УДК 621.89.017
DOI: 10.23885/2500-0640-2018-14-2-9-13

АДСОРБЦИЯ ФОСФОРОВОЛЬФРАМАТОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ НА ПОВЕРХНОСТИ ЖЕЛЕЗА (1 0 0), ПОКРЫТОЙ МОНОАТОМНЫМИ СЛОЯМИ КИСЛОРОДА И СЕРЫ

© 2018 г. Ю.Ф. Мигаль¹, академик В.И. Колесников²

Аннотация. С помощью модели двупериодической пластины исследовано взаимодействие молекул фосфоровольфраматов щелочных металлов с поверхностью железа при наличии на ней оксидной и сульфидной пленок. В рамках модели эти пленки имитируются моноатомными слоями кислорода и серы. При этом на поверхности железа атомы этих элементов располагаются следующим образом: атомы кислорода внедряются в верхний слой атомов железа, а атомы серы адсорбируются в тор-позиции над атомами железа. Выше располагаются фосфоровольфраматы. В модели они имитируются концевыми фрагментами этих соединений. Влияние остальных частей учитывается посредством введения атомов водорода, назначение которых – замыкать разорванные при моделировании связи. На основе расчетов проведен анализ результатов испытаний износостойкости стальных образцов в присутствии смазочного материала ЛЗ-ЦНИИ (ГОСТ 19791-74) и присадок фосфоровольфрамата лития $\text{Li}_3\text{P}_3\text{W}_3\text{O}_{18}$ и ТЭФ-3. В состав ТЭФ-3 входит серосодержащее соединение ZDDP. Наилучшим вариантом смазки оказалась смесь 1 % ТЭФ-3 + 3 % $\text{Li}_3\text{P}_3\text{W}_3\text{O}_{18}$. Присутствие в исследуемой системе атомов серы облегчает отрыв атомной цепочки фосфоровольфраматов от поверхности. Благодаря этому механическая энергия, выделяемая в системе в процессе трения, более активно поглощается в слое молекул присадок. Соответственно, защищаемый металл подвергается меньшей нагрузке, что и приводит в конечном счете к уменьшению износа металла.

Ключевые слова: поверхность железа, адсорбция, фосфоровольфраматы, смазочные материалы, межатомные взаимодействия.

ADSORPTION OF PHOSPHOTUNGSTATES OF ALKALINE METALS ON IRON SURFACE (1 0 0), COATED WITH MONATOMIC LAYERS OF OXYGEN AND SULFUR

Yu.F. Migal¹, Academician RAS V.I. Kolesnikov²

Abstract. Using the model of a two-period slab, we studied the interaction of molecules of phosphotungstates of alkaline metals with the iron surface in the presence of oxide and sulphide films on it. Within the framework of the model, these films are simulated by monatomic layers of oxygen and sulfur. At the iron surface, the atoms of these elements are arranged as follows: oxygen atoms are introduced into the upper layer of iron atoms, and sulfur atoms are adsorbed in the top position above the iron atoms. Phosphotungstates are above. In the model, we simulated them by the end fragments of these compounds. The influence of the remaining parts is considered by introducing hydrogen atoms, the purpose of which is to close the bonds broken during the simulation. Based on the calculations, we performed an analysis of the results of the wear resistance tests of steel samples in the presence of a lubricant. Based on the calculations, we analysed the results of the wear resistance tests of steel samples in the presence of a lubricant LZ-TsNII (GOST 19791-74) and additives of lithium phosphotungstate $\text{Li}_3\text{P}_3\text{W}_3\text{O}_{18}$ and TEF-3. The composition of TEF-3 includes a sulfur containing

¹ Федеральный исследовательский центр Южный научный центр РАН (Federal Research Centre the Southern Scientific Centre of the Russian Academy of Sciences, Rostov-on-Don, Russian Federation), Российская Федерация, 344006, г. Ростов-на-Дону, пр. Чехова, 41, e-mail: ymigal@mail.ru

² Ростовский государственный университет путей сообщения (Rostov State Transport University, Rostov-on-Don, Russian Federation), Российская Федерация, 344038, г. Ростов-на-Дону, пл. Ростовского Стрелкового Полка Народного Ополчения, 2

compound ZDDP. The best lubrication option was a mixture of 1 % TEF-3 + 3 % $\text{Li}_3\text{P}_3\text{W}_3\text{O}_{18}$. It is shown that the presence of sulfur atoms in the system under study facilitates the detachment of the atomic chain of phosphotungstates from the surface. Due to this, the mechanical energy released in the system during the friction process is more actively absorbed within the layer of additive molecules. Accordingly, the protected metal undergoes less load, which leads eventually to a decrease in the wear of the metal.

Keywords: iron surface, adsorption, phosphorotungstates, lubricants, interatomic interactions.

ВВЕДЕНИЕ

Фосфоровольфраматы лития и натрия в последнее время используют в качестве присадок к смазочным материалам, которые эффективны при обычных и повышенных температурах [1]. При адсорбции присадок на ювенильной или окисленной поверхности железа возникают поверхностные слои, которые содержат различные элементы, находящиеся в зоне контакта. От свойств этих слоев (покрытий) существенно зависит процесс трения.

Ранее нами была исследована адгезионная прочность покрытий, создаваемых фосфоровольфраматами Li и Na на ювенильной поверхности железа [2]. Было показано, что молекулы фосфоровольфраматов, имеющие изначально циклическую форму, попадая на поверхность металла и получая от нее отрицательный электрический заряд, превращаются в линейные цепочки. При достаточной концентрации фосфоровольфраматов эти цепочки прикрепляются одним концом к поверхности и создают на ней некоторый защитный «ворс». Измерения свойств металла, покрытого таким «ворсом», демонстрируют повышение износостойкости поверхности металла.

Подчеркнем, что наш анализ относился к ювенильной поверхности железа, которая реально может возникать под действием высоких механических нагрузок, оголяющих металл. В общем случае необходимо учитывать, что поверхность железа может быть покрыта оксидными или иными соединениями, которые могут существенно изменить характер взаимодействия присадок с поверхностью. Соответственно, явление износа при этом может происходить иначе, чем в случае ювенильной поверхности.

Для выяснения особенностей протекания процессов на окисленных поверхностях в данной работе проведен квантово-химический анализ модельной системы, имитирующей реальную трибологическую систему, в состав которой входят оксидные и сульфидные пленки.

МОДЕЛЬ ПОВЕРХНОСТИ

При моделировании поверхности железа выбрали поверхность, соответствующую индексу Миллера (1 0 0). Модель состоит из трех слоев атомов железа, над которыми расположены моноатомные слои кислорода и серы, и далее – концевые группы фосфоровольфраматов. На рисунке 1 показан участок, состоящий из 3×3 элементарных ячеек. Поскольку линейные молекулы фосфоровольфраматов могут иметь разную длину, а основное влияние на прочность связи с металлом оказывают атомы, наиболее близко расположенные к металлу, в расчетах непосредственно учитывались только атомы из концевой группы PO_4 . Влияние остальных атомов из цепочки учитывалось посредством введения атомов водорода, назначение которых – замыкать разорванные при моделировании связи.

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ

Расчеты проводили с помощью пакета программ ADF [3], основанного на приближении DFT. Были использованы опции TZ2P, Small. Энергия вычислялась в приближении LDA. Использовалась модель дупериодической пластины Slab.

В начале расчетов исследуемый участок поверхности представлял собой 3 атомных слоя идеальной (недеформированной) решетки железа, слой атомов кислорода, слой атомов серы и слой концевых групп фосфоровольфраматов. Кроме того, рассматривался вариант, в котором слои кислорода и серы менялись местами. В результате межатомных взаимодействий в такой группе атомов произошли следующие изменения. Три слоя атомов железа оказались существенно деформированными. Верхний из них отодвинулся от нижеследующих, и в него вошли адсорбированные атомы кислорода. Взаимодействие атомов кислорода с атомами железа оказалось сильнее, чем взаимодействие серы с железом. Слой концевых групп фосфоровольфраматов вместе с атомами водорода выстроился вертикально, также испытав деформации.

Основная задача проводившихся расчетов состояла в том, чтобы определить энергии химических связей, возникающих между слоями в системе. Значения этих энергий приведены в таблице 1.

Полученные данные позволяют предположить, что на поверхности железа атомы серы и кислорода располагаются следующим образом: атомы О внедряются в верхний слой атомов Fe, а атомы S адсорбируются в *top*-позиции над атомами Fe. Кроме того, эти данные показывают, что адсорбционные комплексы $6\text{Fe} + 2\text{O} + \text{PO}_4 + 2\text{H}$ и $6\text{Fe} + 2\text{O} + 2\text{S} + \text{PO}_4 + 2\text{H}$ устойчивы, то есть молекулы присадок могут адсорбироваться как на свободной поверхности железа, так и на поверхности, покрытой атомами О или атомами S, а также совместно атомами О и S.

С помощью данных из таблицы 1 можно найти энергии ΔE , которые необходимо сообщить системе для ее распада на отдельные части. Рассмотрим некоторые частные случаи.

1) $(6\text{Fe} + 2\text{O} + 2\text{S} + \text{PO}_4 + 2\text{H}) \rightarrow (6\text{Fe} + 2\text{O}) + (2\text{S} + \text{PO}_4 + 2\text{H})$, $\Delta E_1 = 125,7 - 70,0 - 50,5 = 5,2$ эВ.

2) $(6\text{Fe} + 2\text{O} + 2\text{S} + \text{PO}_4 + 2\text{H}) \rightarrow (6\text{Fe} + 2\text{O} + 2\text{S}) + (\text{PO}_4 + 2\text{H})$, $\Delta E_2 = 125,7 - 80,1 - 43,0 = 2,6$ эВ.

Поскольку энергия распада во втором случае меньше, чем в первом, это означает, что с большей вероятностью комплекс $6\text{Fe} + 2\text{O} + 2\text{S} + \text{H}_2\text{PO}_4$ распадается на части $(6\text{Fe} + 2\text{O} + 2\text{S})$ и H_2PO_4 . Таким образом, при появлении достаточно большой механической нагрузки от окисленной поверхности железа в первую очередь отрывается фосфоровольфраматная цепочка. Как показано в работе [2], еще меньшее усилие требуется для разрушения самой цепочки на звенья. Затем система может снова восстанавливаться, и такой процесс многократно повторяется. Благодаря этому происходит защита самой поверхности железа от разрушения.

Рассмотрим также распад системы в отсутствие атомов серы:

3) $(6\text{Fe} + 2\text{O} + \text{PO}_4 + 2\text{H}) \rightarrow (6\text{Fe} + 2\text{O}) + (\text{PO}_4 + 2\text{H})$, $\Delta E_3 = 117,9 - 70,0 - 43,0 = 4,9$ эВ.

Сравнение величин ΔE_2 и ΔE_3 показывает, что в отсутствие атомов серы группу $(\text{PO}_4 + 2\text{H})$ труднее оторвать от поверхности. Этот факт будет далее использован при анализе результатов проведенных экспериментов.

Рис. 1. Участок поверхности железа, покрытый монослоями кислорода и серы и адсорбированными концевыми группами молекул фосфоровольфраматов: *a* – вид сбоку; *б* – вид сверху. Размеры участка – 3×3 элементарных ячеек. Атомы Fe изображены большими темными шарами, атомы О – малыми темными шарами, атомы S – светлыми шарами, атомы P – серыми шарами, атомы H – малыми белыми шарами.

Fig. 1. The section of the iron surface coated with monatomic layers of oxygen and sulfur and adsorbed end groups of phosphotungstate molecules: *a* – side view; *b* – top view. The size of the section is 3×3 cells. Fe atoms are represented by large dark spheres, O atoms by small dark spheres, S atoms by light spheres, P atoms by gray spheres, and H atoms by small white spheres.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ И ИХ АНАЛИЗ

В лабораторных условиях были проведены испытания износостойкости стальных образцов в присутствии смазочного материала (СМ) ЛЗ-ЦНИИ (ГОСТ 19791-74) и присадки ТЭФ-3. В состав

Таблица 1. Энергия связи E_b адсорбционных комплексов и отдельных подсистем (в расчете на одну ячейку)
Table 1. The binding energy E_b of adsorption complexes and separate subsystems (per cell)

№	Многоатомные системы и подсистемы (состав атомов в одной ячейке) Polyatomic systems and subsystems (the composition of atoms in one cell)	E_b , эВ / eV
1	6Fe	-52,4
2	2S	-6,2
3	6Fe + 2S	-67,2
4	6Fe + 2O	-70,0
5	6Fe + 2S + 2O	-76,9
6	6Fe + 2O + 2S (атомы S расположены над атомами Fe) / (S atoms at the top position above Fe)	-80,1
7	6Fe + 2O + 2S (атомы S расположены над атомами O) / (S atoms at the top position above O)	-79,4
8	6Fe + 2O + 2S + PO ₄ + 2H	-125,7
9	2S + PO ₄ + 2H	-50,5
10	PO ₄ + 2H	-43,0
11	6Fe + PO ₄ + 2H	-101,9
12	6Fe + 2O + PO ₄ + 2H	-117,9
13	6Fe + 2S + PO ₄ + 2H	-112,2

ТЭФ-3 входит широко используемое в технике соединение диалкилдитиофосфат цинка ZDDP, содержащее серу. Наряду с этим применялась присадка фосфоровольфрамата лития Li₃P₃W₃O₁₈. В результате испытаний получены результаты для диаметра пятна износа (d_{196}) и критической нагрузки ($P_{кр}$), отраженные в таблице 2.

Анализируя результаты испытаний, видим, что характеристики смазочных материалов улучшаются в следующем ряду: 1 % ТЭФ-3; 3 % Li₃P₃W₃O₁₈; смесь 1 % ТЭФ-3 + 3 % Li₃P₃W₃O₁₈.

Следует отметить, что на поверхности испытываемых образцов во всех случаях имеется оксидная пленка. При наличии присадки ТЭФ-3 велика вероятность появления на поверхности также серного покрытия. Тот факт, что наилучшим вариантом смазки является смесь 1 % ТЭФ-3 + 3 % Li₃P₃W₃O₁₈, позволяет провести следующую интерпретацию результатов. Присутствие в исследуемой системе

атомов серы облегчает, как показано выше, отрыв цепочки фосфоровольфрамов от поверхности. Благодаря этому механическая энергия, выделяемая в системе в процессе трения, в еще большей степени поглощается в слое молекул присадок. Соответственно, защищаемый металл подвергается меньшей нагрузке, что и приводит в конечном счете к уменьшению износа металла.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарны сотрудникам Ростовского государственного университета путей сообщения (Ростов-на-Дону, Россия) М.А. Савенковой и Д.Н. Шишияну за предоставленные материалы (фосфоровольфраматы щелочных металлов) и К.С. Лебединскому за проведение трибологических испытаний.

Работа выполнена при поддержке РФФИ и ОАО «РЖД» (грант № 17-20-03176).

Таблица 2. Значения величин d_{196} и $P_{кр}$, полученные в процессе трибологических испытаний
Table 2. The values of d_{196} and $P_{кр}$ obtained during tribological tests

Состав смазочного материала Composition of the lubricant	d_{196} , мм / mm	$P_{кр}$, Н / N
ЛЗ-ЦНИИ +1% ТЭФ-3 LZ-TsNII + 1 % TEF-3	0,532	1303
ЛЗ-ЦНИИ +3% Li ₃ P ₃ W ₃ O ₁₈ LZ-TsNII + 3 % Li ₃ P ₃ W ₃ O ₁₈	0,38	—
ЛЗ-ЦНИИ +1% ТЭФ-3 +3% Li ₃ P ₃ W ₃ O ₁₈ LZ-TsNII + 1 % TEF-3 +3 % Li ₃ P ₃ W ₃ O ₁₈	0,306	1646

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

REFERENCES

1. Shanhong Wan, A. Kiet Tieu, Yana Xia, Hongtao Zhu, Bach H. Tran, Shaogang Cui. 2016. An overview of inorganic polymer as potential lubricant additive for high temperature tribology. *Tribology Int.* 102: 620–635. doi: 10.1016/j.triboint.2016.06.010
2. Колесников В.И., Савенкова М.А., Мигаль Ю.Ф., Мясникова Н.А., Шишияну Д.Н. 2017. Механизм смазочного действия присадок полифосфатов и гетерополифосфатов в трибосистемах. *Журнал прикладной химии.* 90(5): 609–619.
3. Te Velde G., Bickelhaupt F.M., Baerends E.J. Fonseca Guerra C., van Gisbergen S.J.A., Snijders J.G., Ziegler T. 2001. Chemistry with ADF. *J. Comp. Chem.* 22(9): 931–967. doi: 10.1002/jcc.1056
1. Shanhong Wan, A. Kiet Tieu, Yana Xia, Hongtao Zhu, Bach H. Tran, Shaogang Cui. 2016. An overview of inorganic polymer as potential lubricant additive for high temperature tribology. *Tribology Int.* 102: 620–635. doi: 10.1016/j.triboint.2016.06.010
2. Kolesnikov V.I., Savenkova M.A., Migal Yu.F., Myasnikova N.A., Shishiyanu D.N. 2017. Mechanism of Lubricating Action of Polyphosphate and Heteropolyphosphate Additives in tribosystems. *Russian Journal of Applied Chemistry.* 90(5): 743–753. doi: 10.1134/S1070427217050135
3. Te Velde G., Bickelhaupt F.M., Baerends E.J. Fonseca Guerra C., van Gisbergen S.J.A., Snijders J.G., Ziegler T. 2001. Chemistry with ADF. *J. Comp. Chem.* 22(9): 931–967. doi: 10.1002/jcc.1056

Поступила 15.03.2018