов при нагрузке 196 Н доходит до 40 % в среде подсолнечного масла, 60–69 % в среде индустриального и 42–61 % – вазелинового, в зависимости от используемой присадки. При нагрузке 392 Н снижение износа до 57 % наблюдается в подсолнечном масле.

Таблица 4.6 – Результаты триботехнических испытаний на четырехшариковой машине трения жидких смазочных материалов с присадками фосфоровольфраматов (3 масс.%)

Присадка	Базовое масло			
	Подсолнечное		Индустриальное И-40	Вазелиновое
	d <sub>196</sub> , мм	d <sub>392</sub> , мм	d <sub>196</sub> , мм	d <sub>196</sub> , мм
нет	0,620	0,730	0,553	0,513
LiPWO <sub>6</sub>	0,523	0,585	-	0,320
NaPWO <sub>6</sub>	0,478	0,476	0,308	0,392
KPWO <sub>6</sub>	0,589	0,649	0,348	-
AgPWO <sub>6</sub>	0,609	0,651	0,350	-

Для определения антифрикционного действия присадок фосфоровольфраматов в качестве основы было выбрано рафинированное подсолнечное масло. Присадки вводились в количестве 3 масс.%. На рисунках 4.5–4.8 представлены зависимости момента силы трения от времени для масла с присадками фосфоровольфраматов натрия, калия и серебра. Из графиков видно, что коэффициент трения сначала растет, а после того как произошла приработка деталей трибосопряжения, начинает снижаться. Стабилизация коэффициента трения за время эксперимента не была достигнута, однако видно, что уже на

конечных этапах работы узла трения он снизился до 0,07–0,08. Коэффициент трения чистого подсолнечного масла, определенный на этой машине трения, мало зависит от времени и нагрузки и приближенно равен 0,1.

При осмотре поверхностей отработанных дисков обнаружено, что после работы в масле с присадками дорожки трения визуально практически неразличимы. Исследование текстуры поверхностей трения проводилось на приборе New View 600. Несмотря на то что коэффициент трения при нагрузке 6 МПа довольно высокий (рисунок 4.7), шероховатость поверхности немного уменьшается (рисунки 4.9, 4.10). Уменьшение шероховатости по сравнению с исходным значением (таблица 4.7) свидетельствует о сглаживании поверхности в процессе трения, что может быть результатом небольшого абразивного действия частиц фосфоровольфрамов.

Таблица 4.7 – Шероховатость стальных дисков до и после испытаний на торцевой машине трения с подсолнечным маслом + 3 масс.% присадки

Присадка	Шероховатость $R_a$ , мкм (нагрузка, при которой проводилось испытание)	
	После испытания	До испытания
$\text{NaPWO}_6$	1,263 (6 МПа)	1,439
$\text{KPWO}_6$	1,379 (2 МПа) 1,102 (3 МПа)	

Влияние присадки фосфоровольфрамата лития на физико-химические и реологические свойства смазочных материалов показано в таблицах 4.8–4.10. Показатели определяли по стандартным методикам, приведенным в соответствующих ГОСТах. Введение присадки фосфоровольфрамов не ухудшает физико-химические показатели смазочного материала, они находятся в пределах нормируемых значений, а в случае Буксола присадка улучшает коллоидную стабильность и повышает температуру каплепадения смазочного материала.

Таблица 4.8 – Некоторые физико-химические и реологические свойства  
смазочного материала ЛЗ-ЦНИИ с присадками  $\text{NaPWO}_6$  и  $\text{KPWO}_6$

Наименование показателей	Результаты анализа		Метод испытаний
	$\text{NaPWO}_6$	$\text{KPWO}_6$	
Внешний вид	Однородная мазь без комков, светло-коричневого цвета	Однородная мазь без комков, светло-коричневого цвета	НД на смазку
Температура каплепадения, °С, не ниже	148	147	ГОСТ 6793-74
Вязкость эффективная, Па·с(П): - при минус 50 °С и среднем градиенте скорости деформации $10\text{с}^{-1}$ , не более	354	352	ГОСТ 26581-85
Пенетрация при 25 °С	230	230	ГОСТ 5346-78
Предел прочности при 50 °С, Па (гс/см <sup>2</sup> ), не менее	252	252	ГОСТ 7143-73
Содержание механических примесей	Отсутствие	Отсутствие	ГОСТ 1036-2014
Испаряемость при 120 °С, 1 ч, не более	5,2	5,2	ГОСТ 9566-74
Коррозионное воздействие на металлы	Выдерживает	Выдерживает	ГОСТ 9.080-77
Коллоидная стабильность % выделенного масла, не более	18,8	18,4	ГОСТ 7142-74
Массовая доля воды, %, не более	Отсутствие	Отсутствие	ГОСТ 2477-65
Содержание свободной щелочи в пересчете на NaOH, %, не более	0,11	0,1	ГОСТ 5734-76

Таблица 4.9 – Некоторые физико-химические и реологические свойства  
смазочного материала ЦИАТИМ-201 с присадками  
NaPWO<sub>6</sub> и KPWO<sub>6</sub>

Наименование показателей	Результаты анализа		Метод испытаний
	NaPWO <sub>6</sub>	KPWO <sub>6</sub>	
Внешний вид	Однородная мазь без комков, светло-коричневого цвета	Однородная мазь без комков, светло-коричневого цвета	НД на смазку
Температура каплепадения, °С, не ниже	192	190	ГОСТ 6793-74
Вязкость эффективная, Па·с(П): - при минус 50 °С и среднем градиенте скорости деформации 10с <sup>-1</sup> , не более	970	972	ГОСТ 26581-85
Пенетрация при 25 °С	316	315	ГОСТ 5346-78
Предел прочности при 50 °С, Па (гс/см <sup>2</sup> ), не менее	294	294	ГОСТ 7143-73
Содержание свободной щелочи в пересчете на NaOH, %, не более	0,05	0,05	ГОСТ 6707-76
Содержание механических примесей	Отсутствие	Отсутствие	ГОСТ 1036-2014
Испаряемость при 120 °С, 1 ч, не более	6	6	ГОСТ 9566-74
Коррозионное воздействие на металлы	Выдерживает	Выдерживает	ГОСТ 9.080-77
Коллоидная стабильность % выделенного масла, не более	22	22	ГОСТ 7142-74
Массовая доля воды, %, не более	Отсутствие	Отсутствие	ГОСТ 2477-65
Стабильность против окисления, мг КОН на 1 г смазки, не более	2	2	ГОСТ 5734-76

Таблица 4.10 – Некоторые физико-химические и реологические свойства  
смазочного материала Буксол с присадкой  $\text{LiPWO}_6$

Показатель	Буксол (нормативные)	Буксол с 1 масс.% $\text{LiPWO}_6$
Температура каплепадения, °С (ГОСТ 6793-74)	180	200
Пенетрация при 25 °С, мм, 60 дв. контактов (ГОСТ 5346-78)	230...290	270
Коллоидная стабильность, % (ГОСТ 7142-74)	18,0	9,0
Коррозионное воздействие на металлы (ГОСТ 9.080-77)	Выдерживает	
Массовая доля воды, % (ГОСТ 2477)	Отсутствует	
Массовая доля свободных органических кислот, мг КОН на 1 г смазки (ГОСТ 6707)	5,0	5,0
Содержание механических примесей, % (ГОСТ 6479)	Отсутствует	

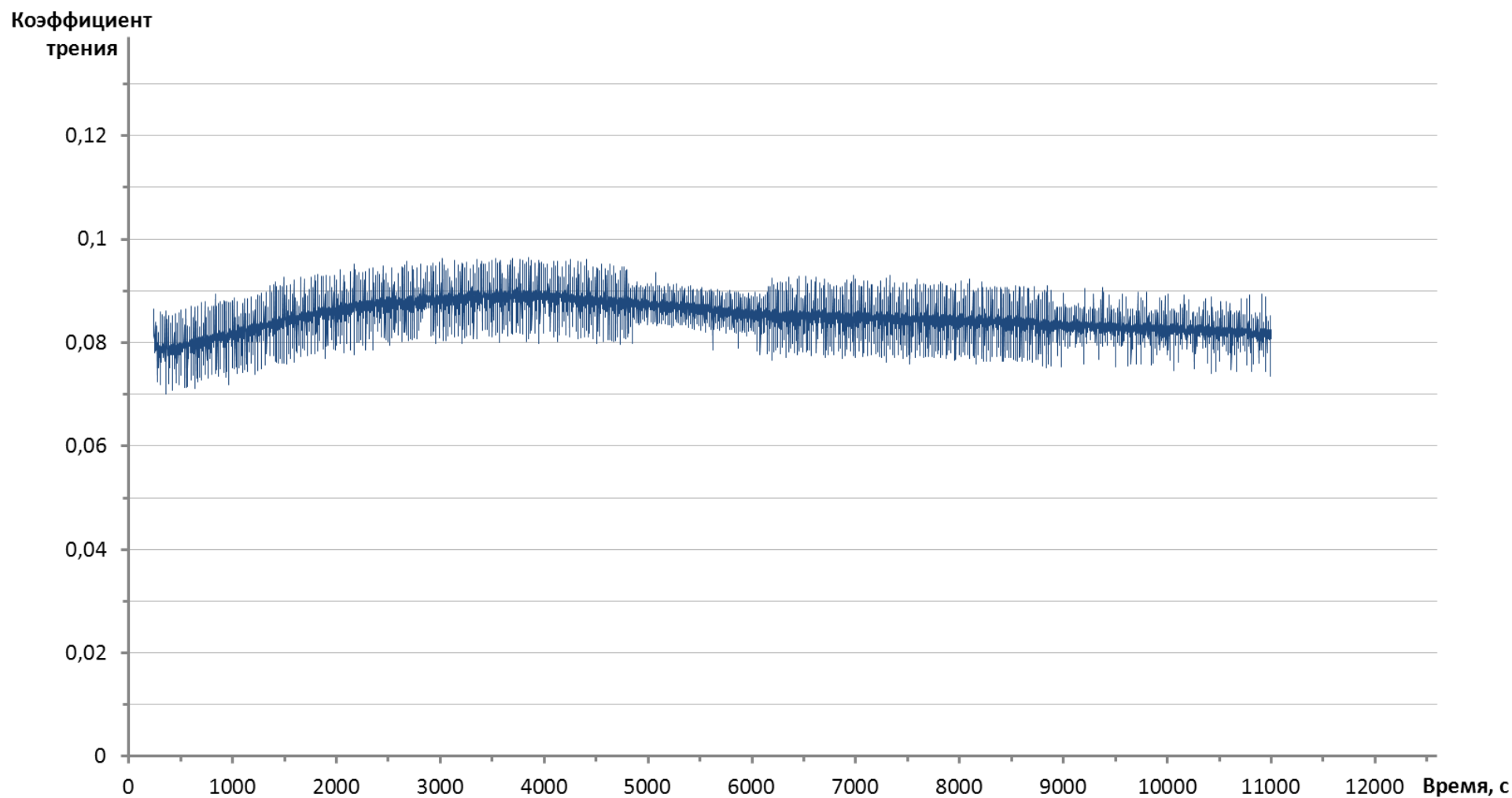


Рисунок 4.5 – Зависимость коэффициента трения стали по стали от времени в среде подсолнечного масла с 3 % присадки  $K_2WO_6$  при нагрузке 2 МПа

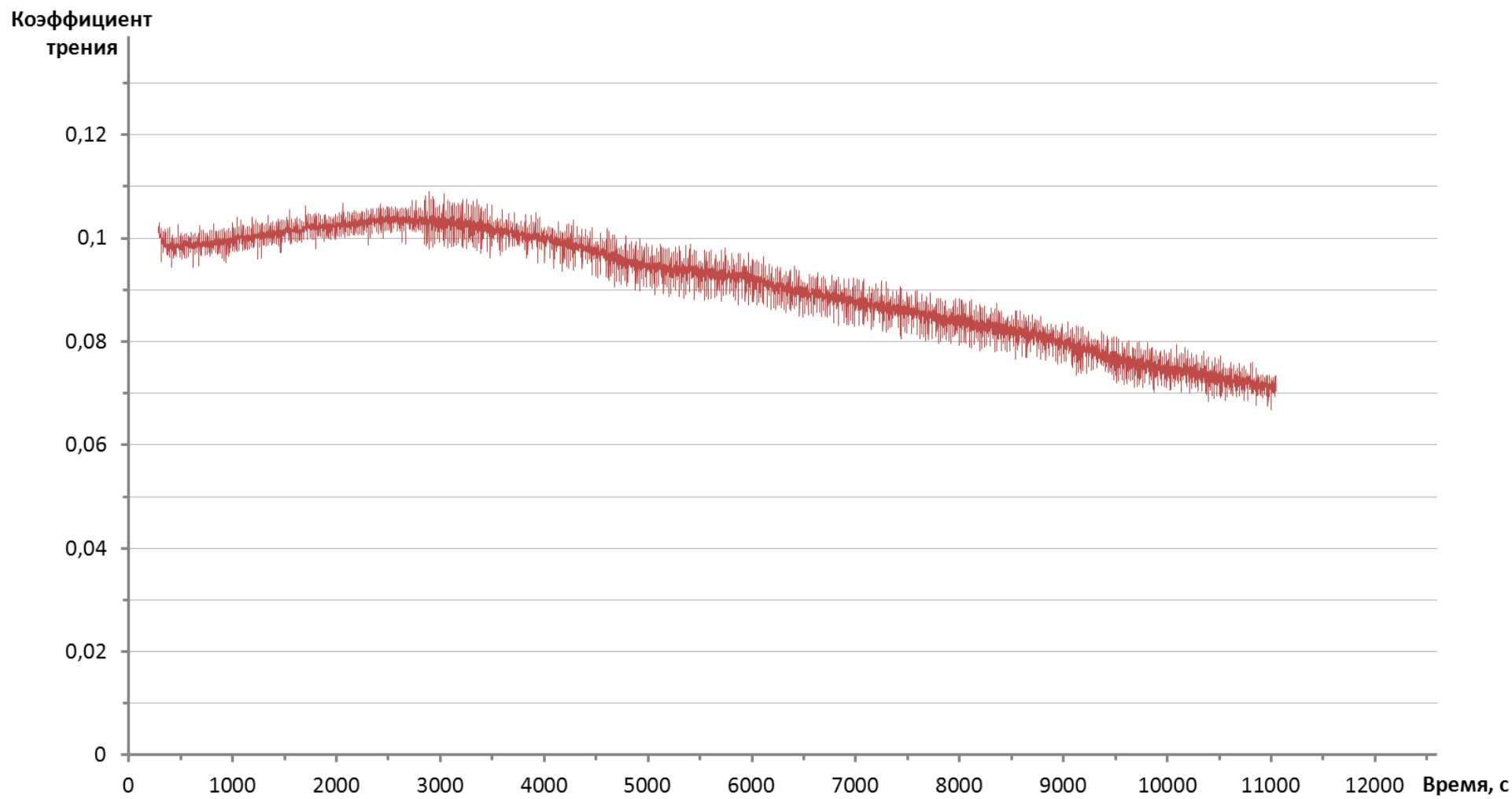


Рисунок 4.6 – Зависимость коэффициента трения стали по стали от времени в среде подсолнечного масла с 3 % присадки  $K_2WO_6$  при нагрузке 3 МПа

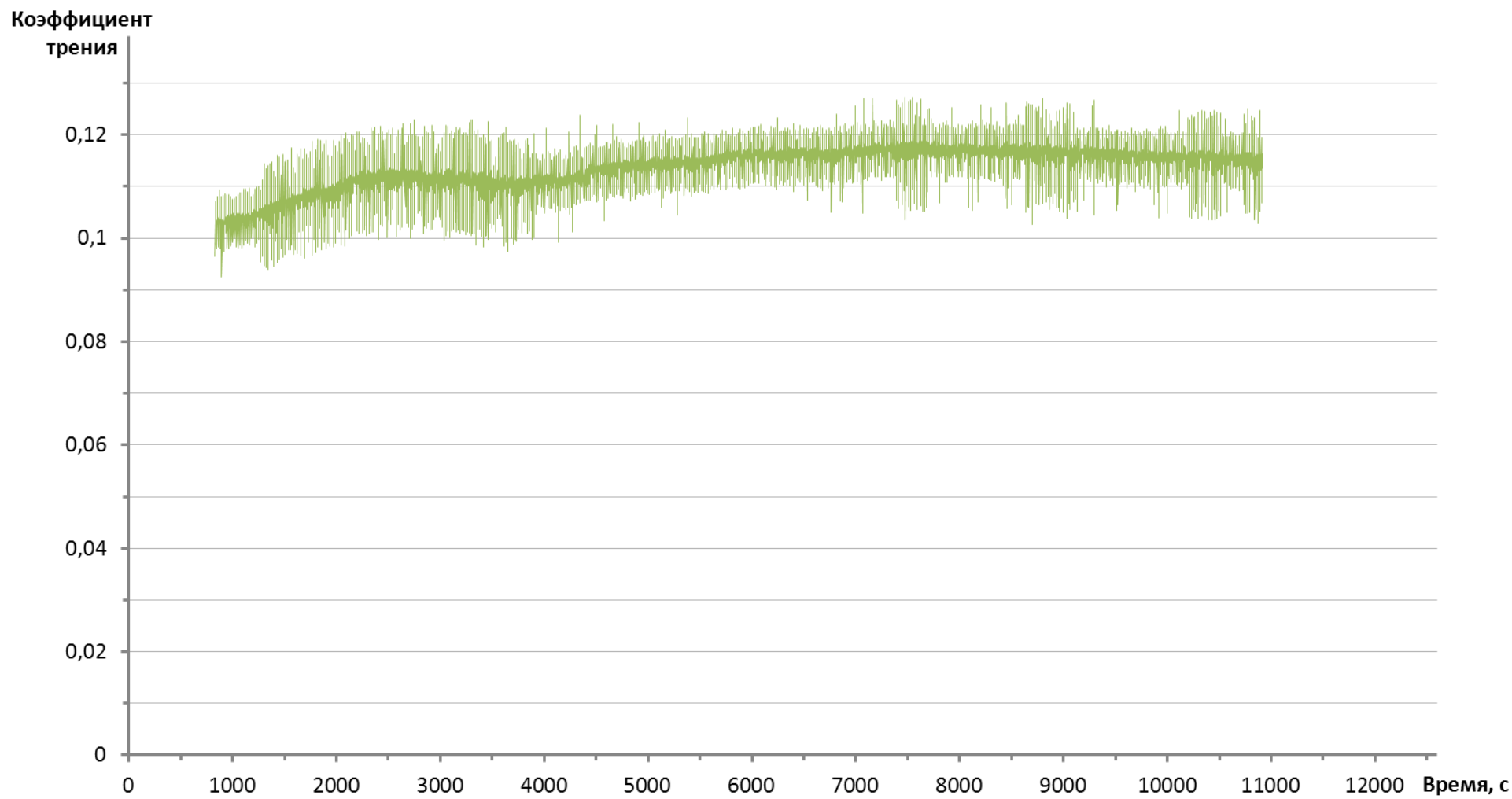


Рисунок 4.7 – Зависимость коэффициента трения стали по стали от времени в среде подсолнечного масла с 3 % присадки  $\text{NaPWO}_6$  при нагрузке 6 МПа



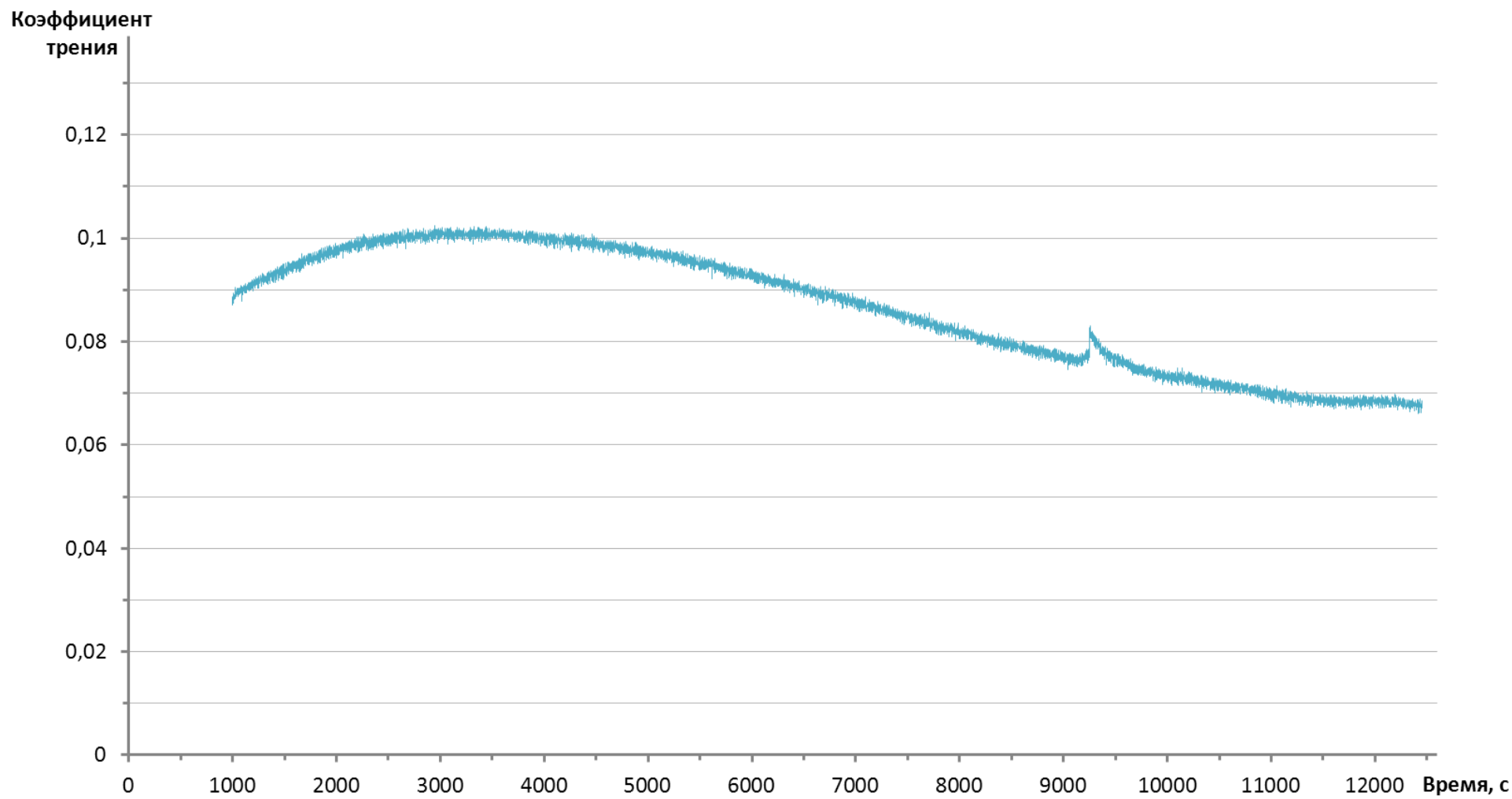
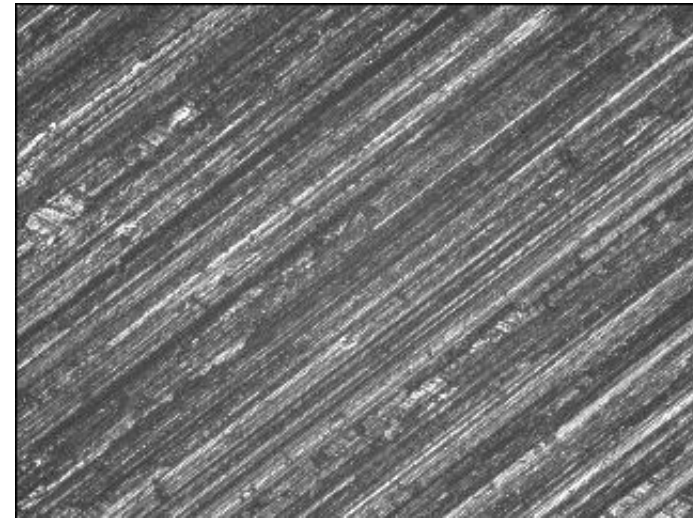
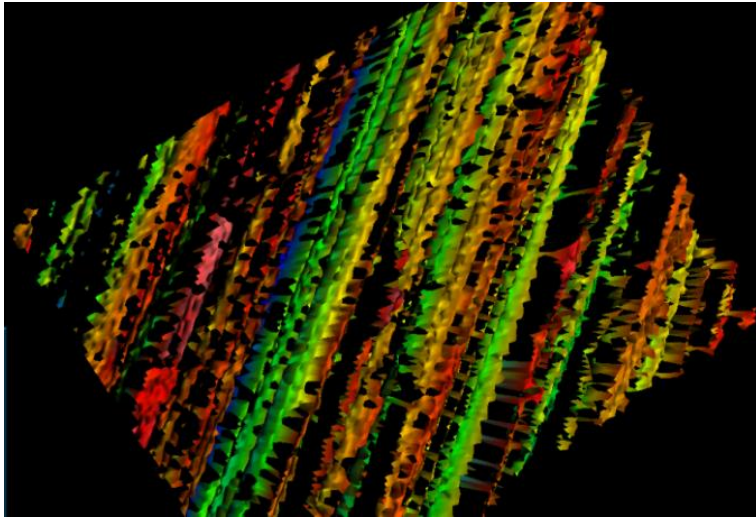


Рисунок 4.8 – Зависимость коэффициента трения стали по стали от времени в среде подсолнечного масла с 3 % присадки  $\text{AgPWO}_6$  при нагрузке 3 МПа

*a*



*б*

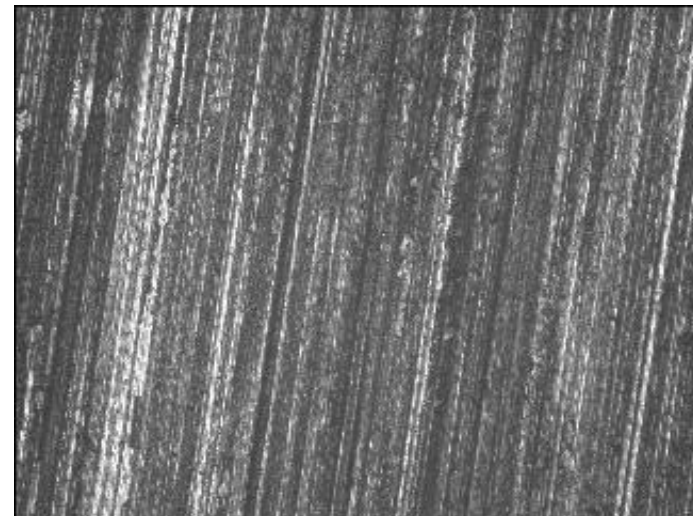
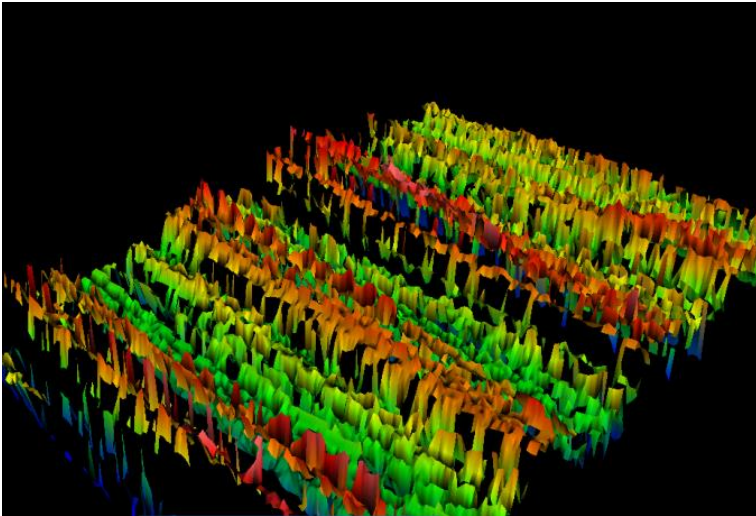
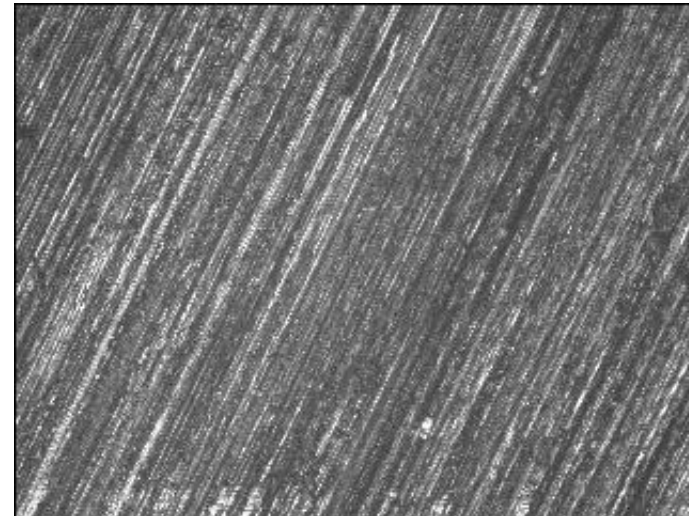
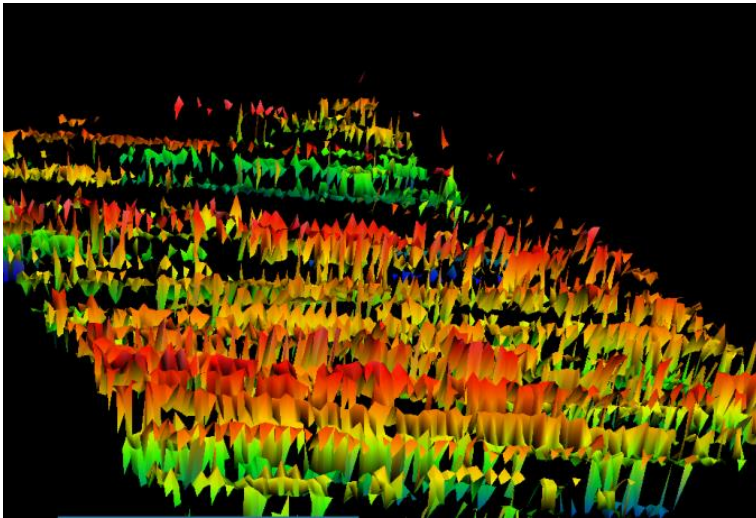


Рисунок 4.9 – Текстуры поверхностей исходного диска (*a*) и дорожек трения после испытания на торцевой машине в среде подсолнечного масла с 3 % присадки:  $\text{KPWO}_6$  при нагрузке 2 МПа (*б*)

*a*



*б*

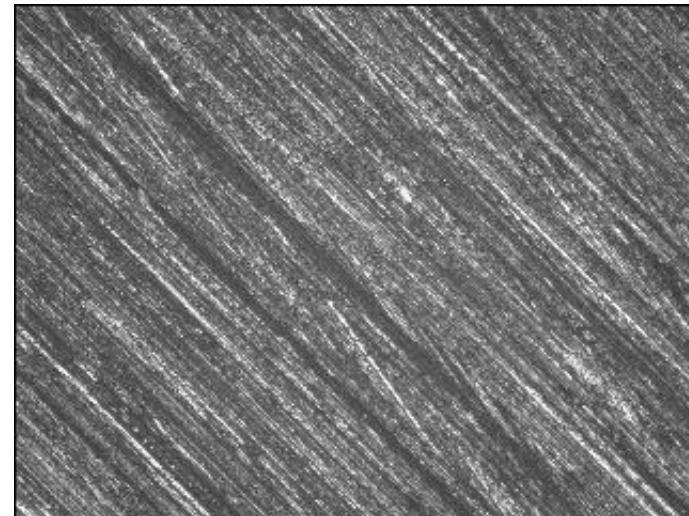
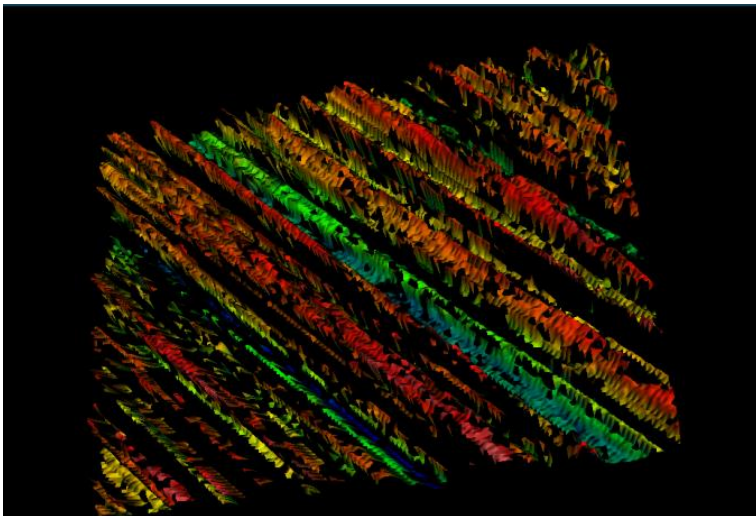


Рисунок 4.10 – Текстуры поверхностей дорожек трения после испытания на торцевой машине в среде подсолнечного масла с 3 % присадки:  $KPWO_6$  при нагрузке 3 МПа (*a*);  $NaPWO_6$  при нагрузке 6 МПа (*б*)

## 4.2 Образование и стабильность смазочных пленок в присутствии присадок фосфоровольфраматов щелочных металлов

Триботехнические испытания показали, что введение присадок фосфоровольфраматов в пластичные смазочные материалы улучшает их антифрикционные, противоизносные и противозадирные свойства. Исходя из строения и предложенного на основании квантово-химического анализа механизма действия присадок можно предположить, что в процессе трения фосфоровольфраматы будут также способствовать более длительному сохранению эффективной смазочной пленки на поверхностях трибосопряжений.

Было установлено влияние присадок фосфоровольфраматов на ресурс службы пластичных смазочных материалов Буксол, ЛЗ-ЦНИИ и ЦИАТИМ 201. Стабильность смазочной пленки в присутствии присадок фосфоровольфраматов контролировали по наличию в ИК-спектрах поверхностей трения полос, соответствующих углеводородам различного строения и их производным, после испытаний на торцевой машине трения при нагрузке 1,2 гПа. Смазочный материал вводился в зону контакта однократно. ИК-Фурье-МНПВО-спектры поверхностей рабочих дисков, выполненных из стали Ст 65Г, снимали через определенные промежутки времени в зависимости от исследуемого смазочного материала.

На рисунке 4.11 представлен ИК-спектр смазочного материала Буксол. Смазочный материал является смесью углеводородов различного строения, поэтому в основном в спектре представлены полосы колебаний связей С–Н в областях 1365-1395, 1435-1480, 2845-2885, 2915-2975  $\text{см}^{-1}$ . Кроме этого, смазочный материал консистентный за счет содержания мыльного загустителя, поэтому также наблюдаются полосы небольшой интенсивности в области 1550-1650  $\text{см}^{-1}$ , относящиеся к колебаниям связей С–О карбоксилат-аниона. После проведения испытаний в ИК-спектрах, помимо указанных выше линий, в областях 1060–1150, 1695–1740 и 3500–3670  $\text{см}^{-1}$  появляются полосы колебаний связей С–О–С, С=О и О–Н, содержащихся в продуктах окисления и деструкции базового масла смазочного материала (рисунок 4.12).

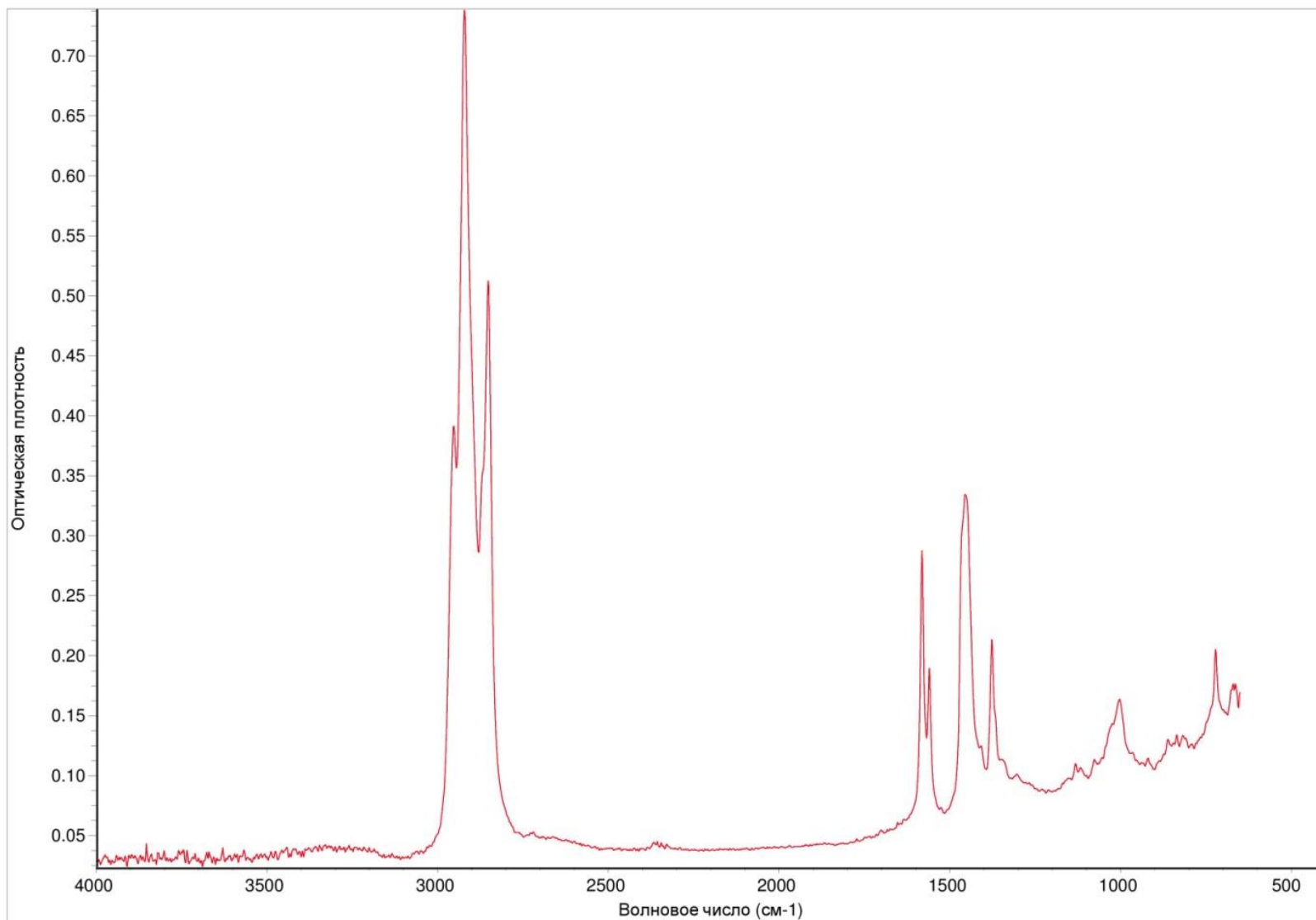


Рисунок 4.11 – ИК-спектр металлической поверхности, смазанной Буксолом, до начала испытаний

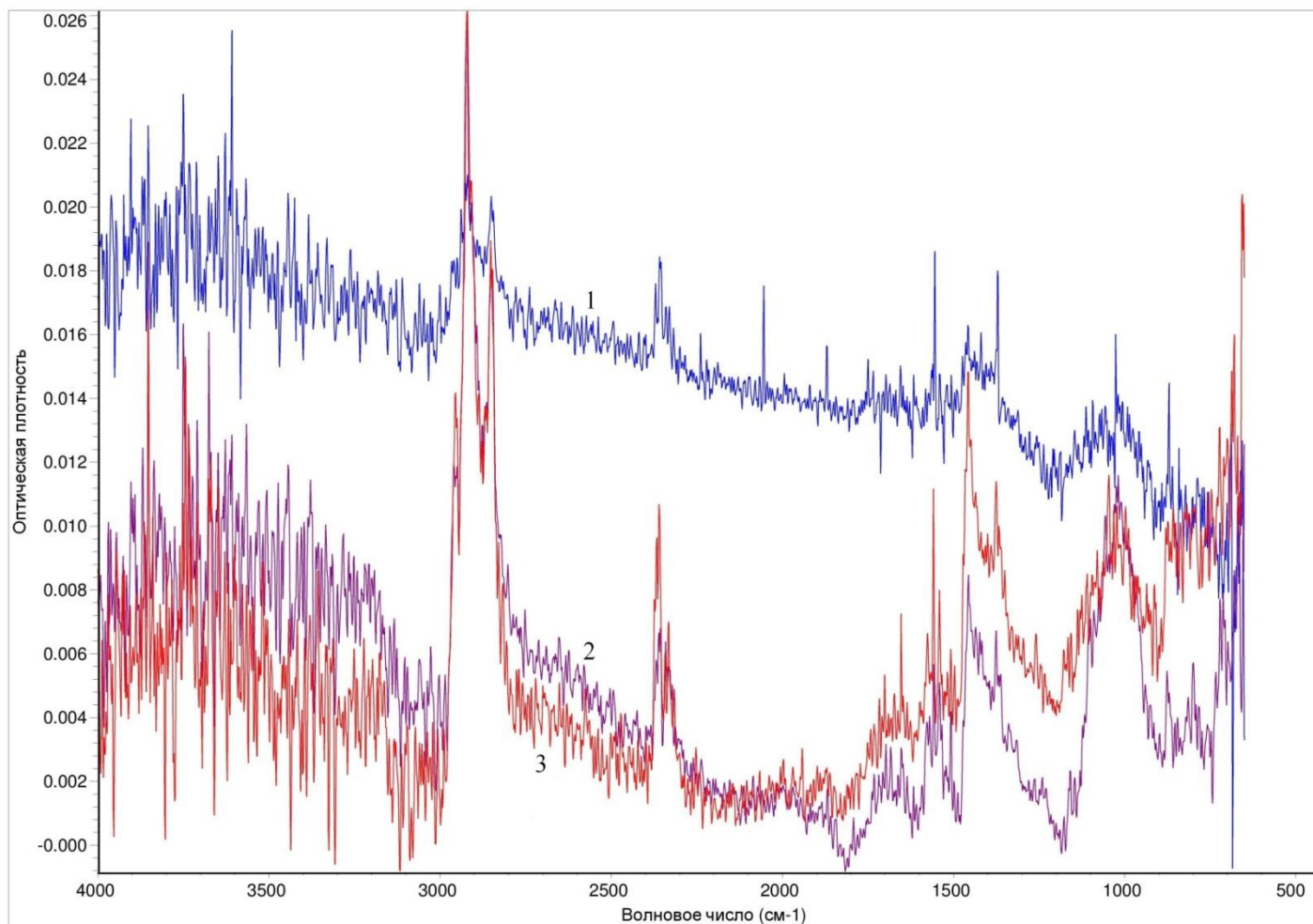


Рисунок 4.12 – ИК-спектры металлической поверхности, после испытания в течение 24 ч с СМ:

1 – Буксол; 2 – Буксол + 1 масс.% присадки; 3 – Буксол + 2 масс.% присадки

В ИК-спектрах поверхностей трения, снятых после проведения испытаний со смазочным материалом Буксол без добавления присадки фосфоровольфрамата, смазочная пленка не обнаруживается уже через 24 часа непрерывной работы (рисунок 4.13). В то время как при испытании Буксола с добавлением 1 и 2 масс.% фосфоровольфрамата натрия  $\text{NaPWO}_6$  наличие смазочной пленки на поверхности диска регистрируется и через 24 часа (рисунок 4.13), и даже через 42 часа работы без добавления смазочного материала (рисунок 4.14). Следовательно, добавление присадки фосфоровольфрамата продлевает ресурс работоспособности смазочного материала Буксол в данных условиях в два раза.

Подобные испытания были проведены со смазочным материалом ЦИАТИМ 201, в который вводилась присадка фосфоровольфрамата калия  $\text{KPWO}_6$  в количестве 3 масс.%. Испытания проводились при нагрузке 1 МПа и скорости скольжения 0,5 м/с. В ИК-спектре исходного ЦИАТИМ 201 также наблюдаются полосы, соответствующие колебаниям связей С–Н углеводородов, составляющих основу смазочного материала, а в спектрах, снятых после работы машины трения, также появляются линии колебаний связей С–О–С, С=О и О–Н. Смазочная пленка после работы трибосопряжения со смазочным материалом ЦИАТИМ 201 после 2 часов практически не регистрируется (рисунок 4.15, а), в то время как при работе с ЦИАТИМ 201 с добавлением присадки она сохраняется и после 4 часов (рисунок 4.15, б), о чем свидетельствуют ИК-спектры поверхностей.

Аналогичные испытания смазочного материала ЛЗ-ЦНИИ, модифицированного присадкой фосфоровольфрамата лития  $\text{LiPWO}_6$  [94], показывают, что в случае ЛЗ-ЦНИИ без присадки после 4 ч работы трибосопряжения смазочная пленка практически не обнаруживается на диске (рисунок 4.16, а), в то время как в спектрах поверхности трения после работы с ЛЗ-ЦНИИ + 3 %  $\text{LiPWO}_6$  наблюдаются вышеуказанные полосы значительной интенсивности (рисунок 4.16, б). При работе с присадкой смазочная пленка на поверхностях трения регистрируется после 6–7 ч работы трибосопряжения.

Таким образом, время наличия смазочной пленки на поверхностях трения в процессе работы для смазочных материалов ЛЗ-ЦНИИ и ЦИАТИМ 201 увеличивается в два раза при введении в них присадки фосфоровольфрамов.

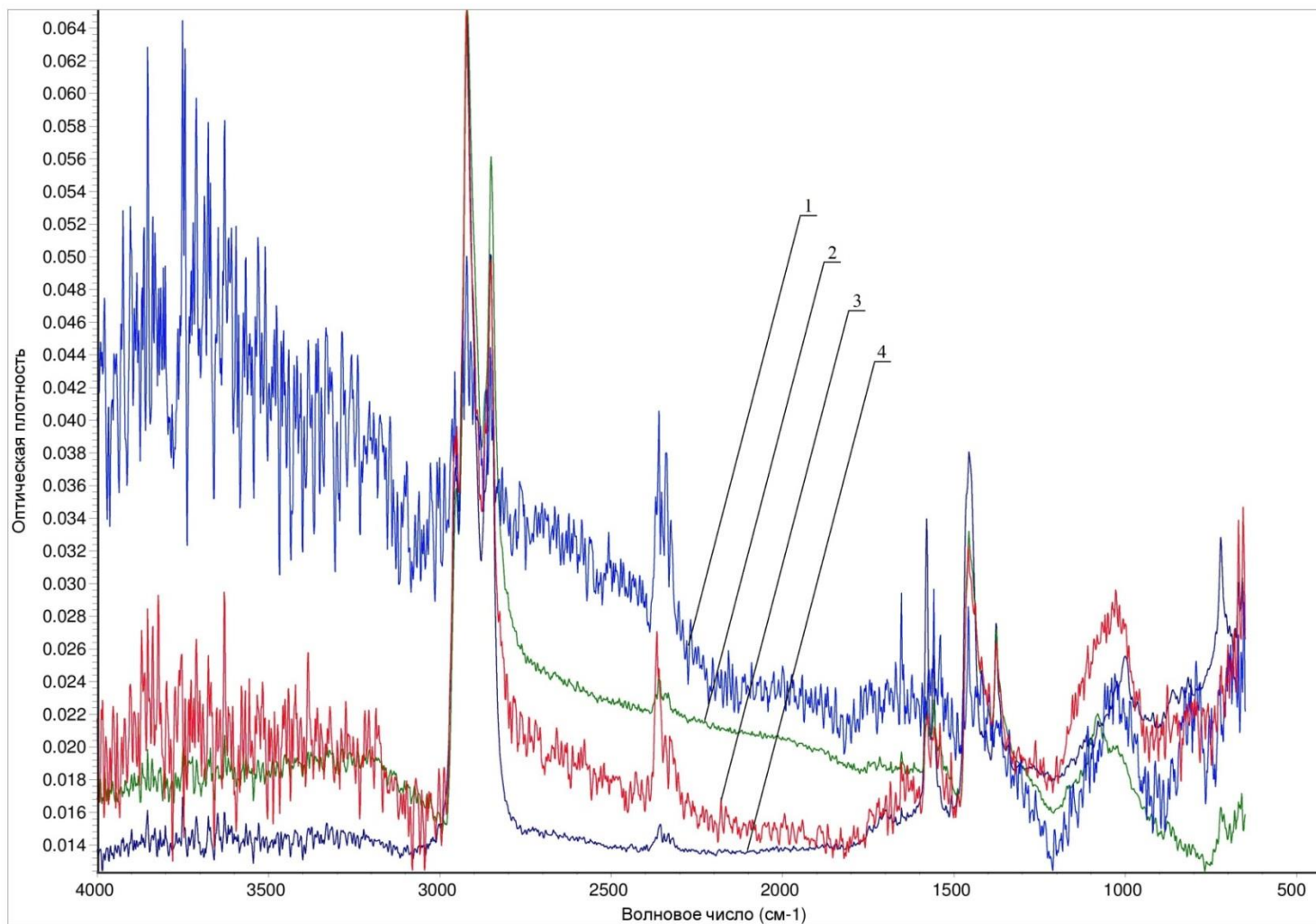


Рисунок 4.13 – ИК-спектры металлической поверхности, после испытания с СМ Буксол + 1 масс.% присадки в течение:

1 – 42 ч; 2 – 24 ч; 3 – 12 ч; 4 – 9 ч



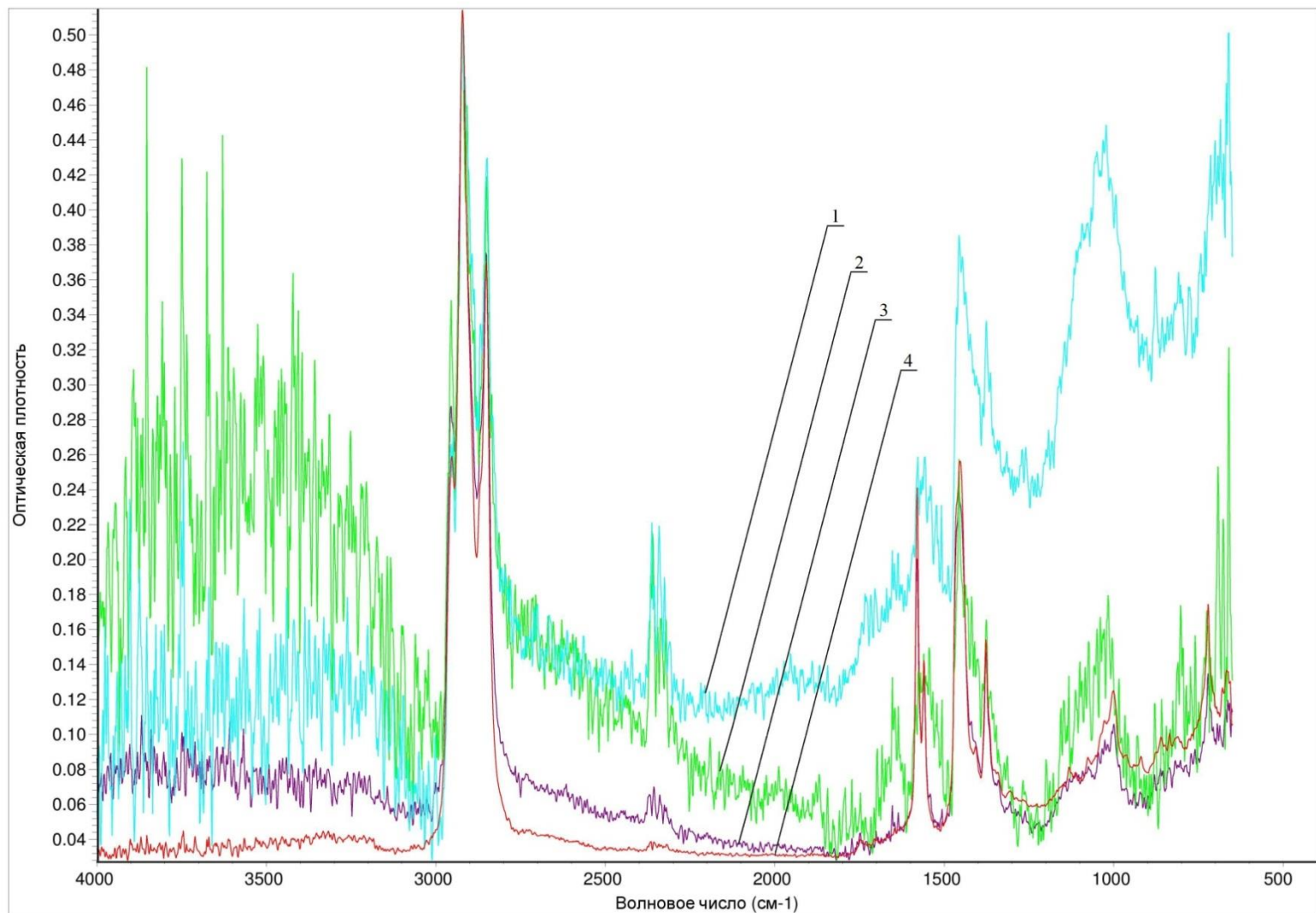


Рисунок 4.14 – ИК-спектры металлической поверхности, после испытания с СМ Буксол + 2 масс. % присадки в течение:

1 – 42 ч; 2 – 24 ч; 3 – 12 ч; 4 – 9 ч

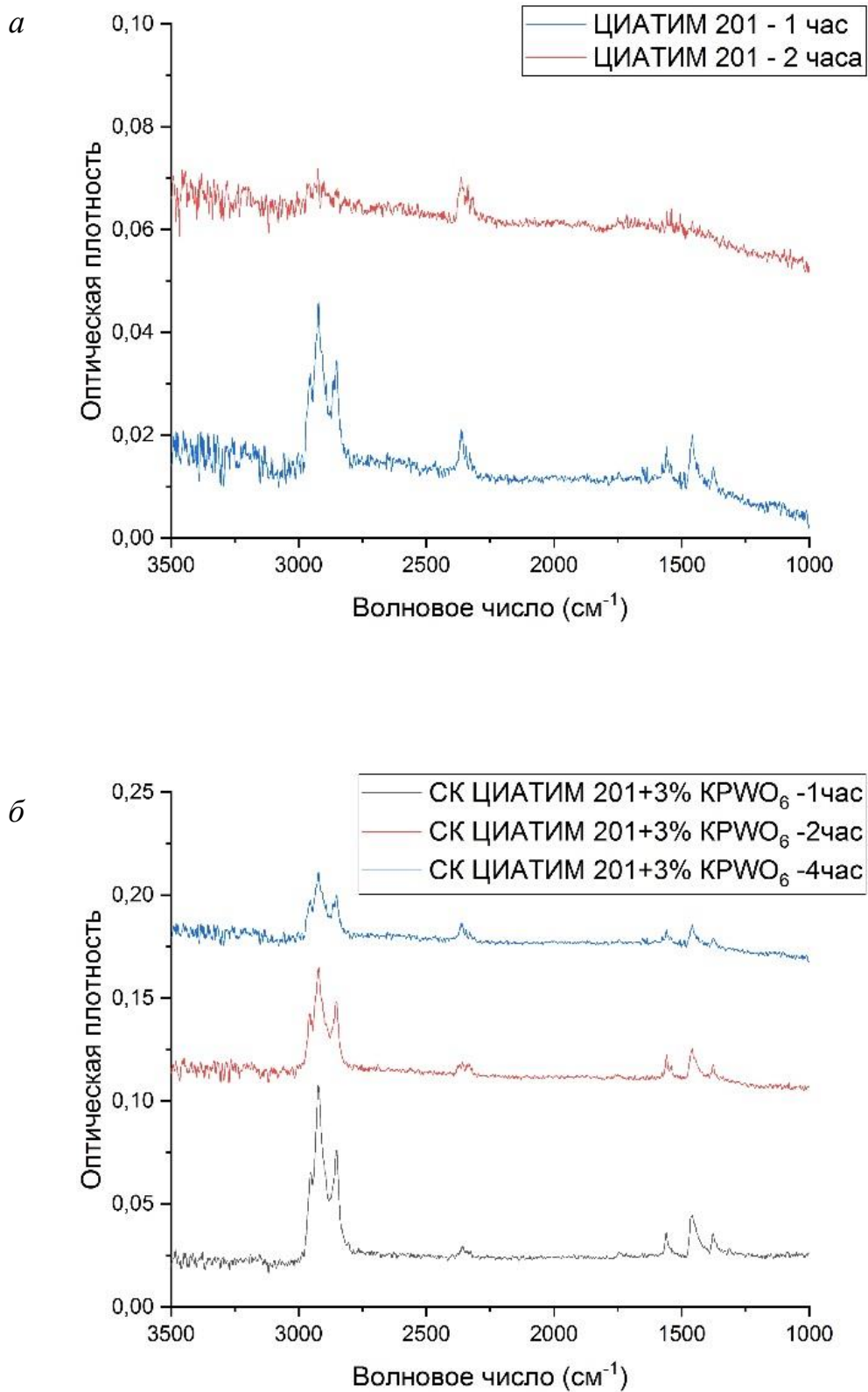


Рисунок 4.15 – ИК-Фурье-МПНВО-спектры металлической поверхности после трибоконтакта в течение различного времени:  
*a* – ЦИАТИМ 201; *б* – ЦИАТИМ 201+3 %  $\text{K}_2\text{CrO}_6$

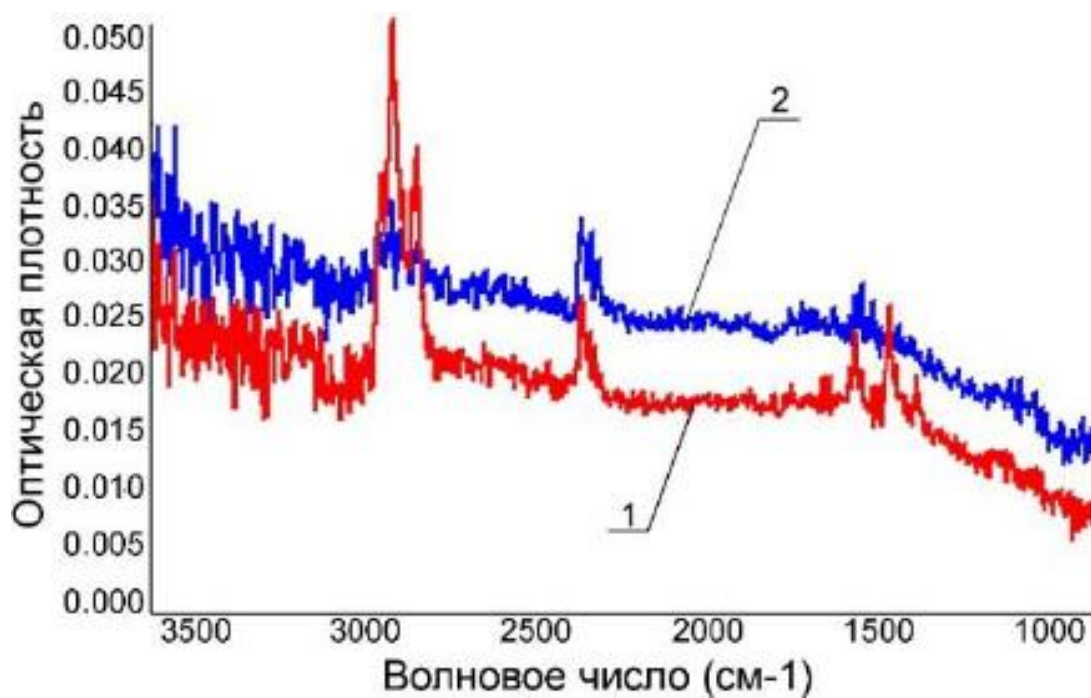
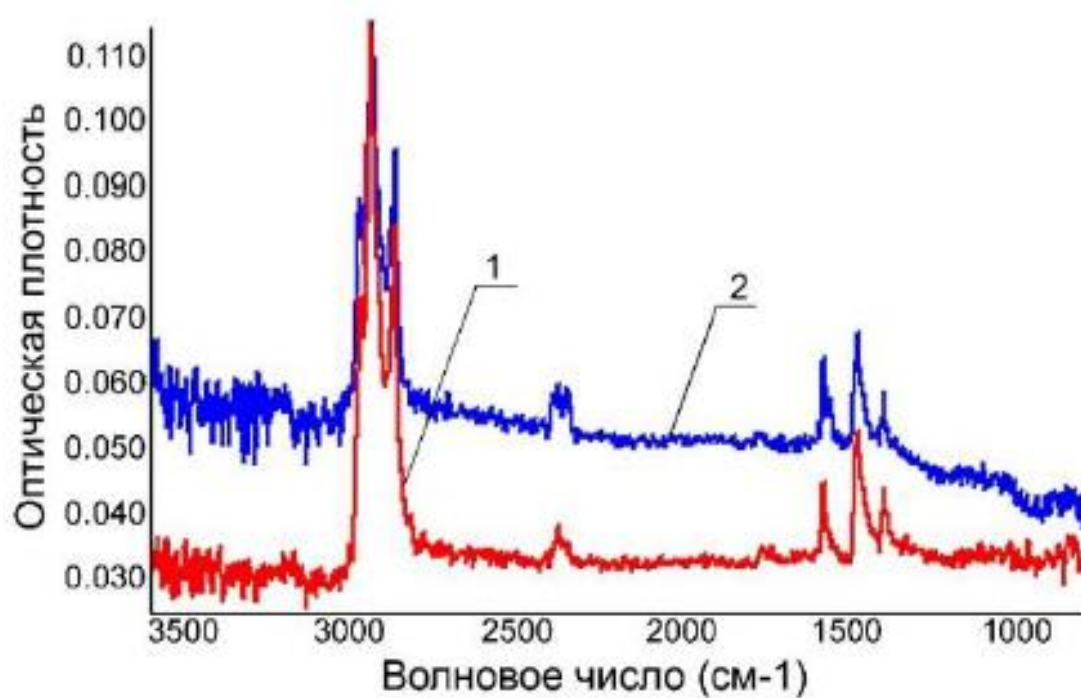
*a**б*

Рисунок 4.16 – ИК-Фурье-МПНВО-спектры металлической поверхности после трибоконтакта в течение 2 ч (1) и 4 ч (2):  
*a* – ЛЗ-ЦНИИ; *б* – СК ЛЗ-ЦНИИ + 3 % LiPWO<sub>6</sub>

Как показывают квантово-химические расчеты, приведенные в теоретической части работы, в процессе трения молекулы фосфоровольфраматов претерпевают существенные структурные превращения, переходя из циклической формы в линейную. В процессе этих превращений часть молекул прочно закрепляется на поверхности металла одним концом. К свободному концу линейной молекулы могут присоединяться другие молекулы фосфоровольфраматов или молекулы смазочного материала, в результате чего образуется трехмерная полимерная структура, прочно удерживающаяся на поверхности. Так как превращения фосфоровольфраматов из одной формы в другую проходят через стадию образования радикалов, то они могут инициировать образование полимеров трения, тем самым ускоряя процесс формирования смазочной пленки на поверхностях трибососпряжения. Скорость образования и стабильность такой смазочной пленки существенно зависят от состава и строения компонентов исходного смазочного материала. Так, например, для смазочного материала Буксол с присадкой фосфоровольфрамата лития смазочная пленка на поверхностях трения сохраняется до 42 ч, для смазки ЛЗ-ЦНИИ с этой же присадкой – до 7 ч, а для ЦИАТИМ 201 с присадкой фосфоровольфрамата калия  $K_2P_2O_7$  – всего 4 ч. Однако во всех трех случаях время сохранения работоспособной смазочной пленки увеличивается почти в 2 раза относительно исходного смазочного материала.

Таким образом, показано, что введение фосфоровольфраматов щелочных металлов в пластичные смазочные материалы способствует образованию прочной смазочной пленки на поверхностях трения и позволяет продлить ресурс службы смазочного материала. Можно предположить, что более длительное сохранение смазочной пленки в присутствии фосфоровольфраматов по сравнению с исходным смазочным материалом обусловлено формированием этими соединениями на поверхностях трения вторичных полимерных структур, которые могут включать фрагменты фосфоровольфраматного скелета и молекул смазочного материала. Эти структуры прочно удерживаются на поверхности.

### **4.3 Экологический аспект применения фосфоровольфраматов щелочных металлов в качестве присадок к смазочным материалам**

Экологические проблемы сопутствуют всему циклу эксплуатации смазочных материалов от производства до утилизации отходов. Как базовые масла, так и почти все используемые органические присадки к смазочным материалам в той или иной степени представляют опасность в экологическом отношении [95]. Экологическую опасность определяют такие свойства смазочных материалов, как токсичность, канцерогенность, летучесть, биоразлагаемость и биоаккумуляция [96]. Исследования показывают, что перспективными являются смазочные материалы на основе растительных масел, содержащие присадки неорганической природы [97, 98].

В экологическом отношении преимущества фосфоровольфраматов щелочных металлов по сравнению с органическими присадками заключаются в особенностях их химического состава и строения [99].

Неорганические фосфаты являются нетоксичным и безопасным для окружающей среды и здоровья человека соединением, относятся к IV классу опасности (малоопасные соединения) [100]. Содержащийся в предлагаемых присадках вольфрам – микроэлемент, не кумулируется в окружающей среде, утилизируется злаковыми и бобовыми растениями [101]. Конденсированные фосфаты метафосфатного состава подвергаются биодegradации, т. к. могут участвовать в специфических биохимических процессах с участием различным микроорганизмов [102, 103].

### **4.4 Выводы**

1 Проведенные в данной работе экспериментальные исследования показывают, что фосфоровольфраматы щелочных металлов и серебра перспективны в качестве многофункциональных присадок к жидким и пластичным смазочным материалам для средне- и тяжело нагруженных

трибосопряжений. Фосфоровольфраматы обеспечивают определенный антифрикционный эффект, стабилизируя коэффициент трения и оказывая полирующее действие на поверхности трения.

2 Фосфоровольфраматы щелочных металлов и серебра обладают хорошим противоизносным и противозадирным действием. Лабораторные испытания показали, что введение присадок фосфоровольфраматов в смазочные материалы в количестве 1–3 масс.% обеспечивает снижение износа и повышение нагрузки сваривания в среднем в 1,5–2 раза. Сочетание полимерной природы и заметной полярности молекул, приводящее к увеличению адсорбируемости разработанных присадок, позволяет формировать на поверхностях трения модифицированные граничные слои с выраженным защитным действием.

3 При использовании присадок фосфоровольфраматов в процессе трения на поверхностях трибосопряжений образуются стабильные смазочные пленки, что подтверждено методом ИК-спектроскопии. Смазочная пленка на поверхностях трибосопряжения в присутствии фосфоровольфраматов фиксируется до 42 ч непрерывной работы узла трения. Более длительное сохранение смазочной пленки в присутствии фосфоровольфраматов по сравнению с исходным смазочным материалом связано с формированием этими соединениями прочно удерживающихся на поверхностях трения вторичных полимерных структур. Образующиеся на поверхностях трибосопряжения фосфоровольфраматные каркасы могут заполняться молекулами смазочного материала, что позволяет продлить срок службы смазочного материала почти в 2 раза.

4 Улучшение трибологических характеристик и длительное сохранение смазочной пленки на поверхностях трения при введении в смазочные материалы фосфоровольфраматов свидетельствуют о формировании граничных слоев за счет образования прочных химических связей между структурными фрагментами присадки и металлической поверхностью.

5 Полученные экспериментальные результаты согласуются с теоретическими выводами о свойствах присадок полимерных неорганических фосфатов. Эти выводы сделаны с использованием вычислительного комплекса Amsterdam Density

Functional (ADF), основанного на приближении теории функционала плотности (DFT). Данный факт подтверждает, что использование методов квантовой химии может быть полезно на первом этапе поиска новых соединений, перспективных для применения в качестве присадок к смазочным материалам. Использование этих методов позволяет на атомном уровне провести анализ процессов, происходящих при трении, что недоступно ни одному из других известных методов.

## **5 ПРАКТИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ПРИМЕНЕНИЮ СМАЗОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ С ПРИСАДКАМИ ФОСФОРОВОЛЬФРАМАТОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ**

Механизм действия присадок фосфоровольфраматов щелочных металлов, определенный на основании результатов теоретических расчетов, объясняет формирование этими соединениями прочных защитных слоев на трущихся поверхностях и позволяет прогнозировать их трибологические свойства. Улучшение антифрикционных, противозадирных и противоизносных свойств смазочных материалов при введении в них исследуемых неорганических присадок подтверждается лабораторными испытаниями. Экспериментально также установлено, что присадки фосфоровольфраматов увеличивают ресурс службы смазочного материала, что позволяет продлить работоспособность узла трения. В данной главе приводятся результаты испытаний смазочных материалов с присадками фосфоровольфраматов на стенде, имитирующем условия работы буксового узла вагона.

### **5.1 Назначение и конструкция буксовых узлов пассажирских и грузовых вагонов**

Буксовые узлы наряду с колесными парами считаются наиболее ответственными элементами ходовых частей вагонов, от надежности которых зависит безопасность движения поездов. Буксы являются соединительным элементом между тележкой вагона и колесной парой, размещаются на шейках оси и преобразуют вращательное движение колесной пары. Основной функцией буксового узла является передача нагрузки от вагона к шейке оси. Также буксовый узел ограничивает поперечные и продольные перемещения колесной пары относительно рамы тележки, служит местом размещения подшипников и смазочного материала, препятствует загрязнению и повреждению шейки оси. Буксовый узел неподрессорен, поэтому сильно восприимчив к возникающим при



движении поезда динамическим нагрузкам от пути (удары при прохождении колес по стыкам рельсов, толчки при торможении, центробежная сила при прохождении кривых участков пути).

Учитывая сложные режимы работы буксовых узлов, изменение нагрузочных, температурных и погодных условий, главными требованиями, предъявляемыми к этим узлам, являются их безотказность и долговечность работы в установленных показателях.

С 1982 года все типы пассажирских и грузовых вагонов оборудуются подшипниками качения (роликовыми подшипниками). Старые пассажирские вагоны и практически все (около 80 %) грузовые переведены со старых образцов (подшипников скольжения) на роликовые. Это связано с большей надежностью и экономичностью в эксплуатации роликовых подшипников по сравнению с подшипниками скольжения.

Буксовые узлы пассажирских и грузовых вагонов (рисунок 5.1) имеют некоторые конструктивные особенности, но принципиального различия в устройстве этих узлов трения нет.



*a*

*б*

Рисунок 5.1 – Буксовые узлы пассажирского (*a*) и грузового (*б*) вагонов

Конструкция буксового узла с роликовыми подшипниками включает элементы, представленные на рисунке 5.2.



Рисунок 5.2 – Устройство буксового узла с роликовыми подшипниками

Букса состоит из корпуса, в котором размещены два подшипника с цилиндрическими роликами – передний и задний. Корпус закрыт со стороны колеса лабиринтным уплотнением, а впереди крепительной и смотровой крышками. Между корпусом и крепительной крышкой устанавливают уплотнительное кольцо.

Подшипники для букс грузовых и пассажирских вагонов одинаковы: подшипники 130×250×80 мм для горячей посадки с цилиндрическими роликами и подшипники 130×258×80 мм на втулочной посадке с двухрядными цилиндрическими роликами.

В корпус буксы закладывают смазку, в буксовых узлах с роликовыми цилиндрическими подшипниками применяют консистентные железнодорожные смазки ЛЗ-ЦНИИ или Буксол.

К неисправности буксового узла вагонов может привести отсутствие, обводнение или затвердевание смазочного материала. По результатам

лабораторных испытаний ожидается, что применение неорганических фосфорсодержащих присадок позволит предотвратить ухудшение качества смазки в процессе эксплуатации и продлить срок работы буксового узла вагонов.

## 5.2 Разработка стенда, моделирующего условия работы буксового узла вагона

Для проведения сравнительных исследований смазочных материалов ЛЗ-ЦНИИ и ЦИАТИМ 201 с присадкой фосфоровольфрамата был изготовлен стенд, моделирующий условия работы буксового узла (рисунок 5.3).

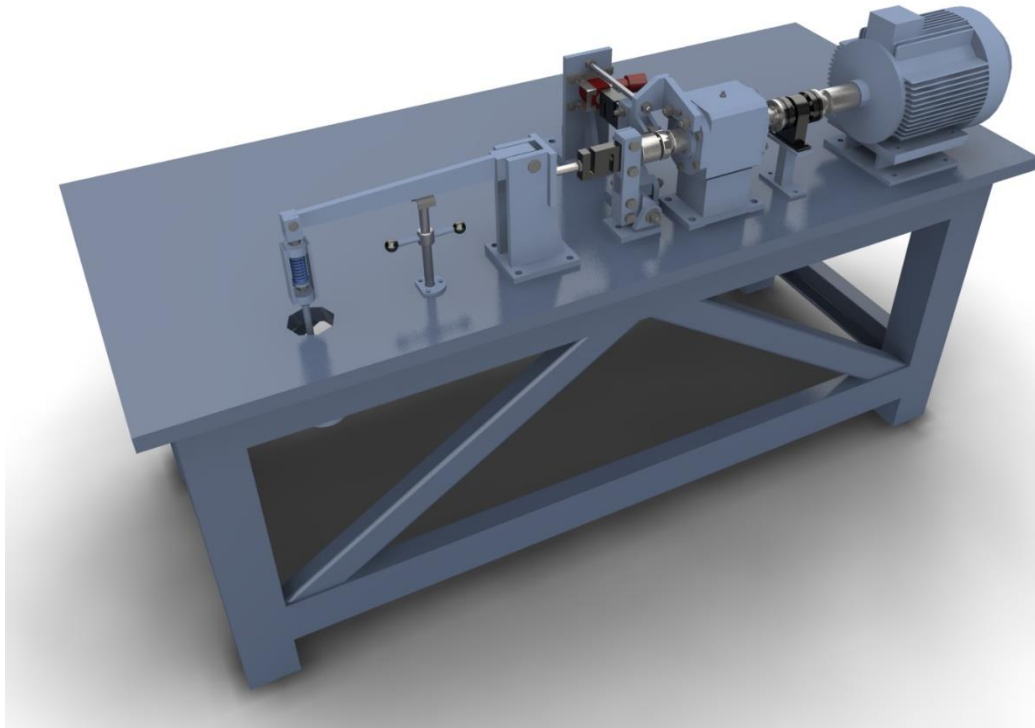


Рисунок 5.3 – Стенд, моделирующий условия работы буксового узла вагона

Схема стенда показана на рисунке 5.4. На валу бабки 2 устанавливается роликовый подшипник 5, к которому прикладывается радиальная и осевая нагрузка. Механизм нагружения состоит из гидравлического домкрата 1 (радиальная нагрузка) и системы рычагов и грузов 7 (осевая нагрузка). Величина нагрузки контролируется при помощи силоизмерительных датчиков 6 цифрового

типа СТ4. Для измерения крутящего момента на стенде служит бесконтактный датчик 4 типа М40, состоящий из двух частей: вращающегося ротора и неподвижного статора. Датчик установлен между валом бабки и электродвигателем 3, посредством которого задается скорость вращения внутреннего кольца роликового подшипника.

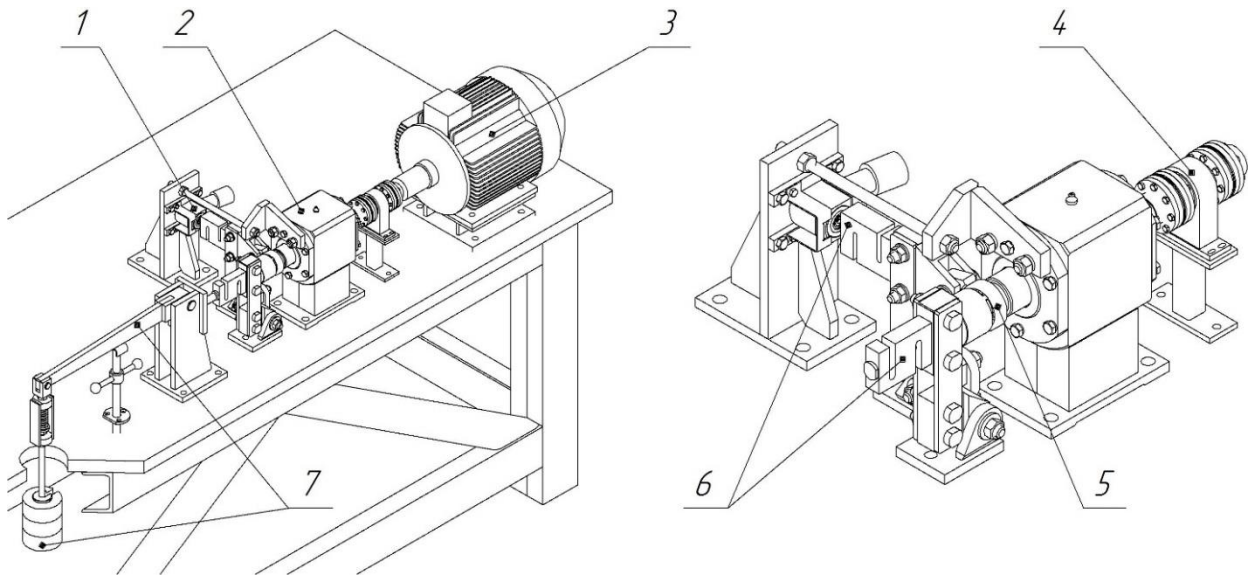


Рисунок 5.4 – Схема стенда, моделирующего условия работы буксового узла вагона:

1 – гидравлический домкрат; 2 – бабка; 3 – электродвигатель;  
4 – датчик крутящего момента; 5 – роликовый подшипник;  
6 – силоизмерительный датчик; 7 – системы рычагов и грузов

Анализ условий работы деталей буксового узла [104] позволил получить исходные нагрузочно-скоростные параметры функционирования роликового подшипника 42205 КМ: радиальная нагрузка – 97,5 кН, осевая нагрузка – 7 кН, скорость вращения – 1594 об/мин.

В соответствии с методикой физико-математического моделирования [105–107] были определены условия проведения модельных исследований роликового подшипника 42205 КМ с применением роликовой аналогии:

#### 1 Геометрический масштаб моделирования

$$C_l = \frac{D_H + d_H}{2} \Big/ \frac{52 + 25}{2} \Big/ d_M = 5, \quad (10)$$

где  $D_H$  – внешний диаметр подшипника 42205 КМ, мм;  
 $d_H$  – внутренний диаметр подшипника 42205 КМ, мм;  
 $d_M$  – диаметр ролика для испытаний на стенде (см. рисунок 5.4), мм.

2 Радиальная нагрузка на моделируемый ролик стенда (см. рисунок 5.4)

$$R_H = \frac{R_H}{C_l^2} = \frac{97500}{5^2} = 3900 \text{ Н}, \quad (11)$$

где  $R_H$  – радиальная нагрузка на натуральный роликовый подшипник 42205 КМ, Н;  
 $C_l$  – геометрический масштаб моделирования (10).

3 Осевая нагрузка на моделируемый ролик стенда (см. рисунок 5.4)

$$F_H = \frac{F_H}{C_l^2} = \frac{7000}{5^2} = 280 \text{ Н}, \quad (12)$$

где  $F_H$  – осевая нагрузка на натуральный роликовый подшипник 42205 КМ, Н.

4 скорость вращения моделируемого ролика может быть выбрана исходя из нескольких предположений:

4.1 Так как при моделировании углы и тригонометрические функции подобны, то скорость вращения моделируемого ролика

$$\omega_M = \frac{\omega_H}{C_l^0} = \frac{1594}{5^0} = 1594 \text{ мин}^{-1}, \quad (13)$$

где  $\omega_H$  – угловая скорость вращения роликового подшипника 42205 КМ,  $\text{мин}^{-1}$ .

4.2 Если при моделировании требуется обеспечение равенства пути трения качения роликов, то

– линейная скорость ролика подшипника 42205 КМ

$$V_H = 2\pi \frac{D_H + d_H}{4} = 2\pi \frac{52 + 25}{4} = 120,951 \text{ мм/с}, \quad (14)$$

где  $D_H$  – внешний диаметр подшипника, мм;

$d_H$  – внутренний диаметр подшипника, мм;

– масштаб скорости качения роликов

$$C_V = \frac{V_H}{V_M} = \frac{C_l}{C_t} = \frac{C_l}{1} = C_l, \quad (15)$$

где  $C_l$  – геометрический масштаб моделирования (10);

$C_t$  – масштаб времени трения, периода колебаний;

– линейная скорость ролика стенда (см. рисунок 5.4)

$$V_M = C_l \cdot 2\pi \frac{d_M}{2} = 5 \cdot 2\pi \cdot \frac{7,7}{2} = 120,951 \text{ мм/с}, \quad (16)$$

где  $d_M$  – диаметр ролика стенда, мм;

– угловая скорость вращения моделируемого ролика

$$\omega_M = 60 \cdot 2 \frac{V_M}{d_M} = 60 \cdot 2 \frac{120,951}{7,7} \approx 1885 \text{ мин}^{-1}, \quad (17)$$

где  $V_M$  – линейная скорость (16) модельного ролика стенда (см. рисунок 5.4), мм/с;

$d_M$  – диаметр ролика стенда, мм.

5 Для смазочного материала ЛЗ-ЦНИИ коэффициент трения  $\mu = 0,02$ . Тогда расчетный момент трения

$$M_{\text{тр}} = N \cdot r \cdot \mu = 3900 \cdot 0,0385 \cdot 0,02 = 3 \text{ Н}\cdot\text{м}, \quad (18)$$

где  $N$  – нагрузка на моделируемый ролик стенда (11), Н;  
 $r$  – радиус подшипника 42205 КМ, м.

### **5.3 Испытание смазочных материалов для буксовых узлов вагонов с присадкой фосфоровольфрамата**

Эксперимент проводился при условии обеспечения имитации аварийных ситуаций. Для выполнения заданного условия количество смазочного материала в моделируемом узле обеспечивало масляное голодание, что вызывало ухудшение работы узла при рабочих нагрузках.

Перед проведением испытания образцы смазочных материалов и роликовые подшипники выдерживались при комнатной температуре не менее 12 часов. Для равномерного распределения нанесенного смазочного материала по телам подшипника проводилась приработка. Приработка осуществлялась при сниженных нагрузках – радиальной 25 % и осевой 5 % от номинала, и оборотах вращения вала 16 % от номинала на протяжении 3000 оборотов.

При проведении испытаний велась непрерывная запись величин нагрузок, крутящего момента и частоты вращения.

Стоп-фактором при испытаниях, обеспечивающих имитацию аварийной ситуации, являлся резкий рост величины крутящего момента.

На рисунках 5.5 и 5.6 приведены усредненные характерные зависимости крутящего момента от времени испытания, определенные в результате стендовых испытаний для исходных смазочных композиций ЛЗ-ЦНИИ, ЦИАТИМ 201 и ЛЗ-ЦНИИ + 3 %  $KPWO_6$ , ЦИАТИМ 201 + 3 %  $KPWO_6$ . Полученные результаты согласуются с расчетным значением момента трения (18).

Проведенные испытания показали, что введение фосфоровольфрамата калия в смазочные композиции ЛЗ-ЦНИИ и ЦИАТИМ 201 увеличивает время работы узла в условиях масляного голодания. Это объясняется формированием на трущихся поверхностях тонкой пленки, которая предохраняет узел от заедания и

позволяет некоторое (достаточно длительное) время после возникновения аварийной ситуации продолжать эксплуатацию этого узла.

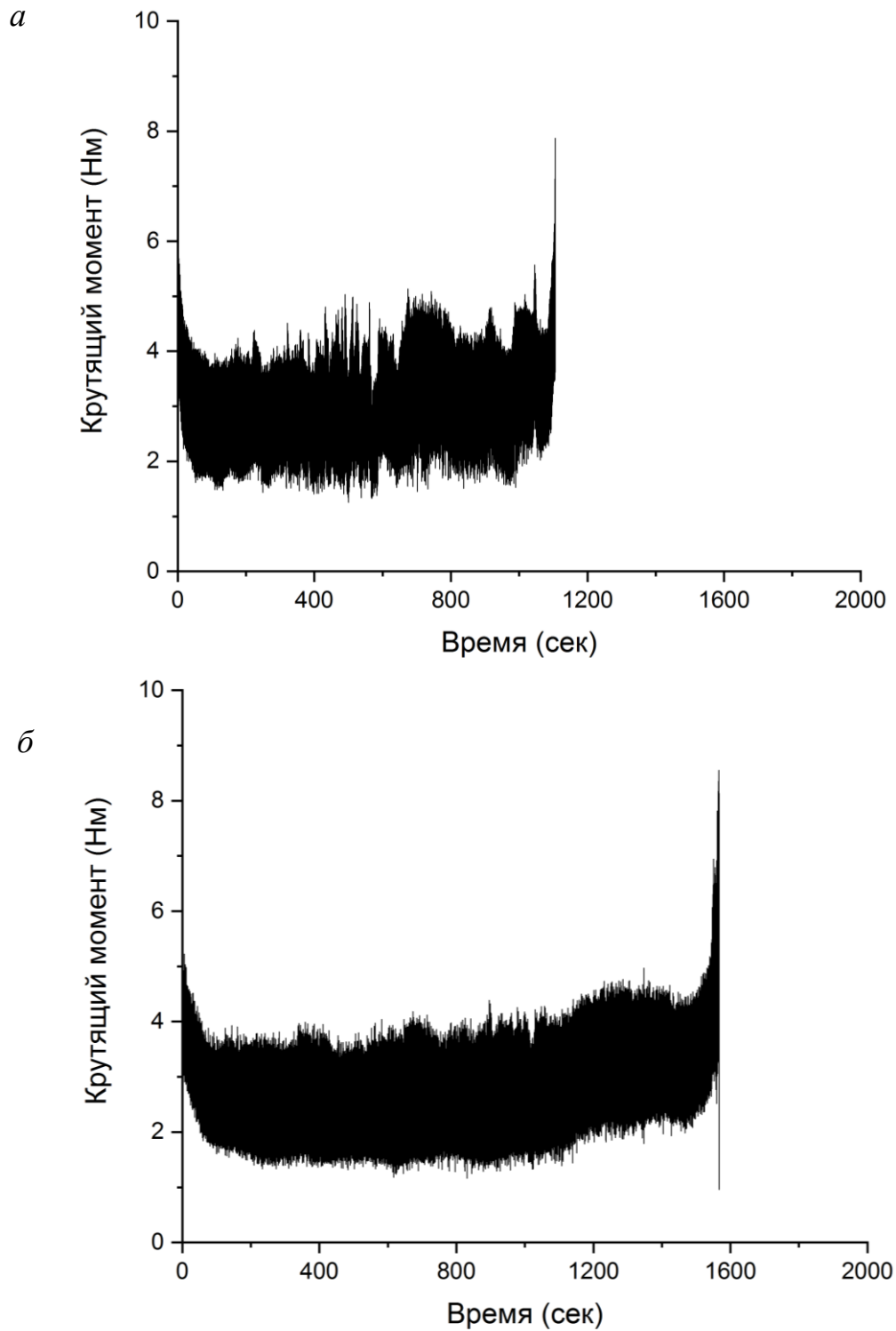


Рисунок 5.5 – Зависимость крутящего момента от времени испытания смазочного материала ЛЗ-ЦНИИ (а) и ЛЗ-ЦНИИ с 3 % присадки фосфоровольфрамата калия (б)



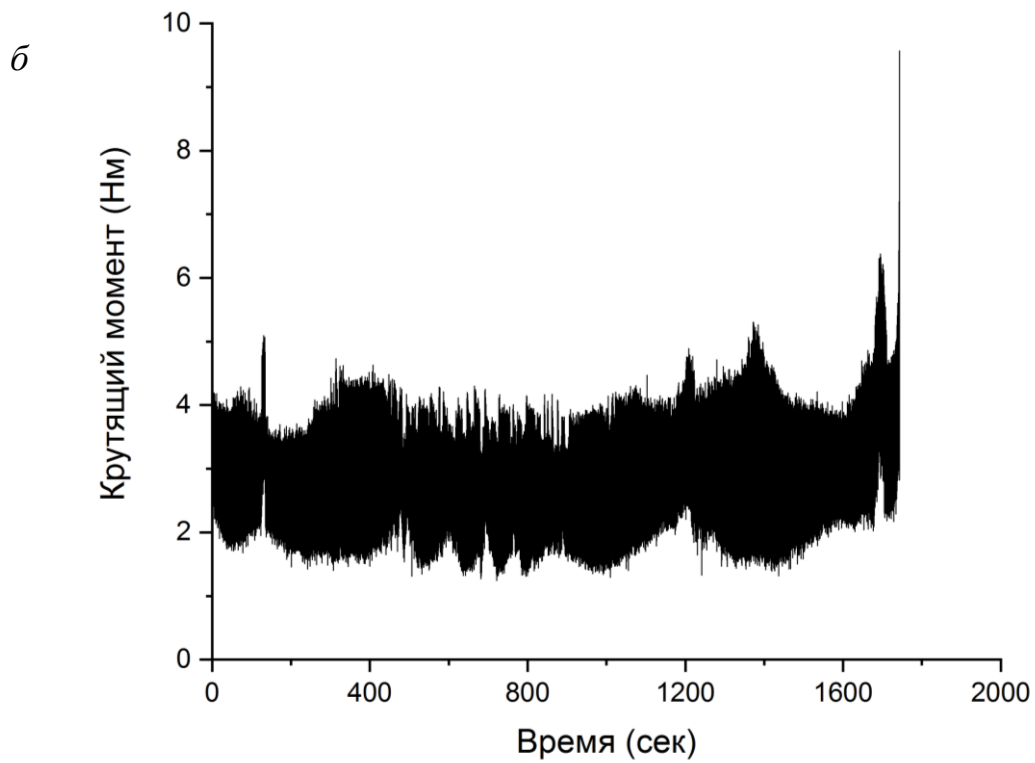
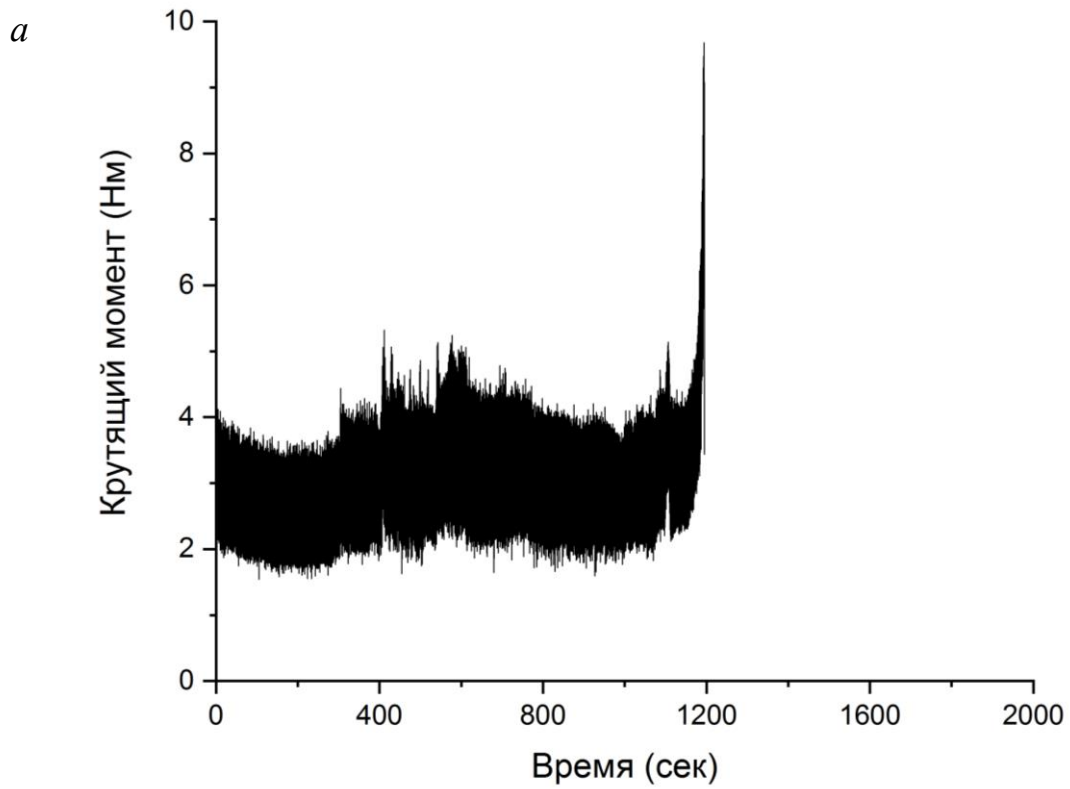


Рисунок 5.6 – Зависимость крутящего момента от времени испытания смазочного материала ЦИАТИМ 201 (*a*) и ЦИАТИМ 201 с 3 % присадки фосфоровольфрамата калия (*б*)

## 5.4 Выводы

1 Проведенные испытания показали, что введение фосфоровольфрамата калия в смазочные композиции ЛЗ-ЦНИИ и ЦИАТИМ 201 увеличивает время работы узла в условиях масляного голодания.

2 Эти исследования позволили установить, что имеются значительные резервы улучшения свойств смазочных композиций за счет использования фосфоровольфрамов щелочных металлов, оптимизации состава присадок и совершенствования технологии их получения.

3 Таким образом, полученные в работе результаты исследования присадок фосфоровольфрамов щелочных металлов позволили рассмотреть, реализовать и рекомендовать их применение в заданных условиях эксплуатации в составе узлов трения буксового узла пассажирских и грузовых вагонов.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате теоретических и экспериментальных исследований установлено, что фосфоровольфраматы щелочных металлов являются эффективными противоизносными и противозадирными присадками для смазочных материалов. В процессе эксплуатации они образуют на поверхностях трения прочные граничные слои. Кроме того, они улучшают реологические свойства смазочного материала и способствуют более длительному сохранению смазочной пленки на поверхностях трибосопряжения.

С помощью методов квантовой химии установлены структура и механизм действия фосфоровольфраматов щелочных металлов как противоизносных присадок для смазочных материалов, а также теоретически обоснована их эффективность.

На сегодняшний день квантово-химический анализ является надежным теоретическим методом, позволяющим на атомном уровне описывать различные процессы, связанные с перестройкой электронной структуры. Полученные результаты показывают перспективность для инженерной практики дальнейших исследований с его помощью присадок различных типов. Посредством квантово-химического анализа можно с высокой достоверностью прогнозировать свойства перспективных присадок до проведения экспериментальных исследований.

### ***Основные выводы:***

1 В результате теоретических и экспериментальных исследований установлено, что фосфоровольфраматы щелочных металлов являются эффективными противоизносными и противозадирными присадками для жидких и пластичных смазочных материалов, применяемых в средне- и тяжело нагруженных трибосопряжениях.

2 На основании квантово-химического анализа установлено строение фосфоровольфраматов щелочных металлов, основные закономерности механизма их действия в роли присадок, а также адгезионная прочность связи исследуемых присадок с металлической поверхностью.

3 Благодаря формированию исследуемыми присадками вторичных полимерных структур, которые прочно удерживаются на поверхностях трения, достигается более длительное сохранение смазочной пленки по сравнению с исходным смазочным материалом. Это позволяет продлить срок службы смазочного материала почти в 2 раза.

4 Введение присадок фосфоровольфраматов в смазочные материалы в количестве 1–3 масс.% обеспечивает снижение износа на 20–30 % и повышение нагрузки сваривания в 1,5–2 раза.

5 Теоретически рассчитанные адгезионные свойства присадок полимерных неорганических фосфатов, выполненные с помощью квантово-химических методов, основанных на теории функционала плотности (DFT), подтверждаются результатами экспериментальных исследований, а также стендовых и промышленных испытаний.

6 Стендовые и промышленные испытания подтверждают эффективность разработанных фосфорсодержащих неорганических присадок и позволяют рекомендовать их для добавления в смазочные материалы для буксовых узлов и тормозных элементов вагонов.

***Рекомендации и перспективы дальнейших исследований по теме работы.*** Представляется перспективным дальнейшее расширение применения квантово-химических расчетов для установления механизма действия присадок иной структуры, а также для теоретического описания других трибохимических процессов.

В практическом отношении необходимо провести дополнительные исследования для установления оптимальной концентрации присадки фосфоровольфраматов в смазочном материале, уточнения нагрузочно-скоростных режимов и областей применения исследуемых присадок.

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1 О мировых затратах на преодоление трения // Решения в области ресурсосбережения, 2011 : из материалов библиотеки статей ООО «ВТМ». – URL: [http://www.vtmat.com/media/uploads/WorldView\\_tear.pdf](http://www.vtmat.com/media/uploads/WorldView_tear.pdf).

2 Связь смазочных свойств химически активных сред с их реакционной способностью / Р. М. Матвеевский, Ч. Кайдас, И. А. Буяновский, Я. Р. Домбровски // Трение и износ. – 1986. – Т. 7, № 6. – С. 969–973. – ISSN 0202-4977.

3 Павелко, Г. Ф. Корреляция термохимических и противозадирных показателей сероорганических соединений / Г. Ф. Павелко // Трение и износ. – 2012. – Т. 33, № 6. – С. 599–609. – ISSN 0202-4977.

4 Sakurai, T. Chemical reactivity and load carrying capacity of lubricating oils containing organic phosphorus compounds / T. Sakurai, K. Sato // ASLE Transactions. – 1970. – Vol. 13. – P. 252–261. – ISSN 0569-8197.

5 Мисюра, В. В. Химическая активность и трибологические характеристики литиевой смазки с добавками / В. В. Мисюра // Трение и смазка в машинах и механизмах. – 2013. – № 10. – С. 20–22. – ISSN 1819-2092.

6 Interaction of Atoms with Grain Surfaces in Steel: Periodic Dependence of Binding Energy on Atomic Number and Influence on Wear Resistance / Yu F. Migal, V. I. Kolesnikov, V. N. Doronkin, E. S. Novikov // Advances in Materials Physics and Chemistry. – 2012. – Vol. 2. – No 4. – P. 201–207. – DOI 10.4236/ampc.2012.24030.

7 Неорганические фосфорсодержащие полимерные присадки для пластичных смазочных материалов / В. И. Колесников, М. А. Савенкова, Ю. Ф. Мигаль, С. Ф. Ермаков, В. В. Авилов // Вестник Южного научного центра РАН. – 2011. – Т. 7, № 1. – С. 18–24. – ISSN 1813-4289.

8 Фосфоровольфраматы одновалентных металлов – антифрикционные присадки для смазочных материалов / В. И. Колесников, М. А. Савенкова, Ю. Ф. Мигаль, Д. Н. Солодовникова // Тезисы докладов Международной конференции «Полимерные композиты и трибология (ПОЛИКОМТРИБ-2011)». – Гомель, 2011. – С. 116. – ISBN 978-985-6477-35-8.

9 Влияние гетерополифосфатов на физико-химические и трибологические свойства пластичных железнодорожных смазок / В. И. Колесников, М. А. Савенкова, Н. А. Мясникова, Е. И. Лунева, С. Ф. Ермаков // Трение и смазка в машинах и механизмах. – 2011. – № 5. – С. 11–15. – ISSN 1819-2092.

10 Адсорбция гетерополифосфатов щелочных металлов на поверхности железа / В. И. Колесников, Ю. Ф. Мигаль, М. А. Савенкова, С. Н. Мижирицкая // Трение и износ. – 2009. – Т. 30. – № 6. – С. 556–563. – ISSN 0202-4977.

11 Гетерополифосфаты и двойные фосфаты металлов – эффективные присадки к смазочным материалам для тяжело нагруженных трибосопряжений / Ю. Ф. Мигаль, В. И. Колесников, М. А. Савенкова, Д. Н. Солодовникова, Д. К. Назаренко // Проблемы машиноведения: Трибология – машиностроению : тезисы пленарных и секционных докладов в 2 т. / редакционная коллегия : Ю. Н. Дроздов, И. А. Буяновский ; ИМАШ. – Москва, 2012. – С. 271–274.

12 An overview of inorganic polymer as potential lubricant additive for high temperature tribology / Shanhong Wan, A. Kiet Tieu, Yana Xia, Hongtao Zhu, Bach H. Tran, Shaogang Cui // Tribology International. – 2016. – Vol. 102. – P. 620–635. – DOI 10.1016/j.triboint.2016.06.010.

13 Трение, износ и смазка (трибология и триботехника) / А. В. Чичинадзе, Э. М. Берлинер, Э. Д. Браун [и др.] ; под общей редакцией А. В. Чичинадзе. – Москва : Машиностроение, 2003. – 576 с. – ISBN 521703193X.

14 Теоретические основы химмотологии / А. А. Братков, Г. С. Шимонаев, А. Ф. Горенков [и др.] ; под редакцией А. А. Браткова. – Москва : Химия, 1985. – 315 с.

15 Буяновский, И. А. Граничная смазка адсорбционным слоем / И. А. Буяновский // Трение и износ. – 2010. – Т. 31, № 1. – С. 48–67. – ISSN 0202-4977.

16 Hardy, W. B. Boundary lubrication – the paraffin series / W. B. Hardy, I. Doubleday // Proceedings of the Royal Society of London. – 1922. – Vol. 100. – P. 550–574. – DOI 10.1098/rspa.1922.0017.

17 Hutchings, I. M. Tribology: friction and wear of engineering materials / I. M. Hutchings. – Butterworth-Heinemann Ltd, 1992. – 280 p. – ISBN 034056184X.

18 Beeck, O. On the mechanism of boundary lubrication. – I. The action of long chain polar compounds / O. Beeck, J.W. Givens, A. E. Smith // Proceedings of the Royal Society of London. – 1940. – Vol. 177. – P. 90–102. – DOI 10.1098/rspa.1940.0112.

19 Фукс, И. Г. Добавки к пластичным смазкам / И. Г. Фукс. – Москва : Химия, 1982. – 248 с.

20 Kajdas, C. Encyclopedia of tribology / C. Kajdas, E. Wilusz, S. Harvey. – Amsterdam : Elsevier , 1990. – 362 p. – ISBN 0-444-88401-7.

21 Фукс, И. Г. Проблемы граничной смазки / И. Г. Фукс. – Москва : Нефть и газ, 2001. – 192 с.

22 Фукс, И. Г. Основы химмотологии. Химмотология в нефтегазовом деле / И. Г. Фукс, В. Г. Спиркин, Т. Н. Шабалина. – Москва : Нефть и газ, 2004. – 280 с. – ISBN 5-7246-0311-X (в обл.).

23 Chemistry and Technology of Lubricants / editors R. M. Mortier and S. T. Orszulik. – New-York : VCH Publishers Inc., 1992. – 576 p.

24 Боуден, Ф. Ф. Трение и смазка твердых тел / Ф. Ф. Боуден, Д. М. Тейбор ; под редакцией И. В. Крагельского. – Москва : Машиностроение, 1968. – 543 с.

25 Ермаков, С. Ф. Влияние смазочных материалов и присадок на триботехнические характеристики твердых тел. Часть 1 : Пассивное управление трением / С. Ф. Ермаков // Трение и износ. – 2012. – Т. 33, № 1. – С. 90–111.

26 Klamann, D. Lubricants and related products: synthesis, properties, applications, international standards / D. Klamann. – Wiley-VCH, 1984. – 489 p.

27 Lubricant additives: chemistry and applications / editor L. R. Rudnick. – New-York : CRC Press, Taylor & Francis Group, 2009. – 779 p.

28 Matsumoto, K. Surface chemical and tribological investigations of phosphorus-containing lubricant additives : dissertation for the degree of Doctor of Technical Sciences / K. Matsumoto. – Switzerland, 2003. – 206 p.

29 Beeck, O. On the mechanism of boundary lubrication. – II. Wear prevention by addition agents / O. Beeck, J.W. Givens, E. C. Williams // *Proceedings of the Royal Society of London*. – 1940. – Vol. 177. – P. 103–118. – DOI 10.1098/rspa.1940.0113.

30 Павелко, Г. Ф. Механизм образования фосфида железа при граничном трении в присутствии органических фосфатов и фосфитов / Г. Ф. Павелко // *Трение и износ*. – 2012. – Т. 33. – № 2. – С. 149–159. – ISSN 0202-4977.

31 Godfrey, D. The lubrication mechanism of tricresyl phosphate on steel / D. Godfrey // *ASLE Transactions*. – 1965. – Vol. 8. – P. 1–11. – DOI 10.1080/05698196508972073.

32 Gauthier, A. Boundary lubrication with tricresylphosphate (TCP). Importance of corrosive wear / A. Gauthier, H. Montes and J. M. Georges // *ASLE Transactions*. – 1982. – Vol. 25. – P. 445-455. – ISSN 0569-8197.

33 Placek, D. G. Phosphate ester surface treatment for reduced wear and corrosion protection / D. G. Placek, S. G. Shankwalkar // *Wear*. – 1994. – Vol. 173 – P. 207–217. – DOI 10.1016/0043-1648(94)90274-7.

34 Klaus, E. E. A study of wear chemistry using a microsample fourball wear test STLE / E. E. Klaus, J. L. Duda, K. K. Chao // *Tribology Transaction*. – 1991. – Vol. 34. – P. 426–432. – DOI 10.1080/10402009108982053.

35 Saba, C. S. Reactions of aromatic phosphate esters with metals and their oxides / C. S. Saba, N. H. Forster // *Tribology Letters*. – 2002. – Vol. 12. – P. 135–146.

36 Relationship between mechanical properties and structures of zinc dithiophosphate anti-wear films / S. Bec, A Tonck, J. M. Georges, R. C. Coy, J. C. Bell, G. W. Roper // *Proceedings of the Royal Society of London*. – 1999. – Vol. 455. – P. 4181–4203. – DOI 10.1098/rspa.1999.0497.

37 Bovington, C. H. The adsorption and reaction of decomposition products of zinc dialkyldithiophosphate on steel / C. H. Bovington, B. Darcre // *ASLE Transactions*. – 1984. – Vol. 27. – P. 252–258. – ISSN 0569-8197.

38 Bell, J. C. The composition and structure of model zinc dialkyldithiophosphate anti-wear films / J. C. Bell, K. M. Delargy // *Proceedings 6<sup>th</sup>*



International Congress on Tribology, Eurotrib '93, Budapest, Vol. 2. – 1993. – P. 328–332.

39 Willermet, P. A. Lubricant-derived tribochemical films. An infra-red spectroscopic study / P. A. Willermet, R. O. Carter, E. N. Boulos // Tribology International. – 1992. – Vol. 25. – P. 371–380. – DOI 10.1016/0301-679X(92)90074-W.

40 Chemical characterization of tribochemical and thermal films generated from neutral and basic ZDDPs using X-ray absorption spectroscopy / M. Fuller, Zh. Yin, M. Kasrai, G. M. Bancroft [et al.] // Tribology International. – 1997. – Vol. 30. – P. 305–315. – DOI 10.1016/S0301-679X(96)00059-X.

41 Review of the lubrication of metallic surfaces by zinc dialkyldithiophosphates / M. A. Nicholls, T. Do, P. R. Norton, M. Kasrai, G. M. Bancroft // Tribology International. – 2005. – Vol. 38. – P. 15–39. – DOI 10.1016/j.triboint.2004.05.009.

42 Gellman, A. J. Surface chemistry in tribology / A. J. Gellman, N. D. Spencer // Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers. Part J: Journal of Engineering Tribology. – 2002. – Vol. 216. – P. 443–461. – DOI 10.1243/135065002762355352.

43 Влияние добавок фуллереновой сажи на граничное трение скольжения стальных контртел при смазывании минеральным маслом / Д. Г. Точильников, А. Н. Купчин, А. И. Ляшков, С. А. Поняев, А. А. Шепелевский, Б. М. Гинзбург // Трение и износ. – 2012. – Т. 33, № 2. – С. 125–132. – ISSN 0202-4977.

44 Применение наноразмерных алмазографитовых присадок для повышения триботехнических свойств элементов пар трения / П. А. Витязь, В. И. Жорник, В. А. Кукаренко, А. С. Калиниченко // Тяжелое машиностроение. – 2005. – № 10. – С. 19–22. – ISSN 1024-7106.

45 Триботехнические свойства смазок, модифицированных комплексами твердых микро- и наночастиц / А. И. Свириденко, М. И. Игнатовский, В. А. Смуругов, Т. Г. Чмыхова, П. А. Ховатов // Трение и износ. – 2012. – Т. 33. – № 4. – С. 358–366. – ISSN 0202-4977.

46 Особенности трибоформирования поверхностного слоя стали при использовании смазочных материалов, модифицированных нанодисперсным β-

сиалоном / Е. Н. Волнянко, С. Ф. Ермаков, Г. П. Окатова, В. А. Смуругов // Трение и износ. – 2008. – Т. 29, № 2. – С. 192–197. – ISSN 0202-4977.

47 Новая биоразлагаемая пластичная смазка антифрикционного назначения / В. М. Шаповалов, И. И. Злотников, Б. И. Купчинов, В. В. Тимошенко, М. И. Зубрицкий // Трение и износ. – 2007. – Т. 28, № 3. – С. 301–304. – ISSN 0202-4977.

48 Трибохимические аспекты взаимодействия высокодисперсных частиц серпентинов с металлической поверхностью / К. Н. Долгополов, Д. Н. Любимов, А. Т. Козаков, А. В. Никольский, Е. А. Глазунова // Трение и износ. – 2012. – Т. 3, № 2. – С. 141–148. – ISSN 0202-4977.

49 Улучшение эксплуатационных свойств смазочных материалов применением добавок глинистых минералов / Д. Н. Любимов, К. Н. Долгополов, А. Т. Козаков, А. В. Никольский // Трение и износ. – 2011. – Т. 32, № 6. – С. 585–595. – ISSN 0202-4977.

50 Структура смазочных слоев, формирующихся при трении в присутствии присадок минеральных модификаторов трения / К. Н. Долгополов, Д. Н. Любимов, А. Г. Пономаренко, Г. Г. Чигаренко, М. В. Бойко // Трение и износ. – 2009. – Т. 30, № 5. – С. 516–521. – ISSN 0202-4977.

51 Нанотрибология: некоторые тенденции развития / И. А. Буяновский, З. В. Игнатьева, М. М. Хрущов, В. А. Левченко, В. Н. Матвеев // Трение и смазка в машинах и механизмах. – 2008. – № 1. – С. 39–43. – ISSN 1819-2092.

52 Мышкин, Н. К. Тенденции в развитии трибологии / Н. К. Мышкин, А. И. Свириденко // Трение и смазка в машинах и механизмах. – 2009. – № 1. – С. 3–10. – ISSN 1819-2092.

53 Левченко, В. А. Этапы развития нанотрибологии / В. А. Левченко, И. А. Буяновский, В. Н. Матвеев // Проблемы машиностроения и надежности машин. – 2005. – № 2. – С. 36–45. – ISSN 0235-7119.

54 Ивасышин, Г. С. Научные открытия в микро- и нанотрибологии / Г. С. Ивасышин // Трение и смазка в машинах и механизмах. – 2008. – № 4. – С. 24–27. – ISSN 1819-2092.

55 Nanolubrication / J. L. Mansot, Y. Bercion, L. Romana, J. M. Martin // Brazilian Journal of Physics. – 2009. – Vol. 39. – No 1A. – P. 186–197. – DOI 10.1590/S0103-97332009000200011.

56 Braun, O. M. Nanotribology: Microscopic mechanisms of friction / O. M. Braun, A. G. Naumovets // Surface Science Reports. – 2006. – Vol. 60. – P. 79–158. – DOI 10.1016/J.SURFREP.2005.10.004.

57 Chen, H. Tribological behavior of some long-chain dimercaptotriazole derivatives as multifunctional lubricant additives in vegetable oil and investigation of their tribochemistry using XANES / H. Chen, J. Yan, T. Ren // Tribology Letters. – 2012. – V. 45. – P. 465–476. – DOI 10.1007/s11249-011-9910-7.

58 Chen, W. XPS and SEM Analyses of self-repairing film formed by mineral particles as lubricant additives on the metal friction pairs / W. Chen, Y. Gao, H. Zhang // Advanced Tribology. Proceedings of CIST2008 & ITS-IFTtoMM2008. – Beijing, 2010. – P. 660–664.

59 Моделирование процессов трения и изнашивания на атомном уровне / В. И. Колесников, Ю. Ф. Мигаль, Е. С. Новиков, И. В. Колесников // Вестник Ростовского государственного университета путей сообщения. – 2012. – № 3. – С. 162–168. – ISSN 0201-727X.

60 Современная трибология : итоги и перспективы : монография / Э. Д. Браун, И. А. Буяновский, Н. А. Воронин [и др.] ; ответственный редактор К. В. Фролов. – Москва : Издательство ЛКИ, 2008. – 480 с. – ISBN:978-5-382-00518-8.

61 Браун, О. М. Нанотрибология: механизмы трения на атомном уровне / О. М. Браун // Актуальные проблемы современного материаловедения. Т. 2. – Киев, 2008. – С. 253–268.

62 Применение метода компьютерного молекулярного моделирования для описания строения смазочного слоя / В. А. Годлевский, Д. С. Фомичев, М. А. Шилов, Е. В. Березина, С. А. Кузнецов // Трение и износ. – 2009. – Т. 30, № 1. – С. 16–21. – ISSN 0202-4977.

63 Исследование образования пленки фрикционного переноса антифрикционного самосмазывающегося композита на основе волокон

политетрафторэтилена / В. Н. Кравченко, А. Т. Козаков, В. И. Колесников, Ю. Ф. Мигаль, А. В. Никольский // Динамика и прочность подвижного состава. – Ростов-на-Дону : РИИЖТ, 1986. – Вып. 185. – С. 75–80.

64 Mosey, N. J. Atomistic Modeling of Friction / N. J. Mosey, M. H. Müser // *Reviews in Computational Chemistry*. – 2007. – Vol. 25 – P. 67–124. – DOI 10.1002/9780470189078.CH2.

65 Колесников, В. И. Исследование процессов трения и изнашивания в системе «колесо – рельс» с помощью методов рентгеноэлектронной, оже-электронной спектроскопии и квантовой химии / В. И. Колесников, А. Т. Козаков, Ю.Ф. Мигаль // *Трение и износ*. – 2010. – Т. 31, № 1. – С. 24–37. – ISSN 0202-4977.

66 Квантово-химическое исследование влияния зернограничной сегрегации на износостойкость стали / В. И. Колесников, Ю. Ф. Мигаль, С. Н. Мижирицкая, В. Н. Доронькин // *Трение и износ*. – 2008. – Т. 29, № 2. – С. 134–143. – ISSN 0202-4977.

67 Koskilinna, J. O. Friction paths for cubic boron nitride: an ab initio study / J. O. Koskilinna, M. Linnolahti, T. A. Pakkanen // *Tribology Letters*. – 2007. – Vol. 27. – P. 145–154. – DOI 10.1007/s11249-007-9210-4.

68 Shenghua, L. Lubrication Chemistry Viewed from DFT-Based Concepts and Electronic Structural Principles / L. Shenghua, Y. He, J. Yuansheng // *International Journal of Molecular Sciences*. – 2004. – Vol. 5. – P. 13–34. – DOI 10.3390/i5010013.

69 Трибология. Исследования и приложения: опыт США и стран СНГ / под редакцией В. А. Белого, К. Лудемы, Н. К. Мышкина. – Москва : Машиностроение ; Нью-Йорк : Аллертон пресс, 1993. – 454 с. – ISBN 5-217-00975-6 (В пер.) : Б. ц.

70 Synergistic effects in binary systems of lubricant additives: a chemical hardness approach / J.-M. Martin, C. Grossiord, K. Varlot, B. Vacher, J. Igarashi // *Tribology Letters*. – 2000. – Vol. 8. – P. 193–201. – DOI 10.1023/A:1019147520893.

71 Пирсон, Р. Д. Жесткие и мягкие кислоты и основания / Р. Д. Пирсон // *Успехи химии*. – 1971. – Т. 40. – Вып. 7. – С. 1259–1282. – DOI 10.1070/RC1971v040n07ABEH003854.

72 Lee, L.-H. Relevance of the density-functional theory to acid-base interactions and adhesion in solids / L.-H. Lee // *Journal of Adhesion Science and Technology*. – 1991. – Vol. 5. – P. 71–92. – DOI 10.1163/156856191X00837.

73 Модифицированные присадками полифосфатов смазочные композиции «Пума» и «Буксол» / В. И. Колесников, М. А. Савенкова, Д. Н. Солодовникова, В. В. Авилов, Ю. Ф. Мигаль // *Трение и смазка в машинах и механизмах*. – 2013. – № 2. – С. 3–7. – ISSN 1819-2092.

74 Chemistry with ADF/ G. te Velde, F. M. Bickelhaupt, E. J. Baerends, C. F. Guerra, S. J. A. van Gisbergen, J. G. Snijders, T. Ziegler // *J. Comput. Chem.* – 2001. – Vol. 22 – No. 9. – P. 931–967. – DOI 10.1002/jcc.1056.

75 Колесников, В. И. Квантово-химический анализ межатомных взаимодействий на зернограничных поверхностях в стали / В. И. Колесников, Ю. Ф. Мигаль, В. Н. Доронькин // *Трение и смазка в машинах и механизмах*. – 2010. – № 12. – С. 8–13. – ISSN 1819-2092.

76 Савенкова, М. А. Фосфоровольфраматы одновалентных металлов, их некоторые физико-химические и триботехнические свойства / М. А. Савенкова, Ю. Ф. Мигаль, Д. Н. Солодовникова // *Труды Всероссийской научно-практической конференции «Транспорт-2011»*. Ч. 2 : Технические науки. – Ростов-на-Дону : РГУПС, 2011. – С. 91–92.

77 Kajdas, C. K. Tribochemistry / C. K. Kajdas // *Tribology 2001. Scientific Achievements, Industrial Applications, Future Challengers : Plenary and Key Papers from 2<sup>nd</sup> World Tribology Congress, Vienna, Austria. 3–7 Sept.* / editors F. Franek, W.J. Bartz, A. Paushitz. – Vienna : The Austrian Tribology Society, 2001. – P. 39–46.

78 Groszek, A. J. Heat of preferential adsorption of surfactants on porous solids and its relation to wear of sliding steel surfaces / A. J. Groszek // *ASLE Transactions*. – 1962. – Vol. 5. – P. 105–114. – DOI 10.1080/05698196208972457.

79 Groszek, A. J. Preferential adsorption of compounds with long methylene chains on cast iron, graphite, boron nitride, and molybdenum disulfide / A. J. Groszek // *ASLE Transactions*. – 1966. – Vol. 9. – P. 67–75. – DOI 10.1080/05698196608972123.

80 Rowe, C. N. Some aspects of the heat of adsorption in the friction of a boundary lubricant / C. N. Rowe // ASLE Transactions. – 1966. – Vol. 9. – P. 100–111. – ISSN 0569-8197.

81 Связь параметров адсорбции органических соединений на поверхности железа с эффективностью действия противоизносных присадок к дизельным топливам / И. С. Файзрахманов, Е. Г. Ахметзянов, И. В. Вакулин, И. Р. Хайрудинов // Башкирский химический журнал. – 2012. – Т. 19, № 2. – С. 28–30. – ISSN 0869-8406.

82 Лебедев, М. В. Механизм адсорбции молекул  $H_2S$  на поверхности GaAs (100): квантово-химический анализ из первых принципов / М. В. Лебедев // Физика твердого тела. – 2006. – Т. 48. – Вып. 1. – С. 152–158. – ISSN 0367-3294.

83 Лебедев, М. В. Квантово-химические исследования адсорбции молекул изопропилового спирта на поверхности GaAs (100) / М. В. Лебедев // Физика и техника полупроводников. – 2011. – Т. 45. – Вып. 11. – С. 1579–1583. – ISSN 0015-3222.

84 Райк, А. В. Моделирование процесса адсорбции воды на поверхности кристаллов / А. В. Райк, М. Е. Бедрина // Вестник Санкт-Петербургского университета. – 2011. – Вып. 2. – С. 67–75. – ISSN 1811-9905.

85 Дорошенко, А. А. DFT-моделирование адсорбции гидроксил-радикала на кластерах  $Me_n$  ( $n = 2-8$ ) IV-металлов / А. А. Дорошенко, И. В. Нечаев, А. В. Введенский // Вестник Тамбовского университета. – 2013. – Т. 18. – Вып. 5. – С. 2356–2359. – ISSN 1810-0198.

86 Migal, Yu. F. Compability of chemical elements on grain boundaries and its influence on wear resistance of polycrystalline materials / Yu. F. Migal, V. I. Kolesnikov, E. S. Novikov // Advanced nano- and piezoelectric materials and their applications / editor Ivan A. Parinov. – New-York : Nova Science Publishers, 2014. – P. 1–18. – ISBN 978-1-63321-239-8.

87 Взаимодействие атомов примесных и легирующих элементов с поверхностью зерен в стали / В. И. Колесников, Ю. Ф. Мигаль, В. Н. Доронькин,

Е. С. Новиков, И. В. Колесников // Вестник Южного научного центра РАН. – 2012. – Т. 8. – № 4. – С. 27–33. – ISSN 1813-4289.

88 Влияние адгезионного сцепления на границе раздела компонент на фрикционные характеристики полимерных композитов / В. И. Колесников, Н. А. Мясникова, Ю. Ф. Мигаль, А. И. Буря, Ф. В. Мясников, О. П. Чигвинцева // Вестник Ростовского государственного университета путей сообщения. – 2011. – № 4. – С. 10–14. – ISSN 0201-727X.

89 Фосфоровольфрамат лития – эффективная присадка к пластичным смазкам для тяжело нагруженных трибосопряжений / В. И. Колесников, Ю. Ф. Мигаль, М. А. Савенкова, Д. Н. Солодовникова // Трибология и надежность : сборник научных трудов XI Международной конференции. – Санкт-Петербург : Петербургский государственный университет путей сообщения, 2011. – С. 148–150.

90 Солодовникова, Д. Н. Диаграммы состояния систем  $\text{MPO}_3 - \text{WO}_3$  (M – Li, Na, K, Rb, Cs) и свойства фосфоровольфраматных комплексов / Д. Н. Солодовникова, Ю. Ф. Мигаль, М. А. Савенкова // Физико-химический анализ: состояние, проблемы, перспективы развития : материалы IV Всероссийской с международным участием научной Бергмановской конференции. – Махачкала : АЛЕФ (ИП Овчинников), 2012. – С. 164–165. – ISBN 978-5-4242-0038-0.

91 Мигаль, Ю. Ф. Неорганические полимерные присадки к пластичным смазочным материалам / Ю. Ф. Мигаль, М. А. Савенкова, Д. Н. Солодовникова // Механика и трибология транспортных систем (МехТрибоТранс-2011): Международная научная конференция : сборник докладов. – Ростов-на-Дону : РГУПС, 2011. – С. 304–305. – ISBN 978-5-88814-317-9.

92 Неорганические продукты для оптических сред / А. А. Факеев, А. И. Рязанов, М. М. Власов, К. И. Головня, А. В. Бромберг. – Москва : НИИТЭХИМ, 1977. – 63 с.

93 Кузьменков, М. И. Химия и технология метафосфатов / М. И. Кузьменков, В. В. Печковский, С. В. Плышевский. – Минск : Университетское, 1985. – 191 с.

94 Экспериментальное изучение свойств смазочных композиций с присадками на основе фосфоровольфрамов / Н. А. Мясникова, Д. С. Мантуров, К. С. Лебединский, Е. С. Новиков // Вестник Ростовского государственного университета путей сообщения. – 2018. – № 1. – С. 21–27. – ISSN 0201-727X.

95 Паренаго, О. П. Экологические проблемы химии смазочных материалов / О. П. Паренаго // Трение и смазка в машинах и механизмах. – 2013. – № 6. – С. 38–48. – ISSN 1819-2092.

96 Смазочные материалы и проблемы экологии / А. Ю. Евдокимов, И. Г. Фукс, Т. Н. Шабалина, Л. Н. Багдасаров. – Москва : Нефть и газ, 2000. – 423 с. – ISBN 5-7246-0140-0.

97 Марченко, Д. Ю. Борная кислота и бура как противозадирные присадки к смазочному материалу на основе глицерина / Д. Ю. Марченко, М. В. Бойко, С. Б. Булгаревич // Трение и износ. – 2014. – Т. 35, № 3. – С. 304–309. – ISSN 0202-4977.

98 Кинетика изнашивания образцов на четырехшариковой машине трения в присутствии смазочных материалов различной консистенции / С. Б. Булгаревич, М. В. Бойко, К. С. Лебединский, Д. Ю. Марченко // Трение и износ. – 2014. – Т. 35, № 4. – С. 276–287. – ISSN 0202-4977.

99 Создание экологически безопасных смазочных материалов с многофункциональными присадками / В. И. Колесников, Ю. Ф. Мигаль, Д. Н. Солодовникова, М. А. Савенкова, Н. А. Мясникова // Экологический вестник научных центров ЧЭС. – 2014. – № 3. – С. 38–44.

100 Corbridge, D. E. C. The Structural Chemistry of Phosphorus / D. E. C. Corbridge. – Amsterdam : Elsevier, 1984. – 394 p.

101 Вредные химические вещества. Неорганические соединения элементов V–VIII групп : справочник / А. Л. Бандман [и др.] ; под общей редакцией В. А. Филова. – Ленинград : Химия. Ленинградское отд-ние, 1989. – 592 с. – ISBN 5-7245-0264-X (в пер.).

102 Корбридж, Д. Фосфор. Основы химии, биохимии, технологии / Д. Корбридж. – Москва : Мир, 1988. – 680 с.



103 Продан, Е. А. Триполифосфаты и их применение / Е. А. Продан, Л. И. Продан, Н. Ф. Ермоленко. – Минск : Наука и техника, 1989. – 536 с.

104 Гайдамака, А. В. Роликоподшипники букс вагонов и локомотивов: моделирование и усовершенствование : монография / А. В. Гайдамака. – Харьков : НТУ «ХПИ», 2011. – 312 с.

105 Application of Methods Physical and Mathematical Modeling for a Research of Nonlinear Mechanical Systems on the Example of the Rolling Stock / V. Shapovalov, P. Kharlamov, A. Oziabkin, S. Gorin, V. Zinovev, R. Kornienko, A. Mihajluk // XV International Scientific-Technical Conference «Dynamic of Technical Systems» (DTS-2019). – New York, 2019. – Vol. 2188. – P. 020017-1. 020017-10. – DOI 10.1063/1.5138391.

106 Моделирование мобильных фрикционных систем : учебник / В. В. Шаповалов, П. Н. Щербак, А. Л. Озябкин, П. В. Харламов. – Москва : ФГБУ ДПО «Учебно-методический центр по образованию на железнодорожном транспорте», 2020. – 1147 с. – ISBN 978-5-907206-38-0.

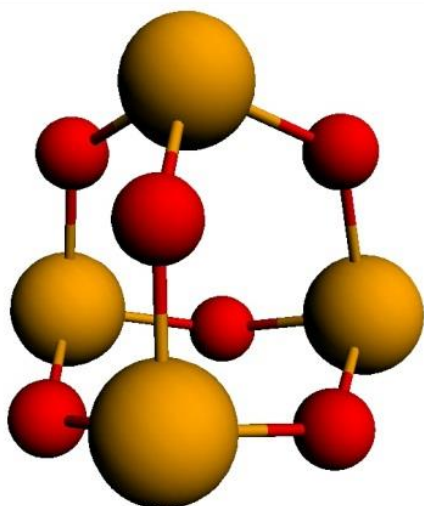
107 Патент № 2343450 Российская Федерация, С2 МПК G01N 3/56 (2006.01). Способ испытаний узлов трения : № 2006121024/28 : заявл. 13.06.2006 : опубл. 10.01.2009 / Шаповалов В. В., Челохьян А. В., Лубягов А. М., Воробьёв В. Б., Щербак П. Н., Озябкин А. Л., Могилевский В. А., Окулова Е. С., Шуб М. Б., Бутов Э. С., Кикичев Ш. В., Зайкин Д. С., Родин А. Е., Коновалов Д. С., Александров А. А., Харламов П. В., Воронин В. Н., Шапошников И. А. ; заявитель Шаповалов В. В. – 33 с.

## ПРИЛОЖЕНИЕ А

### Межъядерные расстояния (Å) и углы между связями (°) в молекулах неорганических соединений

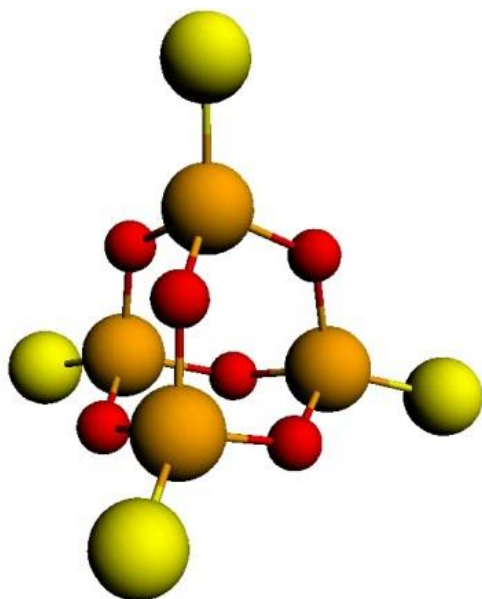
Расчетные значения межъядерных расстояний и углов получены в программе ADF-2008. Для расчетов использовался базис TZ2P с замороженными основными состояниями (опция Small). Экспериментальные значения приведены по данным «Справочника химика» под редакцией. Б. П. Никольского.<sup>1</sup> Из данных таблиц видно, что различие экспериментальных и рассчитанных в программе ADF значений геометрических параметров молекул находится в пределах допустимой ошибки эксперимента.

#### Молекула P<sub>4</sub>O<sub>6</sub>

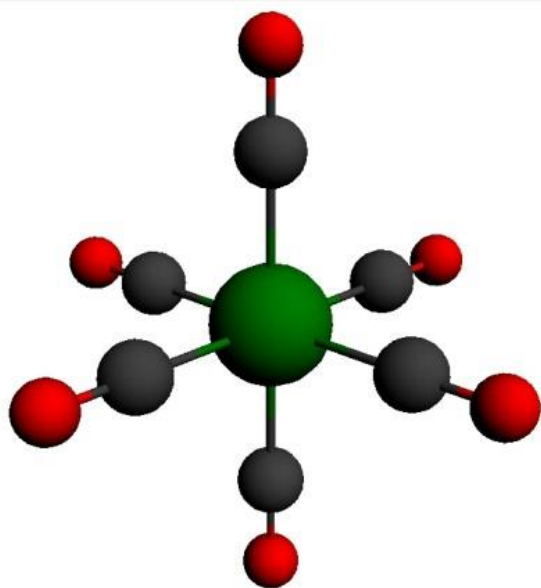


Геометрический параметр	Расчетное значение	Экспериментальное значение
P–O	1,654	1,65±0,02
∠POP	126,8	127,5±1
∠OPO	99,6	99±1

<sup>1</sup> Справочник химика. Т. 1 / под ред. Б. П. Никольского. – М.: Химия, 1966. – 1027 с.

Молекула  $P_4O_6S_4$ 

Геометрический параметр	Расчетное значение	Экспериментальное значение
P–O	1,617	1,61±0,02
P–S	1,852	1,85±0,02
∠POP	124,9	128,5±1,5
∠OPO	100,8	101,5±1
∠OPS	117,2	116,5±1

Молекула  $W(CO)_6$ 

Геометрический параметр	Расчетное значение	Экспериментальное значение
W–O	3,219	3,19±0,05
W–C	2,055	2,06±0,04
C–O	1,164	1,13±0,05

## ПРИЛОЖЕНИЕ Б

### Программный комплекс ADF для квантово-химических расчетов в рамках теории функционала плотности

#### 1 Программы для моделирования молекул, кластеров, периодических структур

Большой прогресс в разработке и использовании квантово-химических методов, развитие вычислительной техники и программного обеспечения способствовали широкому внедрению методов компьютерного моделирования различных молекулярных систем.

Благодаря современным методам молекулярного моделирования появилась возможность создавать как объекты, имеющие принципиально новые качества и позволяющие осуществлять их интеграцию в полноценно функционирующие системы, так и материалы, содержащие наноразмерные частицы и обладающие новыми свойствами и эксплуатационными характеристиками. Кроме того, методы компьютерного моделирования молекулярных систем позволяют прогнозировать свойства новых материалов, а также могут быть использованы для того, чтобы понять и охарактеризовать системы, полученные в результате экспериментов, т. к. между механическими, электрическими, структурными и химическими свойствами материала в наноразмерной области существует сильная взаимосвязь.

Повышение интереса к моделированию структуры и электронных свойств различных химических соединений главным образом определяется успехами развития теоретических представлений о строении веществ и быстрыми темпами развития компьютерных технологий. Разработанные многими научно-исследовательскими коллективами методы квантовой химии в сочетании с новыми вычислительными алгоритмами позволяют в настоящее время изучать свойства, электронное и пространственное строение молекулярных систем с точностью, сравнимой с данными экспериментальных методов, и рассчитывать

характеристические свойства молекул, труднодоступные для экспериментального изучения.

По мере развития и распространения компьютерной техники, а также численных методов квантовой химии за последние десятилетия было разработано большое количество программ для моделирования молекул, кластеров, периодических структур.

Все программные комплексы для квантово-химических расчетов характеризуются собственным набором особенностей и эксплуатационных возможностей. Отличия между ними заключаются в используемых математических методах реализации основных алгоритмов, ориентированности на ту или иную вычислительную платформу (вид операционной системы, тип компьютера, возможность проведения параллельных вычислений и т. д.), средствах интерпретации результатов вычисления, графических интерфейсах. В то же время все квантово-химические программы используют одинаковые подходы для поиска волновой функции молекулы.

На сегодняшний день существует ряд компьютерных комплексов и программ, применяемых для квантово-химических вычислений. Ниже приводится краткий обзор наиболее популярных пакетов квантово-химических программ.

## 2 Теория функционала плотности (DFT)

Главное понятие квантовой химии – волновая функция, которая является решением уравнения Шредингера. Если волновая функция системы известна, мы можем определить, в принципе, все характеристики системы. Однако определение самой волновой функции для многоатомных систем с приемлемой точностью представляет чрезвычайно трудную задачу. Во многих упрощенных подходах вместо волновой функции используют понятие электронной плотности  $n(r)$ . Эта величина может быть найдена путем минимизации функционала полной энергии

$$E[n] = T[n] + V[n] + U[n],$$

где  $T[n]$  – описывает кинетическую энергию частиц;

$V[n]$  – описывает взаимодействие электронов с ядрами;

$U[n]$  – описывает взаимодействие между электронами.

В методе DFT, основанном на работе Кона и Шэма (1965),<sup>2</sup> предполагается, что электроны перемещаются независимо друг от друга, и их потенциальная энергия равна

$$V_{KS}(x) = V_{ext}(r) + V_C(r) + V_{xc}(x),$$

где  $x$  – общая пространственно-спиновая координата одного электрона, в том числе пространственная координата  $r$  и спиновая координата  $\sigma$ ;

$V_{ext}$  – энергия поля, создаваемого внешними источниками;

$V_C(r)$  – энергия кулоновских взаимодействий в системе;

$V_{xc}$  – так называемая обменно-корреляционная энергия.

Для расчета двух последних слагаемых в наиболее часто применяют два подхода:

- 1) LDA (приближение локальной плотности);
- 2) GGA (обобщенное приближение градиента плотности).

В рамках LDA энергия электрона зависит только от плотности в данной точке поля, и в рамках GGA также учитывается градиент плотности.

Этот подход был успешен при вычислениях молекул и твердых частиц в том случае, когда превалирует химическое взаимодействие между атомами (электронные оболочки взаимодействующих атомов перекрываются). Если превалирует физическое взаимодействие (электронные оболочки не перекрываются), то этот подход является менее точным. В этом случае необходимо рассмотреть силы Ван-дер-Ваальса, имеющие дисперсионное происхождение. Аналогичная ситуация возникает и при изучении соединений со слоистой структурой.

---

<sup>2</sup> См.: Kohn W., Sham L. J.. Phys. Rev. A, 140:1133(1965).

### 3 Программный комплекс ADF

Программный комплекс ADF (Amsterdam Density Functional) разработан в начале 1970-х годов, он предназначен для квантово-химических исследований в рамках теории DFT.

Программный комплекс позволяет использовать много разновидностей обменного потенциала. Также в базе данных программного комплекса ADF имеется несколько базисных наборов: от SZ (Single Z – минимальный одиночный) до более качественного – QZ4P (Quad Z Polarization Functions, all-electron – четырежды поляризованный четвертной). Выбор базисного набора определяет точность аппроксимации молекулярной орбитали.

Для экономии времени расчетов в ADF можно использовать приближение замороженного остова. При использовании замороженного остова в вычислении не учитываются изменения в глубоко-остовных орбиталях при образовании химической связи. В результате вычисления можно получить полную плотность заряда и потенциал в основной и валентной областях.

Программа позволяет осуществить геометрическую оптимизацию исследуемых структур, т. е. минимизацию полной энергии системы. Она выполняется с помощью итерационной процедуры Ньютона, основанной на локальной квадратичной аппроксимации энергетической поверхности и начальном приближении гессиана, основанном на приближении силового поля. По умолчанию (для нормальной геометрической оптимизации) используется метод BFGS (метод Бройдена – Флэтчера – Голдфарба – Шанно).

**ПРИЛОЖЕНИЕ В**

СОГЛАСОВАНО:  
 Проректор по научной работе  
 ФГБОУ ВО РГУПС,  
 д.т.н., профессор



  
 \_\_\_\_\_ А.Н. Гуда  
 « 04 » \_\_\_\_\_ 2021 г.

УТВЕРЖДАЮ:  
 Первый заместитель начальника  
 службы вагонного хозяйства  
 Северо-Кавказской дирекции  
 инфраструктуры – СП ЦДИ –  
 филиала ОАО «РЖД»



  
 \_\_\_\_\_ А.А. Шведов  
 « \_\_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2021 г.

**ТЕХНИЧЕСКИЙ АКТ ИСПЫТАНИЙ**

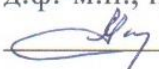
Настоящий акт составлен по результатам эксплуатационных испытаний смазочных материалов для буксовых узлов и элементов тормозного оборудования вагонов, модифицированных неорганической фосфорсодержащей присадкой, разработанной Д.Н. Шишияну.

Состав смазочных материалов: 1) смазочный материал ЛЗ-ЦНИИ + фосфоровольфрамат калия (3%); 2) ЦИАТИМ 201 + фосфоровольфрамат калия (3%).

По итогам всесезонных эксплуатационных испытаний установлено следующее: смазочные материалы предупреждают заедание бортов колес и трущихся поверхностей торцов роликов, работоспособны всесезонно и обеспечивают длительный пробег (до 450 тысяч километров) без смены в узле трения.


Результаты испытаний показали, что модифицированные присадками фосфоровольфрамата калия смазочные материалы оказывают противозадирное действие и увеличивают время работы буксового узла и элементов тормозного оборудования, что повышает эксплуатационные характеристики вагона.

Профессор кафедры «Химия»  
 ФГБОУ ВО РГУПС  
 д.ф.-м.н., профессор



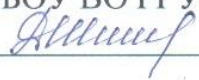
\_\_\_\_\_ Ю.Ф. Мигаль

Заведующий кафедрой «Химия»  
 ФГБОУ ВО РГУПС  
 к.т.н., доцент



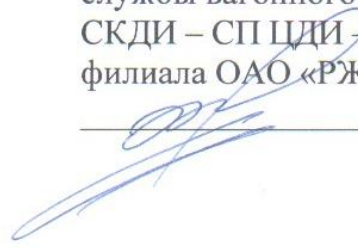
\_\_\_\_\_ С.А. Воляник

Заведующий лабораторией  
 кафедры «Химия»  
 ФГБОУ ВО РГУПС



\_\_\_\_\_ Д.Н. Шишияну

Начальник отдела безопасности и  
 сохранности вагонного парка  
 службы вагонного хозяйства  
 СКДИ – СП ЦДИ –  
 филиала ОАО «РЖД»



\_\_\_\_\_ Р.С. Володин