

УДК 621.89.017

СОЗДАНИЕ ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЕЗОПАСНЫХ СМАЗОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ С МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ ПРИСАДКАМИ

Колесников В. И., Мигаль Ю. Ф., Солодовникова Д. Н., Савенкова М. А.,
Мясникова Н. А.DEVELOPMENT OF ECOLOGICALLY SAFE LUBRICANTS WITH
MULTIFUNCTIONAL ADDITIVESKolesnikov V. I.^{*}, Migal Yu. F.^{**}, Solodovnikova D. N.^{*}, Savenkova M. A.^{*}, Myasnikova N. A.^{*}^{*} Rostov State Transport University, Rostov-on-Don, 344038, Russia^{**} Southern scientific center of RSA, Rostov-on-Don, 344006, Russia
e-mail: daria_solodovnikova@mail.ru

Abstract. Organic additives for lubricants can intensify processes of decomposition and oxidation of the molecules of the lubricants during friction. These reactions often lead to formation of ecologically dangerous compounds and degradation of performance characteristics of a lubricant. The solution of ecological problems in the field of lubrication can be use of compatible with the base of lubricants inorganic compounds as additives. The data about application of lithium and sodium phosphotungstates as multifunctional additives for Puma and Buksol railway grease are cited. Restructuring of lithium and sodium phosphotungstate cyclic molecules to linear ones during friction are determined, these linear forms are more easily incorporated into the structure of surface oxide layer. Tribological tests have shown increasing antiwear properties, critical and seizure load for lubricant with phosphotungstate additives. Surface study of tribo-coupling by FTIR spectroscopy has shown that in the presence of phosphotungstate lubricating film is preserved longer than in case origin lubricant. Presumably, it is caused by formation of secondary polymeric structures strongly fixed on sliding surface, which can include fragments of phosphotungstate network and molecules of lubricant. The ecological safety and biodegradation of the offered additives is proved.

Keywords: multifunctional additives, phosphotungstates, a structure of compounds, the mechanism of lubrication, tribological properties, ecological safety

Введение

Широко используемыми смазочными материалами (СМ) являются масла на нефтяной основе, состоящие из смеси углеводородов различного строения (базовое масло) и вводимых для улучшения физико-химических, объемно-механических и триботехнических свойств компонентов (присадок), из которых наиболее распространенные — антифрикционные, противоизносные и противозадирные присадки. В большин-

стве случаев эти присадки представляют собой содержащие одну или несколько активных групп органические маслорастворимые соединения, которые способны в процессе эксплуатации формировать на поверхностях трения защитные слои, снижающие трение и износ. При использовании подобных присадок в процессе эксплуатации могут образовываться небезопасные в экологическом отношении соединения органической природы. Реагенты и побочные продукты, участвующие

Колесников Владимир Иванович, д-р техн. наук, академик РАН, профессор, президент, заведующий кафедрой «Теоретическая механика» Ростовского государственного университета путей сообщения; e-mail: kvi@rgups.ru.

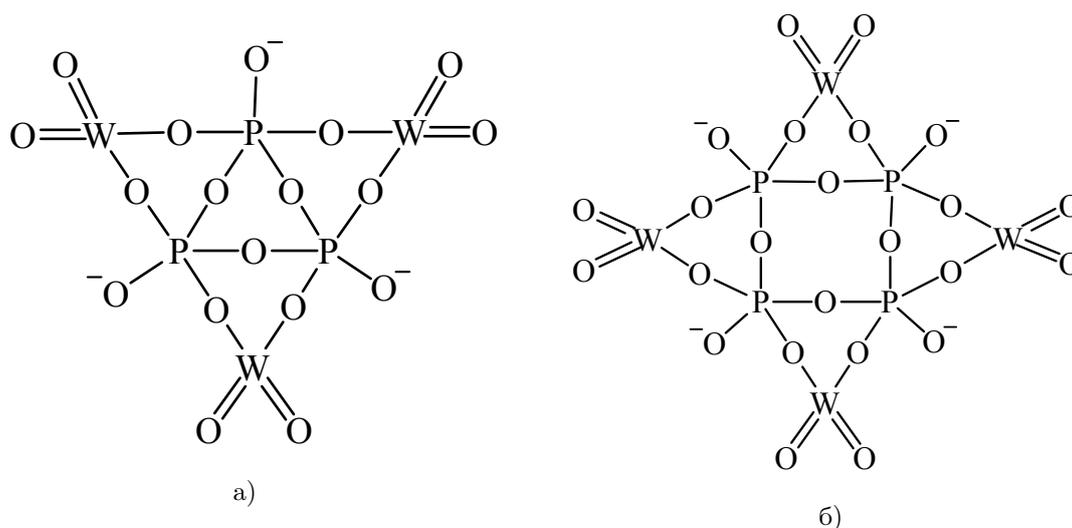
Мигаль Юрий Федорович, д-р физ.-мат. наук, профессор, заведующий отделом транспорта, энергетики и композиционных технологий Южного научного центра РАН; e-mail: ymigal@mail.ru.

Солодовникова Дарья Николаевна, заведующая лабораторией кафедры «Химия» Ростовского государственного университета путей сообщения; e-mail: daria_solodovnikova@mail.ru.

Савенкова Мария Андреевна, канд. хим. наук, доцент кафедры «Химия» Ростовского государственного университета путей сообщения; e-mail: him@rgups.ru.

Мясникова Нина Алексеевна, канд. физ.-мат. наук, доцент кафедры «Теоретическая механика» Ростовского государственного университета путей сообщения; e-mail: myasnikova@rgups.ru.

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда (14-29-00116).

Рис. 1. Структура анионов соединений LiPWO_6 (а) и NaPWO_6 (б)

щие в этапах получения таких присадок, также не являются экологичными.

Решением экологических проблем в области СМ может быть использование в качестве присадок соединений неорганической природы, совместимых с базовыми маслами смазок и перспективных в качестве антифрикционных, противоизносных и противозадирных присадок. В качестве таких присадок были выбраны полимерные фосфаты метафосфатного состава общей формулой $[\text{MePO}_3]_n$, способные встраивать в свою структуру тетраэдрические фрагменты WO_4 . Вариации состава позволяют целенаправленно управлять свойствами полимерных фосфатов, которые можно использовать в качестве присадок к СМ [1–3].

1. Методы и подходы

Для создания полимерных присадок неорганической природы на основе максимально окисленного фосфора был использован универсальный материаловедческий подход — исследование фазовых диаграмм состояния двойных систем из полифосфатов некоторых металлов и оксида вольфрама (VI). Метод физико-химического анализа при исследовании диаграмм состояния дает возможность определить состояние, свойства твердой и жидкой фаз, характер взаимодействия компонентов. Эти сведения необходимы для целенаправленного создания многофункциональных присадок и практически важных составов, помогая избегать ненуж-

ных затрат времени и материалов, связанных с эмпирическим поиском.

Неорганические присадки к пластичным СМ стехиометрического состава MePWO_6 , являющиеся полимерными фосфоровольфраматами щелочных металлов, были получены при исследовании фазовых диаграмм систем $\text{MePO}_3\text{--WO}_3$ методами физико-химического анализа (термогравиметрическим, рентгенографическим, ИК-спектроскопическим) [4]. По результатам исследований были построены диаграммы состояния систем $\text{LiPO}_3\text{--WO}_3$ и $\text{NaPO}_3\text{--WO}_3$, характеризующиеся образованием соединений состава 1:1. Термогравиметрически установлено, что соединения LiPWO_6 и NaPWO_6 термостойки, устойчивы к действию влаги, инертны к восстановителям, окислителям, другим агрессивным веществам из окружающей среды.

Методами ИК-спектроскопии и хроматографии на бумаге определен тип аниона выделенных соединений: строение аниона LiPWO_6 аналогично триметафосфатному аниону $(\text{P}_3\text{O}_9)^{3-}$, а NaPWO_6 по строению аниона относится к тетраметафосфатам $(\text{P}_4\text{O}_{12})^{4-}$ (рис. 1).

Таким образом, взаимодействие триоксида вольфрама с полифосфатами лития и натрия сопровождается деполимеризацией фосфатной сетки MPO_3 из-за внедрения в нее WO_3 в виде тетраэдров WO_4 , изоморфно замещающих PO_4 . В ИК-спектрах соединений наблюдается понижение интенсивности поглощения квазихарактеристиче-

Таблица 1. Результаты триботехнических испытаний свойств СК с присадкой фосфоровольфрамата лития

Присадка	Содержание присадки в СК, масс. %	Диаметр пятна износа, мм			
		Буксол	Пума		
			МР	МГ	МЛ
Без присадки	–	0,51	0,69	0,68	0,64
LiPWO ₆	1	0,41	0,51	0,49	0,48
	2	0,42	0,52	0,50	0,50
	5	–	0,58	0,53	0,51

ских фосфатных групп ν_{as} , ν_s PO₂ и заметно усиление поглощения в области, образованной перекрывающимися полосами поглощения, отвечающими колебаниям структурных элементов вольфраматных и фосфатных цепей (1070–550 см⁻¹).

Электронно-микроскопическое исследование подтверждает индивидуальность новых фаз, выделенных в изученных системах. Исследования кристаллов LiPWO₆ и NaPWO₆ показывают, что новые фазы слабопрозрачны для электронного пучка, образуют агрегативные сростки, которые по краям просвечивают, следовательно, их толщина не превышает нескольких десятых микрона. Соединения LiPWO₆ и NaPWO₆ предположительно принадлежат к низшим типам сингоний (моноклинной и ромбической).

ИК-спектры циклических форм характеризуются интенсивными полосами поглощения валентных колебаний при 1260–1275 см⁻¹ (ν_{as} PO₂), 1130–1140 см⁻¹ (ν_s POP), 990–1010 см⁻¹ (ν_{as} POP), 1040–1020 см⁻¹ (ν_{as} OWO) и деформационных колебаний 620–710 см⁻¹ (δ OWO), 560–610 см⁻¹ (δ P–O–W). Образующиеся линейные формы анионов фосфоровольфрамов имеют отличительные характеристические полосы поглощения в ИК-спектрах в областях 670–780, 860–1030, 1085–1160 и 1255–1290 см⁻¹.

Триботехнические и физико-химические свойства смазочных композиций Пума-МР и Буксол с присадками фосфоровольфрамов 1–2 масс. % LiPWO₆ и 1–3 масс. % NaPWO₆ проводились на двух машинах трения:

– на четырехшариковой машине трения ЧМТ-1 по стандартной методике;

– на торцевой машине трения при нагрузке 1,2 ГПа с введением в зону контакта СМ. Рабочие плоские диски были выполнены из стали Ст 65Г. Такая конструкция машины позволяет контролировать состояние поверх-

ностей трибосопряжения, т.е. наличие, кинетику формирования и стабильность смазочной пленки во времени без нарушения металла основы. Исследование поверхности диска проводили в начальный промежуток времени, через 1 ч испытаний, затем каждые 3 ч. Наличие и стабильность смазочной пленки контролировали с помощью ИК Фурье спектрофотометра Nicolet 380 с приставкой НПВО по интенсивности поглощения линий ИК-спектра поверхности трибосопряжения.

2. Результаты исследований и выводы

Результаты испытаний (табл. 1, 2) показали уменьшение износа, улучшение физико-химических и триботехнических свойств СК при введении в них LiPWO₆ по сравнению с контрольными показателями. Наиболее эффективно введение присадки в количестве 1 масс. %. Отработанные СК с введенной присадкой остаются влагостойкими, не обводняются и не разжижаются, не уплотняются и не твердеют, сохраняя коррозионную стойкость на металлических поверхностях.

Результаты испытаний (табл. 3) показывают, что при введении присадки фосфоровольфрамата натрия в СМ Пума-МР происходит улучшение противоизносных свойств, несущей и предельной нагрузочной способности смазочного слоя. Уменьшение 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.

В ИК-спектре исходного СМ Буксол, основу которого составляет смесь углеводородов различного строения, наблюдаются полосы в областях 1365–1395, 1435–1480, 2845–2885, 2915–2975 см⁻¹, соответствующих колебаниям связей С–Н. Линии спектра малой интенсивности в области 1550–1650 см⁻¹, скорее всего, соответствуют колебаниям свя-

Таблица 2. Некоторые физико-химические свойства СК Буксол + 1 масс. % LiPWO₆

Показатель	Буксол (нормативные)	Буксол + 1 масс.% 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	

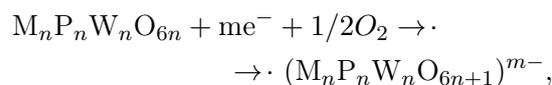
Таблица 3. Результаты испытаний СМ Пума-МР с присадкой фосфоровольфрамата натрия на ЧМТ-1

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

зей С–О карбоксилат-аниона мыльного загустителя. ИК-спектр поверхности металлического образца после смазывания СК Буксол с присадкой NaPWO₆ после 42 ч фиксирует группы характеристических полос валентных колебаний ν_{as} OWO, ν_s OWO, ν_{as} POP в областях 670–780, 918–930, 950–1010, 1085–1160 см⁻¹, свойственных линейным формам анионов гетерополифосфатов. В процессе трения преобладающей формой аниона MPWO₆ является линейная, образующаяся из циклической: гетерофосфатные циклы, находящиеся на поверхности металла, раскрываются и преобразуются в цепочки (рис. 2).

Такая линейная полимерная цепочка легче внедряется в кристаллическую структуру поверхностных оксидных слоев, находящихся на металлических поверхностях трибосопряжения с образованием вторичных структур. Квантово-химический анализ позволил описать структуры этих соединений и механизм их действия в процессе трения [5]. С помощью пакета программ ADF, основанных на приближении DTF, установлено, что в процессе трения изменяется структура мо-

лекул. Изменение вызвано двумя причинами: появлением у молекулы отрицательного электрического заряда за счет переноса электронов с поверхности железа и присутствием кислорода в окружающей среде. Для фосфоровольфрамов происходит следующая реакция:



где $n = 3$, если $M = Li$, $n = 4$, если $M = Na$; m – число электронов, захваченных молекулой.

По мнению авторов, линейные цепочки фосфоровольфрамов прикрепляются к активным микрошероховатостям металлической поверхности фосфорным концом: контакт с поверхностью металла осуществляется через атомы кислорода фосфатного фрагмента, что упрочняет химическую связь фосфоровольфрамов с поверхностью трибосопряжения.

Близость физико-химических свойств фосфоровольфрамов лития и натрия и однотипность смазочного действия этих со-

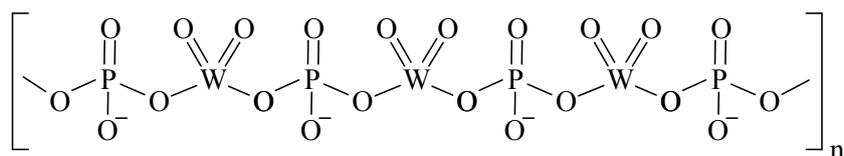


Рис. 2. Линейная форма аниона фосфоровольфраматов

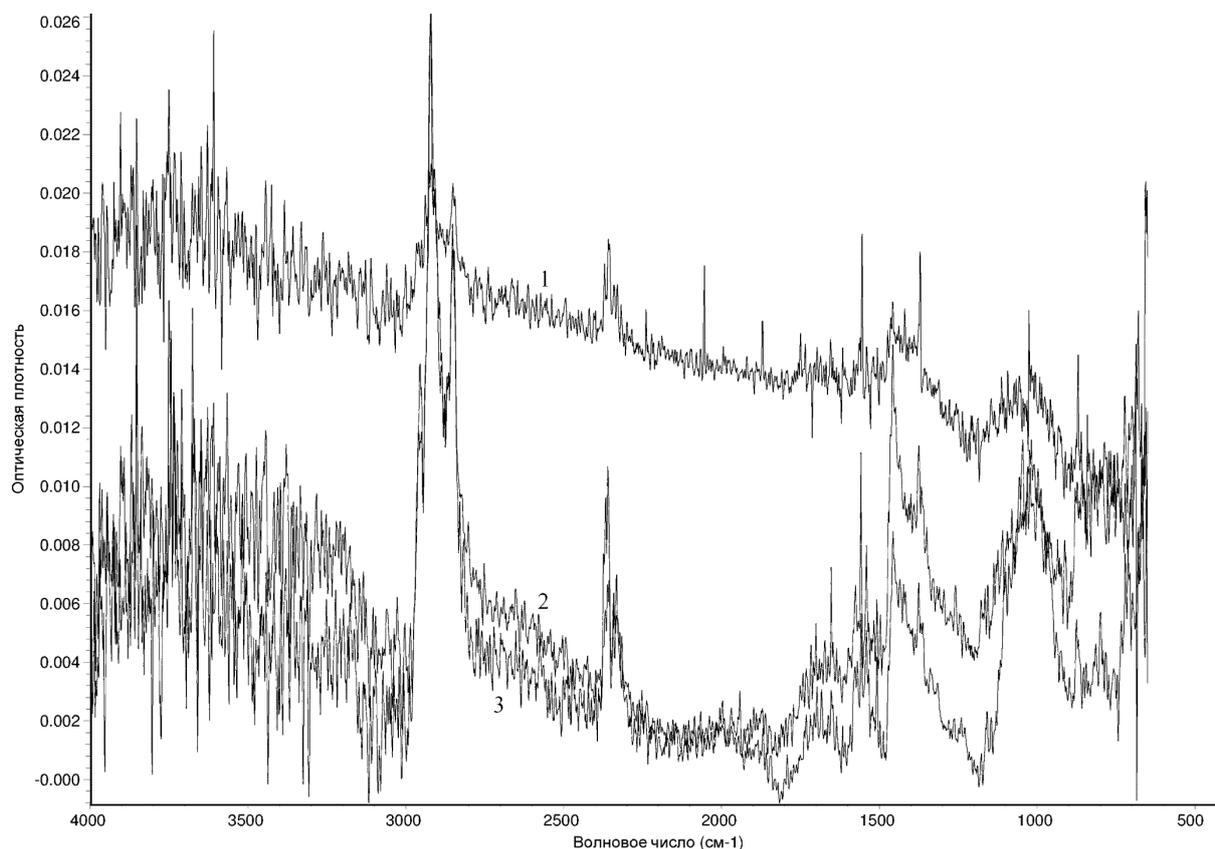


Рис. 3. ИК-спектры металлической поверхности, после испытания в течение 24 ч со СМ: 1 – Буксол; 2 – Буксол + 1 масс. % присадки NaPWO_6 ; 3 – Буксол + 2 масс. % присадки NaPWO_6

единений в качестве присадок дает возможность разрабатывать комплексные присадки, что обосновано синергизмом смазочного действия фосфоровольфраматов.

На ИК-спектрах, снятых после работы трибосопряжения в течение 24 ч (рис. 3), помимо этих полос появляются линии в областях 1060–1150, 1695–1740 и 3500–3670 см^{-1} , соответствующие колебаниям связей С–О–С, С=О и О–Н в продуктах деструкции базового масла. В случае чистого СМ Буксол после 24 ч работы трибосопряжения смазочная пленка практически не обнаруживается, в то время как в спектрах поверхности трения после работы с СМ с присадкой на-

блюдаются указанные выше полосы значительной интенсивности. Более того, при работе с присадкой смазочная пленка на поверхностях трения регистрируется даже после 42 ч работы трибосопряжения без добавления СМ. Таким образом, присадка фосфоровольфрамата значительно продлевает ресурс службы СМ. Отчетливо фиксирующаяся стабильная смазочная пленка, которая удерживается на поверхностях трения в течение более 42 ч при введении в ту же СК NaPWO_6 в количестве 1 масс. %, свидетельствует о протекании химических реакций в зоне трения и образовании слоя модифицированных структур.

Можно предположить, что более длительное сохранение смазочной пленки в присутствии фосфоровольфрамата натрия по сравнению с исходным СМ обусловлено формированием этим соединением на поверхностях трения вторичных полимерных структур, которые могут включать фрагменты фосфоровольфраматного скелета и молекул смазочного материала и прочно удерживаются на поверхности. Аналогичное действие будут оказывать и другие фосфоровольфраматы $MePWO_6$, где М — щелочной металл, вследствие родственной структуры соединений. Улучшение трибологических характеристик и длительное сохранение смазочной пленки на поверхностях трения при введении в СМ фосфоровольфрамов свидетельствует о формировании граничных слоев за счет образования прочных химических связей между структурными фрагментами присадки и металлической поверхностью.

Подавляющее большинство неорганических фосфатов, содержащих пентавалентный фосфор, в том числе и полифосфаты — одни из наиболее безопасных соединений, известных человеку [6], относящихся к IV классу токсичности. Кислородные соединения вольфрама(VI), в том числе и фосфоровольфраматы, по санитарно-гигиеническим нормам относятся к IV классу опасности (токсичности) аналогично хлориду натрия — поваренной соли, т.е. являются малоопасными соединениями. Вольфрам — микроэлемент, наряду с молибденом участвующий в тканевом дыхании в качестве специального металлокомпонента, не кумулируется, утилизируется в окружающей среде злаковыми и бобовыми растениями [7].

Конденсированные фосфаты метафосфатного состава, содержащие макроэргические связи, выполняют роль резервной и транспортной формы энергии, способны участвовать в разнообразных специфических биохимических процессах, в том числе и биодegradации, поэтому микробные сообщества бактерий способны включать такие соединения в пищевые цепи почвенной и водной экосистем в виде фрактальных кластеров, которые являются, в свою очередь, пищей для микроорганизмов, стоящих выше в ряду пищевой цепи [8].

Анионы конденсированных фосфатов являются носителями отрицательного заряда (полиэлектролиты). В водной среде экологи-

ческих систем с участием конденсированных фосфатов образуются фрактальные кластеры, включающие углеводороды, органические кислоты, ПАВ смазочных материалов и обладающие отрицательным электрическим зарядом. В электрическое поле таких структур могут попадать живые клетки аэробных бактерий и удерживаться на них за счет двойного электрического слоя поверхности клеток. Электрокинетический потенциал клеток в водной среде ($pH = 7,5-9$) составляет $\xi = -20 \dots -30$ мВ. Поэтому электрокинетические характеристики бактериальных клеток способствуют встраиванию их в фрактальные кластеры с электрокинетическим потенциалом $\xi = -40 \dots -60$ мВ за счет диполей воды и катионов Li^+ и Na^+ [9]. Такие образования становятся субстратами водной и почвенной экосистем и, как было указано выше, являются нетоксичными для окружающей среды.

Литература

1. Колесников В. И., Мигаль Ю. Ф., Савенкова М. А., Солодовникова Д. Н. Фосфоровольфрамат лития — эффективная присадка к пластичным смазкам для тяжело нагруженных трибосопрежений // Трибология и надежность: сб. науч. трудов XI Междунар. конф. СПб.: Петербургский государственный университет путей сообщения, 2011. С. 148–150.
2. Колесников В. И., Савенкова М. А., Мигаль Ю. Ф., Солодовникова Д. Н. Фосфоровольфраматы одновалентных металлов — антифрикционные присадки для смазочных материалов // Поликомтриб-2011: Тезисы докладов междунар. науч.-техн. конф. Гомель: ИММС НАНБ, 2011. С. 116.
3. Мигаль Ю. Ф., Савенкова М. А., Солодовникова Д. Н. Неорганические полимерные присадки к пластичным смазочным материалам // Конф. «Механика и трибология транспортных систем»: сборник докладов. Ростов н/Д: ФГБОУ ВПО РГУПС, 2011. С. 304–305.
4. Колесников В. И., Савенкова М. А., Солодовникова Д. Н., Авилон В. В., Мигаль Ю. Ф. Модифицированные присадками полифосфатов смазочные композиции «Пума» и «Буксол» // Трение и смазка в машинах и механизмах. 2013. № 2. С. 3–7.
5. Колесников В. И., Мигаль Ю. Ф., Савенкова М. А., Солодовникова Д. Н. Взаимодействие молекул фосфорсодержащих неорганических присадок с поверхностью железа: квантово-химический анализ // Вестник РГУПС. 2013. № 3. С. 153–160.
6. Corbridge D. E. C. The Structural Chemistry of Phosphorus. Amsterdam, Elsevier, 1984, 394 p.

7. Вредные химические вещества. Неорганические соединения элементов V–VIII гр. / Под ред. Филова В.А. Л.: Химия, 1989. 592 с.
 8. Корбридж Д. Фосфор. Основы химии, биохимии, технологии. М.: Мир, 1988. 680 с.
 9. Продан Е. А., Продан Л. И., Ермоленко Н. Ф. Триполифосфаты и их применение. Минск: Наука и техника, 1989. 536 с.
 4. Kolesnikov V. I., Savenkova M. A., Solodovnikova D. N., Avilov V. V., Migal Yu. F. Modifitsirovannyye prisadkami polifosfatov smazochnye kompozitsii Puma i Buksol [Lubricating composition modified by polyphosphate additives]. *Trenie i smazka v mashinakh i mekhanizmaxh* [Friction and lubrication in machines and mechanisms], 2013, no. 2, pp. 3–7. (In Russian)
 5. Kolesnikov V. I., Migal Yu. F., Savenkova M. A., Solodovnikova D. N. Vzaimodeistvie molekul fosforsoderzhashchikh neorganicheskikh prisadok s poverkhnost'yu zheleza: kvantovo-khimicheskii analiz [Interaction of molecules phosphorus-containing inorganic additives with an iron surface: quantum-chemical analysis]. *Vestnik RGUPS* [Vestnik of RSTU], 2013, no. 3, pp. 153–160. (In Russian)
 6. Corbridge D.E.C. *The Structural Chemistry of Phosphorus*. Amsterdam, Elsevier, 1984, 394 p.
 7. Filov V.A. (Ed.) *Vrednye khimicheskie veshchestva. Neorganicheskie soedineniya elementov V–VIII gr.* [Harmful chemicals. Inorganic compounds of elements of the V–VIII groups]. Leningrad, Khimiya Publ., 1989, 592 p. (In Russian)
 8. Korbridzh D. *Fosfor. Osnovy khimii, biokhimii, tekhnologii* [Phosphorus. Fundamentals of chemistry, biochemistry and technology]. Moscow, Mir Publ., 1988, 680 p. (In Russian)
 9. Prodan E. A., Prodan L. I., Ermolenko N. F. *Tripolifosfaty I ikh primenenie* [Triphosphates and its applications]. Minsk, Nauka I tekhnika Publ., 1989, 536 p. (In Russian)
- References**
1. Kolesnikov V. I., Migal Yu. F., Savenkova M. A., Solodovnikova D. N. Fosforovol'framat litiya – effektivnaya prisadka k plastichnym smazkam dlya tyazhelonagruzhennykh tribosopryazhenii [Lithium phosphotungstate – effective additive for greases using in heavily loaded tribocouples]. *Tribologia i nadezhnost': sb. nauch. trudov XI Mezhdunar. konf.* [Tribology and reliability: proc. of the XI international conf.], St. Petersburg, Petersburg state transport university, 2011, pp. 148–150. (In Russian)
 2. Kolesnikov V. I., Savenkova M. A., Migal Yu. F., Solodovnikova D. N. Fosforovol'framaty odnovalentnykh metallov – antifriktsionnye prisadki dlya smazochnykh materialov [Monovalent metals phosphotungstates – antifriction additives for lubricants]. *Polikomtrib-2011: Tezisy dokladov mezhdunar. nauch.-tehn. konf.* [Polycomtrib-2011: abstracts of the international scientific and technical conf.], Gomel, IMMS NANB, 2011, p. 116. (In Russian)
 3. Migal Yu. F., Savenkova M. A., Solodovnikova D. N. Neorganicheskiye polimernye prisadki k plastichnym smazochnym materialam [Inorganic polymeric additives for greases]. *Konf. "Mekhanika i tribologia transportnykh sistem": sbornik dokladov* [Mechanics and tribology of

Статья поступила 12 сентября 2014 г.

© Колесников В. И., Мигаль Ю. Ф., Солодовникова Д. Н., Савенкова М. А., Мясникова Н. А., 2014