

УДК 621.89.012 + 06

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ ФОСФОРСОДЕРЖАЩИЕ ПОЛИМЕРНЫЕ ПРИСАДКИ ДЛЯ ПЛАСТИЧНЫХ СМАЗОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ

© 2011 г. Академик В.И. Колесников¹, М.А. Савенкова¹, Ю.Ф. Мигаль², С.Ф. Ермаков³, В.В. Авилон¹

Показано, что неорганические полимерные фосфаты некоторых двухвалентных металлов могут быть эффективными присадками для пластичных смазок, используемых в трибосопряжении колесо – рельс. Смазывающий эффект этих материалов обусловлен разнообразием анионной структуры и степенью полимеризации анионов присадок, что позволяет полимерным молекулам структурно встраиваться в рельеф поверхности металла, а также способствует проявлению олеофильности и термической стабильности неорганических полимерных фосфатов.

Ключевые слова: неорганические полимерные фосфаты, анионная структура, смазочное действие, трибосопряжение колесо – рельс.

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность проблемы повышения надежности, долговечности, качества машин и механизмов, снижения экономических затрат очевидна для железнодорожного транспорта, на нужды которого приходится 12% топливно-энергетических ресурсов, более 20% производимого металла [1]. Значительная часть материально-энергетических ресурсов расходуется на преодоление сил трения. Более 85–90% отказов техники связаны с преждевременным износом трущихся деталей [2].

Методы повышения износостойкости и увеличения сроков службы железнодорожной техники разнообразны. Известно, что использование смазочных материалов (СМ) дает значительный эффект, особенно при тяжелых режимах трения [3]. Поэтому целесообразно изучение влияния смазочных композиций (СК) для рельсо- и гребнесмазывания на износ колесных и рельсовых сталей. Кроме того, необходимо также проведение материаловедческих исследований по подбору, синтезу разнообразных присадок, изучению молекулярного механизма их действия.

Различные органические соединения традиционно используются как противоизносные и противозадирные присадки в пластичных смазках (ПС).

В качестве таких присадок применяются алкилсульфиды, дитиокарбаматы, алкилселениды, диалкилдитиофосфаты, хлорпроизводные некоторых органических соединений и др. В жестких режимах эксплуатации молекулы этих соединений распадаются, вызывая многообразные химические реакции в нефтяной масляной основе. Продукты разложения ухудшают эксплуатационные характеристики СМ, способствуют появлению коррозионной активности, токсичных выбросов, загрязнению окружающей среды. Такие явления приводят к большим экономическим потерям.

Изменяя химическую природу противоизносных и противозадирных присадок и тем самым устраняя активные частицы (органические ионы, радикалы), инициирующие деструктивные реакции в СМ при эксплуатации, можно предотвратить указанные негативные процессы.

Известно, что в качестве триботехнических материалов используются пластичные смазки (ПС) с присадками неорганических веществ (фторидов, хлоридов, сульфатов, молибдатов, дихалькогенидов, оксидов некоторых металлов и самих металлов) [4]. Такие ПС проявляют относительную стабильность в тяжелых условиях эксплуатации, в агрессивных средах, при высоких температурах, радиации, больших удельных давлениях. Эти неорганические вещества применяются и как твердые смазки в узлах трения отдельных механизмов со специфическими условиями работы [5]. Однако применение неорганических веществ в качестве присадок к СМ в значительной мере ограничивается отсутствием олеофильности к нефтяной масляной основе ПС, а также, как правило, сравнитель-

¹ Ростовский государственный университет путей сообщения, 344038, Ростов-на-Дону, пл. Ростовского стрелкового полка Народного ополчения, 2; тел. (863) 245-06-13.

² Южный научный центр Российской академии наук, 344006, Ростов-на-Дону, пр. Чехова, 41; e-mail: umigal@mail.ru.

³ Институт металлополимерных систем им. В.А. Белого НАН Беларуси, 246050, Гомель, ул. Кирова, 32а.

но невысоким смазочным эффектом, проявляемым большинством веществ минеральной природы [6].

Перспективными неорганическими антифрикционными присадками, растворимыми в нефтяных смазочных маслах, термостойкими и экологичными, могут быть конденсированные фосфаты метафосфатного состава с соотношением 1 : 1 оксида металла и пентаоксида фосфора [7]. Одним из наиболее рациональных направлений поиска новых материалов является исследование фазовых диаграмм систем, в т.ч. с участием конденсированных фосфатов. Системы из двух полифосфатов с общим анионом соответствуют устойчивому горизонтальному сечению в треугольнике состава $M'O-P_2O_5-M''O$.

Новые двойные метафосфаты были найдены при исследовании фазовых диаграмм систем $M'O-P_2O_5-M''O$, где $M'-Ca, Cu$; $M''-Mn, Zn, Ni$ методами физико-химического анализа (термогравиметрическим, рентгенофазовым, ИК-спектроскопическим).

В качестве присадок исследовались конденсированный фосфат кальция-цинка, состав эвтектики и некоторые составы, отвечающие области ограниченных твердых растворов и образующиеся в системе $CaO-P_2O_5-ZnO$. Такие составы, введенные в СК Пума для рельсо- и гребнесмазывания, позволяют длительно сохранять смазочную пленку и улучшать триботехнические характеристики контакта колесо-рельс. В представленной работе приведены экспериментальные данные о смазочной способности двойного метафосфата кальция-цинка и рассмотрен возможный молекулярный механизм его действия, исходя из квантово-химических расчетов структуры соединений.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Полифосфат кальция получали термической дегидратацией дигидрофосфата кальция марки “ч.д.а.”. Расплав $Ca(PO_3)_2$ в течение часа выдерживали при температуре 1000 °С, затем быстро охлаждали.

$Zn(PO_3)_2$ синтезировали из нитрата цинка и дигидрофосфата аммония (оба реактива квалификации “ч.д.а.”), взятых в стехиометрическом соотношении $ZnO/P_2O_5 = 1$ [8]. При медленном нагревании смесь обезвоживалась с обильным выделением аммиака и оксидов азота; спекшуюся массу доводили до плавления (862 °С), оставляя в перегретом состоянии до 950 °С примерно 0,5 ч, и затем охлаждали закалкой.

Идентификацию полифосфатов Ca и Zn проводили по температурам плавления, показателям преломления, межплоскостным расстояниям на рентгенограммах. Наблюдается хорошее совпадение с литературными данными [9, 10].

Тип анионов полученных солей устанавливали методами ИК-спектроскопии и хроматографии на бумаге. Подтверждено цепочечное строение анионов $Ca(PO_3)_2$ и $Zn(PO_3)_2$ [10, 11].

Дериватограммы образцов системы записывали на приборе системы Паулик-Эрдеи со скоростью 5 град./мин. Рентгеновские дифрактограммы получали методом порошка на установке ДРОН-3 с медным анодом и никелевым фильтром, скорость съёмки 1 град./мин. Индексирование рентгенографических данных осуществляли с помощью рентгеновской картотеки [12].

Определение показателя преломления стеклообразных и кристаллических образцов проводили иммерсионным методом в стандартном наборе высокопреломляющих жидкостей по установленной методике [13]. Электронно-микроскопические исследования осуществляли на электронном микроскопе Tesla-BS500 способом одноступенчатых угольных реплик со сколов образцов [14].

ИК спектроскопические исследования выполняли на спектрофотометре Sperecord-75ИК в области частот 400–1500 cm^{-1} . Отнесение частот колебаний атомных групп в ИК-спектрах поглощения проводили в соответствии с [15].

Хроматографические исследования проводили параллельно на кислом и щелочном растворителях [16].

Для кристаллов соединения исследовали температурные зависимости диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь по методикам и на оборудовании, указанным в [17].

Триботехнические испытания смазочных композиций осуществляли на двух машинах. Испытания на четырехшариковой машине трения ЧМТ-1 проводили по стандартной методике при нагрузке 1500 Н в течение 60 мин; диаметр пятна износа измеряли на стереоскопическом микроскопе МБС-10 с 8-кратным увеличением окуляра [18].

С помощью модернизированной машины трения СМТ-1 проводили оценку износостойкости материала по длине (l) хорды лунок износа на колесном (верхнем) ролике. Машина трения СМТ-1 оснащена программируемым устройством “Овен СИ-8”, отключающим привод по достижении заданного числа оборотов (N). По экспериментальным данным строилась зависимость $l = f(N)$ [18]. Испытуемой пластичной смазкой служила СК Пума-МЛ.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

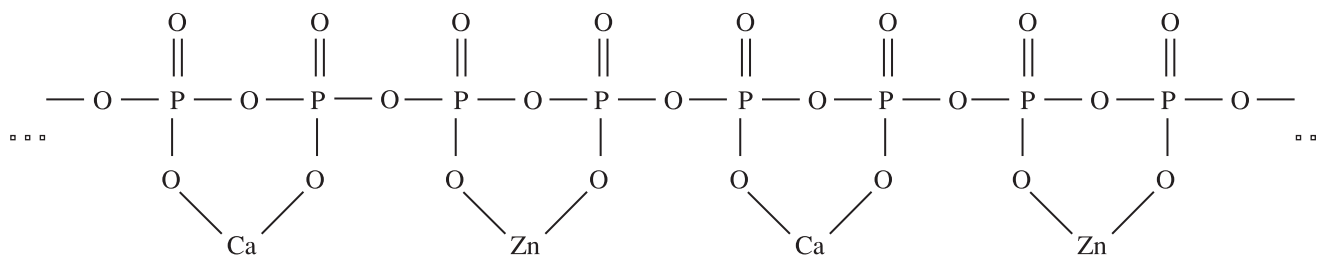
Фазовая диаграмма системы построена по данным термогравиметрического и рентгенофазового анализа. В исследованной нами системе $CaO-P_2O_5-ZnO$ образуется инконгруэнтно плавящееся соединение состава 1 : 1.

Образование соединения $\text{CaZn}(\text{PO}_3)_4$ происходит по перитектической реакции при 846°C . Эвтектика смеси $\text{CaZn}(\text{PO}_3)_4$ и $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$ плавится при 810°C и прослеживается в системе в виде слабых эндозэффектов на дериватограммах. В системе обнаружена область ограниченных твердых растворов на основе $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$, простирающаяся до концентрации 8,0 мол.% $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$.

Кристаллы соединения удлинено-пластинчатые, слабо проницаемые для электронного пучка, обладают способностью расщепляться на тончайшие пластины, что свидетельствует о существовании совершенной спайности. По данным кристаллооптического и рентгеновского анализа, кристаллы $\text{CaZn}[(\text{PO}_3)_4]_\infty$ принадлежат к моноклинной сингонии. Значение показателей преломления кристаллов соединения $n_p = 1,739$; $n_g = 1,698$, для стекла $n = 1,707$; двулучепреломление составляет $n_p - n_g = 0,041$. Оптические свойства присадки, наряду с другими свойствами (электрофизическими и структурными), вносят определенный вклад в возможность структурирования СК в приповерхностных слоях и динамику формирования смазочного слоя.

Диэлектрическая проницаемость соединения изменяется от 5,0 до 20,0, тангенс угла диэлектрических потерь от 0,2 до 0,9 в диапазоне температур от 20 до 300°C . Эти факты свидетельствуют об устойчивости молекулярной структуры присадки при повышении давления и в условиях температурных колебаний.

Относительно небольшие величины диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь свидетельствуют об адгезии СК Пума с присадкой на стальных поверхностях в широком интервале температур.



Для подтверждения предположения о структуре соединения $\text{CaZn}[(\text{PO}_3)_4]_\infty$ были проведены квантово-химические расчеты. Был использован пакет программ ADF, который успешно зарекомендовал себя при вычислении структуры гетерополифосфатов щелочных металлов [20]. Полученное взаимное расположение атомов $\text{CaZn}[(\text{PO}_3)_4]_\infty$ представлено на рисунке 2. Здесь показано повторяющееся звено линейной цепочки. Оно состоит из двух блоков: $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$ и $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$, плоскости которых не парал-

При хроматографировании соединения $\text{CaZn}\{[(\text{PO}_3)_4]_\infty\}$ обнаружено, что пятно новой фазы не двигалось по хроматограмме и осталось на старте. Такой факт позволяет рассматривать это соединение как полифосфат с линейной структурой.

Методом ИК-спектроскопии подтвержден тип аниона двойного конденсированного фосфата кальция-цинка, являющегося цепочечной структурой. В ИК-спектре выделяются четыре группы полос поглощения в областях 670–790, 860–1030, 1085–1160 и 1255–1290 cm^{-1} (рис. 1), что позволяет отнести анион выделенного соединения к полифосфатному типу. Влияние степени полимеризации и вида катиона проявляется в смещении положения максимумов полос поглощения групп PO_2 и POP в длинноволновую область, а также в изменении интенсивности полос поглощения как в пределах указанных групп, так и между ними [19].

Анализ ИК-спектра соединения позволяет предположить, что повторяющимся звеном в анионе соединения является группа, в которой атом фосфора тетраэдрически координирован четырьмя атомами кислорода, т.е. $[\text{PO}_4]_4$. На это указывают и сильные уширенные полосы асимметричных и симметричных колебаний групп PO_2 и POP . Две полосы в интервале 580–660 cm^{-1} характеризуют колебания всей цепочки POP как единого образования.

Это означает, что процесс комплексообразования в системе $\text{CaO-ZnO-P}_2\text{O}_5$ происходит таким образом, что к существующим в расплаве срединным группам или радикалоподобным обломкам при кристаллизации присоединяются катионы кальция и цинка в строгой последовательности, чередуясь друг с другом:

лельны друг другу. Расстояние Zn-Ca в соответствии с расчетами равно 46,1 Å. Такую конфигурацию следует ожидать из общих соображений. Структура соединения состоит из непрерывных цепей P-O-P , идущих в направлении спайности волокна, и для каждого атома фосфора осуществляется тетраэдрическая координация.

Улучшение реологических свойств СК Пума с разработанной присадкой обусловлено адсорбционным, комплексообразующим действием конден-

сированного фосфата, образующегося в системе $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-ZnO}$. Анионы таких соединений, как $\text{CaZn}[(\text{PO}_3)_4]_\infty$, несущие большой отрицательный заряд, увеличивают растворимость поверхностно-активных веществ ПС, могут адсорбироваться на частицах загрязнений, образующихся в смазке, вызывать их взаимное отталкивание, тем самым способствуя длительной и стабильной работоспособности СК за счет сохранности пространственного каркаса.

Линейные формы конденсированных двойных фосфатов уменьшают коэффициент трения, закрепляясь на выступах микронеровностей оксидных поверхностей трибосопряжений, что приводит к формированию слоев вторичных структур, обеспечивающих смазочное действие [20].

Благодаря непрерывному обмену составными частями полианионов (разветвленными, срединными, концевыми группами) за счёт разрыва и образования связей P-O-P происходит изменение степени полимеризации анионов молекул присадки в процессе работы смазки, что поддерживает молекулы присадки в активном состоянии [18].

Результаты триботехнических испытаний, проведенных по стандартным методикам [7], показали, что диаметр пятна износа на стали, близкой по составу к колесной рельсовой (Ст 65Г), снижается в среднем на 35%, а износ поверхностей трибосопряжений, измеренный по длине хорды лунок, – примерно на 40% по сравнению с нормативными показателями (рис. 3, табл. 1). Начиная с 250 оборотов рельсового ролика длина хорды изношенной лунки на колесном ролике мало изменяется (для СК ПУМА-МЛ с 5 мас. % присадки).

Из таблицы 1 следует, что наилучший эффект наблюдается, когда доля присадки в СМ равна 1 мас. %.

Зафиксировано, что СК Пума с присадкой 1 мас. % двойного полифосфата кальция-цинка ускоряет процесс приработки трущихся поверхностей, способствует быстрому установлению стационарного режима работоспособности, а также его продолжительности, начиная с меньшего числа оборотов (200) колесного ролика (рис. 3).

Полученные результаты триботехнических испытаний коррелируют с измеренными реологическими свойствами (такими как вязкость, пенетрация, коллоидная стабильность) и данными ИК-спектроскопии и объясняются воздействием на смазочные свойства двойного полифосфата $\text{CaZn}[(\text{PO}_3)_4]_\infty$, анион которого обладает полимерной структурой.

Обеспечение смазочного действия присадки обусловлено сочетанием благоприятной кристаллической структуры (принадлежность к низшему типу сингонии), её способности слоиться и олео-

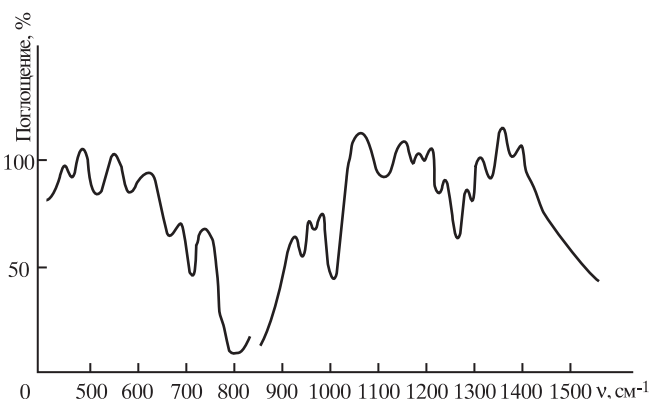


Рис. 1. ИК-спектр поглощения соединения $\text{CaZn}[(\text{PO}_3)_4]_\infty$

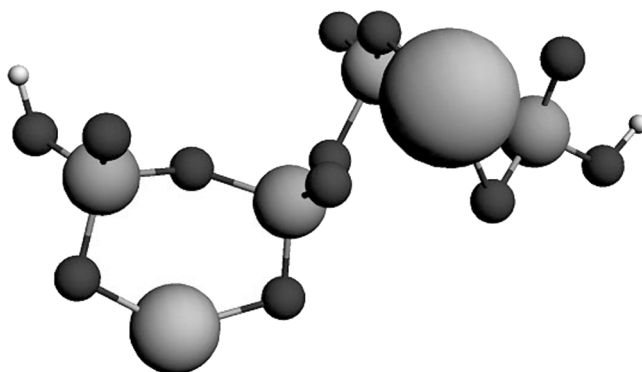


Рис. 2. Структура соединения $\text{CaZn}[(\text{PO}_3)_4]_\infty$, полученная с помощью квантово-химических расчетов (черные кружки соответствуют атомам O, малые серые – P, средние серые – Zn, большие серые – Ca)

фильности к нефтяной масляной основе. Такое сочетание свойств отсутствует у многих минеральных веществ со слоистой структурой (типа слюды и т.п.), которые не обладают олеофильностью, но используются как присадки к СМ [6].

К достоинствам полифосфата $\text{CaZn}[(\text{PO}_3)_4]_\infty$ как присадки к СМ следует отнести его антикоррозионную активность, как ранее было отмечено для некоторых полимерных фосфатов в [21].

На формирование модифицированных слоев вторичных структур с высокой несущей способностью и противозадирными и противоизносными свойствами также, по-видимому, оказывают воздействие

Таблица 1. Результаты триботехнических испытаний СК Пума-МЛ с присадкой $\text{CaZn}[(\text{PO}_3)_4]_\infty$

№	Мас. % присадки	Диаметр линейного поля объекта, у.е.	Диаметр пятна износа, мм
1	–	2,6; 2,5; 2,6	0,64
2	1	1,7; 1,6; 1,7	0,41
3	5	2,0; 2,0; 2,1	0,50

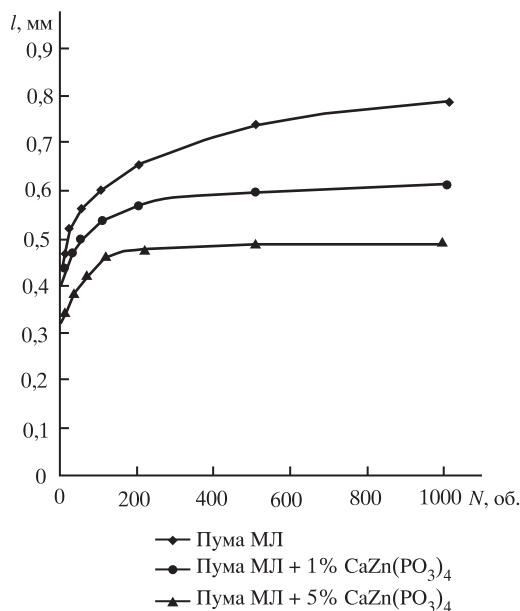


Рис. 3. Зависимость длины изношенной лунки на колесном ролике (40 HRC) от числа оборотов (N) рельсового ролика (45 HRC) при нагрузке 1500 Н для смазочной композиции Пума-МЛ с испытываемой присадкой $\text{CaZn}[(\text{PO}_3)_4]_\infty$.

и полианионы присадки, которая частично остается в смазке, прилегающей непосредственно к поверхности трения. Структурную приспособляемость полианионов присадки можно, по нашему мнению, объяснить закреплением активных “обрывков” полианионов на дефектах модифицированных слоев, что даёт начало росту новых полимерных цепочек и их оптимальной укладке во вторичных структурах. В итоге модифицированные слои вторичных структур приобретают продольную когезию, что благоприятно сказывается на противоизносных и противозадирных свойствах СК с введенной присадкой.

Работоспособность СК ПУМА с присадкой $\text{CaZn}[(\text{PO}_3)_4]_\infty$ сохраняется до 20 ч. Жесткие условия работы трибосопряжений (высокие скорости, большие нагрузки, периодическое повышение температуры в узле трения до 1000 °С) со временем вызывают частичное разрушение полимерного аниона и образование дискретных структур.

В ИК-спектрах ПС с исследуемой присадкой по мере длительности работы третьего тела слабо обнаруживаются полосы $\nu_{\text{с}}\text{PO}_2$ и $\nu_{\text{ас}}\text{PO}_2$ колебаний в интервале 700–925 см^{-1} , характерные для полифосфатов, что можно объяснить появлением фосфорокислородных тетраэдров, имеющих лишь одноподеленную вершину [22]. Ослабление интенсивности зафиксированных полос поглощения, соответствующих колебаниям групп PO_2 и PO_3 , свидетельствует об уменьшении степени полимеризации аниона [23].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, экспериментально установлена противоизносная и противозадирная способность полифосфата $\text{CaZn}[(\text{PO}_3)_4]_\infty$ в качестве присадки к СК Пума и предложен молекулярный механизм его смазочного действия.

Представленная работа продолжает цикл систематических исследований по созданию перспективных смазочных материалов, предназначенных для снижения коэффициента трения, повышения износостойкости поверхностей трибосопряжений [17].

Работа поддержана грантом РФФИ (проект № 08-08-90021-Бел-а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Вериго М.Ф., Каменский Б.В.* Совершенствование норм содержания пути и подвижного состава // *Железнодорожный транспорт*. 1999. № 12. С. 30–35.
2. *Евдокимов Ю.А.* Практические решения триботехники на железнодорожном транспорте // *Международная инженерная энциклопедия. Практическая трибология. Мировой опыт*. Т. II. М.: Наука и техника, 1994. С. 395–401.
3. *Евдокимов Ю.А., Браун Э.Ф., Корнев В.И.* Проблема триботехники на железнодорожном транспорте, методы решения // *Вестник РГУПС*. Ростов-на-Дону, 2000. № 3. С. 19–21.
4. *Гуреев А.А., Фукс И.Г., Лаухи В.Л.* Химмотология. М.: Химия, 1986. 368 с.
5. *Tribologia. Tribotechnika / Redakcja naukowa*. M. Szczerek, M. Wisniewski. Radom: Polskie Towarzystwo Tribologiczne, 2000. 728 s.
6. *Трение, износ и смазка / Под ред. А.В. Чичинадзе*. М.: Машиностроение, 2003. 576 с.
7. *Колесников В.И., Булгаревич С.Б., Челохьян А.В., Савенкова М.А., Булавина Е.А.* Исследование триботехнических характеристик пластичных железнодорожных смазок с неорганическими полимерными присадками // *Трение и износ*. 2008. Т. 29. № 3. С. 261–268.
8. *Савенкова М.А., Бухалова Г.А., Тюменева О.В.* Система $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2\text{-AgPO}_3$ // *Ж. неорг. хим.* 1976. Т. 21. № 3. С. 858–861.
9. *Мардиросова И.В., Матросова В.А., Савенкова М.А., Бухалова Г.А.* Система $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2\text{-Zn}(\text{PO}_3)_2$ // *Изв. АН СССР. Неорганические материалы*. 1979. Т. 15. № 11. С. 2079–2081.
10. *Констан А.З., Дидуне А.П.* Фосфаты двухвалентных металлов. Рига: Зинанте, 1990. 371 с.
11. *Тенишева Т.Ф., Лазарев А.Н.* Щелочно-земельные полифосфаты, их ИК-спектры // *Ж. прикл. спектроскопии*. 1977. Т. 26. Вып. 1. С. 116–120.
12. *Powder diffraction file/Edited by K. Kroup*. Pennsylvania, JCPDS. 1977. № 19. P. 156; № 26. P. 159.
13. *Татарский В.Б.* Кристаллооптика и иммерсионный метод исследования минералов. Ч. 2. М.: Недра, 1990. 297 с.

14. *Сергеева Н.Е.* Введение в электронную микроскопию. М.: Изд-во МГУ, 1987. С. 68–69.
15. *Печковский В.В., Мельникова Р.Я., Дзюба Д.Е.* Атлас инфракрасных спектров фосфатов. Метафосфаты. М.: Наука, 1981. 247 с.
16. *Kroup Karl.* Kondensierte Phosphate in Lebensmitteln // *Anal. Chem.* 1976. Т. 38. Р. 1091.
17. *Савенкова М.А., Королева А.И., Очерет Н.П.* Электрофизические свойства фосфоромолибдатных комплексов // *Металлургия цветных и редких металлов: Тез. докл. II межд. конф.* Красноярск: Изд-во РАН, 2003. С. 32–34.
18. *Колесников В.И., Ермаков С.Ф., Мясникова Н.А., Савенкова М.А.* Улучшение триботехнических и физико-химических свойств смазочных композиций ПУМА с присадками фосфоромолибдата лития // *Трение и износ.* 2009. Т. 30. № 3. С. 254–260.
19. *Накомото К.* Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1986. 392 с.
20. *Колесников В.И., Мигаль Ю.Ф., Савенкова М.А., Мижурицкая С.Н.* Адсорбция гетерополифосфатов щелочных металлов на поверхности железа // *Трение и износ.* 2009. Т. 30. № 6. С. 556–563.
21. *Колесников В.И., Коган В.А., Булгаревич С.Б., Бойко М.В., Савенкова М.А., Акимова Е.Е.* Модификация оксидных пленок на поверхности железа и его сплавов, в том числе наночастицами, с целью улучшения эксплуатационных свойств материала // *Вестник Южного научного центра.* 2009. Т. 5. № 2. С. 34–41.
22. *Лазарев А.Н., Миргородский А.П., Игнатьев И.С.* Колебательные спектры смешанных оксидов. М.: Наука, 1989. 264 с.
23. *Продан Е.А., Продан Л.И., Ермоленко Н.Ф.* Триполифосфаты и их применение. М.: Наука, 1980. 536 с.

THE INORGANIC PHOSPHORUM-CONTAINING POLYMERIC ADDITIVES FOR THE PLASTIC LUBRICANTS

**Academician of RAS V.I. Kolesnikov, M.A. Savenkova, Yu.F. Migal,
S.F. Ermakov, V.V. Avilov**

It is shown that inorganic polymeric phosphates of some bivalent metals can be effective additives for plastic lubricants used in the tribocoupling “wheel – rail”. The lubricating effect of these materials is caused by the variety of the anionic structure and degree of polymerization of anions of additives. This allows the polymeric molecules to be built structurally into the metal surface and also promotes to the oleophilicity and thermal stability of the inorganic polymeric phosphates.

Key words: inorganic polymeric phosphates, anion structure, lubricating effect, tribocoupling “wheel – rail”.

REFERENCES

1. Verigo M.F., Kamenskiy B.V. 1999. [Improvement of standards of the maintenance of a way and rolling stock]. *Zheleznodorozhnyy transport*. (12): 30–35. (In Russian).
2. Evdokimov Yu.A. 1994. [Practical decisions of tribotechnics for railway transport]. *Mezhdunarodnaya inzhenernaya entsiklopediya. Prakticheskaya tribologiya. Mirovoy opyt. [International engineering encyclopedia. Practical tribology. Global experience]*. T. II. M., Nauka i tekhnika: 395–401. (In Russian).
3. Evdokimov Yu.A., Braun E.F., Kornev V.I. 2000. [Problem of tribotechnics for railway transport, methods of solution]. *Vestnik Rostovskogo gosudarstvennogo universiteta putey soobshcheniya*. (3): 19–21. (In Russian).
4. Gureev A.A., Fuks I.G., Lashkhi V.L. 1986. *Khimmotologiya. [Chemmotology]*. Moscow, Himiya Publ.: 368 p. (In Russian).
5. Szczerek M., Wisniewski M. (Ed.) 2000. *Tribologia. Tribotechnika*. Radom, Polskie Towarzystwo Tribologiczne: 728 p. (In English).
6. Chichinadze A.V. (Ed.). 2003. *Trenie, iznos i smazka. [Friction, wear and lubrication]*. Moscow, Mashinostroenie: 576 p. (In Russian).
7. Kolesnikov V.I., Savenkova M.A., Bulgarevich S.B., Chelokhyan A.V., Bulavina E.A., Boyko M. V. 2008. Investigation of the triboengineering characteristics of plastic railway greases with inorganic polymeric additives. *Journal of Friction and Wear*. 29: 200–204. (In English).
8. Savenkova M.A., Bukhalova G.A., Tyumeneva O.V. 1976. [$Zn(PO_3)_2 - AgPO_3$ system]. *Zhurnal neorganicheskoy khimii*. 21(3): 858–861. (In Russian).
9. Mardirosova I.V., Matrosova V.A., Savenkova M.A., Bukhalova G.A. 1979. [$Ba(PO_3)_2 - Zn(PO_3)_2$ system]. *Izvestiya Akademii Nauk SSSR. Neorganicheskiye materialy*. 15(11): 2079–2081. (In Russian).
10. Konstan A.Z., Didune A.P. 1990. *Fosfaty dvukhvalentnykh metallov. [Phosphates of bivalent metals]*. Riga, Zinante Publ.: 371 p. (In Russian).
11. Tenisheva T.F., Lazarev A.N. 1977. [Alkaline earth polyphosphates, their IR spectra]. *Zhurnal prikladnoi spektroskopii*. 26(1): 116–120. (In Russian).
12. Kroup K. (Ed.). 1977. Powder diffraction file. Pennsylvania, JCPDS. 19:156; 26:159. (In English).
13. Tatarskiy V.B. 1990. *Kristallogoptika i immersionnyy metod issledovaniya mineralov. [Crystal optics and immersion method of research of minerals]*. Part 2. Moscow, Nedra Publ.: 297 p. (In Russian).
14. Sergeeva N.E. 1987. *Vvedeniye v elektronnyuyu mikroskopiyu. [Introduction into electron microscopy]*. Moscow, Moscow State University Publ.: 68–69. (In Russian).
15. Pechkovskiy V.V., Mel'nikova R.Ya., Dzyuba D.E. 1981. *Atlas infrakrasnykh spektrov fosfatov. Metafosfaty. [Atlas of infrared spectra of phosphates. Metaphosphates]*. Moscow, Nauka Publ.: 247 p. (In Russian).
16. Kroup Karl. 1976. Kondensierte Phosphate in Lebensmitteln. *Anal. Chem.* 38: 1091. (In English).
17. Savenkova M.A., Koroleva A.I., Ocheret N.P. 2003. [Electrophysical properties of phosphomolibdate complexes]. In: *Metallurgiya tsvetnykh i redkikh metallov. Tezisy докладов II Mezhdunarodnoy konferentsii. [Metallurgy of non-ferrous and rare metals. Theses of reports of the II International conference]*. Krasnoyarsk, Publishing House of RAS: 32–34. (In Russian).
18. Kolesnikov V.I., Ermakov S.F., Sychev A.P., Myasnikova N.A., Savenkova M.A., Luneva E.I. 2009. Improvement of the triboengineering and physicochemical properties of Puma lubricating compositions with lithium molybdophosphate additive. *Journal of Friction and Wear*. 30: 182–187. (In English).
19. Nakomoto K. 1963. *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. New York, John Wiley and Sons, Inc.: 302 p. (In English).
20. Kolesnikov V.I., Migal Yu.F., Savenkova M.A., Mizhiritskaya S.N. 2009. Adsorption of heteropolyphosphates of alkaline metals on iron surface. *Journal of Friction and Wear*. 30(6): 404–410. (In English).

21. Kolesnikov V.I., Kogan V.A., Bulgarevich S.B., Boyko M.V., Savenkova M.A., Akimova E.E. 2009. [Modification of surface oxide films on the iron and its alloys surface, including nanoparticles in order to increase the exploitation properties of material]. *Vestnik Yuzhnogo Nauchnogo Tsentra*. 5(2): 34–41. (In Russian).
22. Lazarev A.N., Mirgorodskiy A.P., Ignatev I.S. 1989. *Kolebatel'nye spektry smeshannykh oksidov*. [Vibrational spectra of mixed oxides]. Moscow, Nauka Publ.: 264 p. (In Russian).
23. Prodan E.A., Prodan L.I., Ermolenko N.F. 1980. *Tripolifosfaty i ikh primeneniye*. [Tripolyphosphates and their application]. Moscow, Nauka Publ.: 536 p. (In Russian).