

Вестник Евразийской науки / The Eurasian Scientific Journal <https://esj.today>

2024, Том 16, № 4 / 2024, Vol. 16, Iss. 4 <https://esj.today/issue-4-2024.html>

URL статьи: <https://esj.today/PDF/68SAVN424.pdf>

2.1.5. Строительные материалы и изделия (технические науки)

Ссылка для цитирования этой статьи:

Савенкова, М. А. Тетраметафосфат магния-марганца — многофункциональная присадка к пластичным смазкам / М. А. Савенкова, А. И. Савенкова, С. А. Воляник, В. В. Авилов // Вестник евразийской науки. — 2024. — Т. 16. — № 4. — URL: <https://esj.today/PDF/68SAVN424.pdf>

For citation:

Savenkova M.A., Savenkova A.I., Volyanik S.A., Avilov V.V. Magnesium-manganese tetramethaphosphate is a multifunctional additive for greases. *The Eurasian Scientific Journal*. 2024;16(4): 68SAVN424. Available at: <https://esj.today/PDF/68SAVN424.pdf>. (In Russ., abstract in Eng.)

УДК 621.892

Савенкова Мария Андреевна

ФГБОУ ВО «Ростовский государственный университет путей сообщения», Ростов-на-Дону, Россия
Доцент кафедры «Химия»
Кандидат химических наук, доцент
E-mail: him@rgups.ru

Савенкова Анна Игоревна

ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет», Таганрог, Россия
Старший преподаватель кафедры «Техносферная безопасность и химия»
E-mail: annushka_koroleva@mail.ru

Воляник Светлана Алексеевна

ФГБОУ ВО «Ростовский государственный университет путей сообщения», Ростов-на-Дону, Россия
Заведующий кафедрой «Химия», доцент
Кандидат технических наук, доцент
E-mail: him@rgups.ru

Авилов Виктор Владимирович

ФГБОУ ВО «Ростовский государственный университет путей сообщения», Ростов-на-Дону, Россия
Младший научный сотрудник кафедры «Теоретическая механика»
E-mail: avilov_victor@mail.ru

Тетраметафосфат магния-марганца — многофункциональная присадка к пластичным смазкам

Аннотация. Авторами представлены данные по синтезу многофункциональной неорганической фосфорсодержащей присадки к пластичной смазке ЛЗ-ЦНИИ. В статье рассматривается строение аниона тетраметафосфата магния-марганца, исследованное с помощью комплекса физико-химических методов анализа: термогравиметрический анализ, ИК-спектроскопия, трибологические испытания. Авторами изучены изменения структуры соединения при трении и представлены суждения о молекулярном механизме смазочного действия созданной смазочной композиции. По результатам исследования выявлено, что при функционировании присадки в смазочной композиции в процессе эксплуатации первоначальный рельеф поверхности с выраженными шероховатостями трансформируется в плосковершинный с микронеровностями гораздо меньшего порядка. По мнению авторов, такой результат является следствием ориентированного расположения антифрикционных защитных слоев вторичных структур и сохранения структурного каркаса пластичной смазки. Поэтому

уменьшаются контактные локальные давления в узле трения, улучшаются триботехнические показатели смазочной композиции, повышаются длительность и надежность работы трибосистемы в целом, что позволяет улучшить эксплуатационные характеристики конструкции.

В результате проведенных исследований авторами установлено значительное улучшение эксплуатационных характеристик исходной пластичной смазки благодаря использованию многофункциональной присадки, дающей возможность варьировать нагрузочную, температурную и химическую устойчивость смазочного слоя, что позволит в целом увеличить износостойкость различных узлов трения. Использование предлагаемой авторами присадки, содержащей тетраметафосфат магния-марганца приводит к увеличению ресурса железнодорожной техники и строительных конструкций, эксплуатируемых в условиях различных режимов трения.

Ключевые слова: полимерные неорганические фосфаты; строение аниона; тетраметафосфатная структура; многофункциональная присадка; смазочное действие; трибосистема; узлы трения

Введение

Увеличение ресурса железнодорожной техники и увеличение износостойкости узлов трения, в тяжелых режимах трения, осуществляется путем усовершенствования смазочных материалов (СМ). Химическая природа и физико-химические свойства присадок, вводимых в СМ, позволяют варьировать нагрузочную, температурную и химическую устойчивость смазочного слоя при работе схватывания и заедания [1].

Исследования показали, что неорганические полимерные соединения фосфора — в частности метафосфаты некоторых металлов, обладают лучшими триботехническими свойствами, в роли присадок в нефтяной основе СМ, в отличие от неорганических соединений. В качестве последних выступают, такие как: сульфиды, селениды, сульфаты, нитриды, силикаты этих металлов [2].

Исследовано, что неорганические соединения метафосфатного состава термически устойчивы с сохранением стехиометрии в диапазоне высоких температур от 600 до 1 250°C, совместимы с нефтяной масляной основой пластичных смазок, экологически безопасны [3].

Одно из направлений создания СМ — оптимизация триботехнических показателей применяемых смазок введением в них различных присадок. Такой метод более экономичный, менее затратный и достаточно оптимальный.

Материалы и методы исследования

Термогравиметрические исследования температур плавления, термической стойкости и химической стабильности исходных компонентов $Mg_2P_4O_{12}$, $Mn_2P_4O_{12}$ и соединения $MgMnP_4O_{12}$ выполняли на приборе термического синхронного анализа NETZSCH STA 449F3 Jupiter. Измерения проводили в диапазоне температур 20–1 250°C в атмосфере воздуха, используя тигли из платины. Съемку дериватограмм производили со скоростью 10 град/мин, точность измерений составляла $\pm 3^\circ C$.

На установке ДРОН-3 в камере с медным анодом и никелевым фильтром снимали рентгенограммы веществ со скоростью 1 град/мин. Межплоскостные расстояния (d , Å) определяли по рентгенометрической картотеке¹, а относительную интенсивность линий (I , %) рассчитывали по стобальной шкале.

¹ ASTM Diffraction Data Corsand Alphabetical and Grouped Numerical Index of X-Ray Diffraction Data. From the American Society for Materials Research. Philadelphia. 1969.

Были сняты ИК-спектры поглощения тетраметафосфатов на спектрофотометре Specord — 75 ИК в области волновых чисел от 3 500 до 400 см⁻¹. Идентифицирование частот колебаний атомных групп в ИК-спектрах проводили в соответствии с данными [4]. Точность идентификации широких полос в спектрах составляла ±3 мм, узких полос ±1 мм. Спектральный и рентгеновский анализ выполнили на одних и тех же кристаллических образцах, отождествленных до равновесного состояния.

Электронно-микроскопическое исследование кристаллов присадки выполняли на электронном микроскопе TESLA BS-500 методом одноступенчатых реплик сколов образца.

Определение показателей преломления проводили иммерсионным методом на поляризационном микроскопе МП-6, фиксируя оба показателя n_g и n_p в ориентированных кристаллах в стандартном наборе жидкостей по установленной методике [5]; величину двулучепреломления $n_p - n_g$ вычисляли по разности показателей преломления. Для $MgMnP_4O_{12}$ в стеклообразном состоянии так же определен показатель преломления [6].

Измерение плотности тетраметафосфата магния-марганца выполняли пикнометрическим методом. Точность определения составляет ±0,0003 [6].

Тонкое диспергирование тетраметафосфата магния-марганца (до 40–65 нм) осуществляли на бисерной мельнице Netzsch MicroCer. На дисковой центрифуге CPS Model DC 2400 определяли размер частиц $MgMnP_4O_{12}$. Концентрацию частиц каждого размера определяли, используя центробежную седиментацию в оптически прозрачном вращающемся диске, заполненном жидкостью. В интервал размеров от 40 до 52 нм попадает наибольшее число наночастиц.

Трибологические испытания созданной СК проводили в течение 1 часа (ГОСТ 9490-75), на четырехшариковой машине трения (ЧТМ-1) при скорости вращения шпинделя с зафиксированным верхним шариком 1 400 об/мин и нагрузке на верхний шарик 196 Н, непосредственно контактирующий с тремя нижними шариками, зафиксированными в неподвижном положении специальным цанговым устройством. Шарика для четырехшариковой машины трения изготовлены подшипниковой стали. Противоизносные свойства СК оценивали по диаметру пятна износа, образующие в результате трения верхнего шарика с тремя нижними, с помощью оптического микроскопа с девятикратным увеличением МБС-9, который оборудован специальной контурной подсветкой и измерительной шкалой с соответствующей градуировкой. Измерение диаметров пятен износа, проводили по встроенной шкале в микроскоп в соответствующем диапазоне значений по границам пятен и в зависимости от кратности увеличения, учитывали поправку на фокусное расстояние. Для наибольшей достоверности, измерение каждого диаметра пятна износа проводили в нескольких положениях, с последующим вычислением среднего значения. Окончательные результаты, указанные в таблице 2, представляют значения, как результат среднего арифметического измерений пятна износа каждого шарика.

На комплексе ZYGO New View-600S определяли шероховатость поверхностей пятен износа в интервале 5÷150 мкм.

Первоначальным этапом синтеза для присадки, является получение метафосфатов магния и марганца (II).

Метафосфат магния образуется при термическом разложении однозамещенного тетрагидрата дигидрофосфата магния $Mg(H_2PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ марки «ч.д.а». Соединение тонко растирали в агатовой ступке, затем переносили в платиновую чашку. Кристаллизационную воду удаляли при 100°C в сушильном шкафу, затем чашку с образцом переносили в муфельную печь с медленным поэтапным подъемом температуры. Температура плавления циклотетрафосфата магния равна 912°C. Расплав после быстрого охлаждения образует прозрачное бесцветное

стекло, а повторное нагревание охлажденного аморфного продукта до 690°C приводит к кристаллизации циклотетрафосфата магния.

Циклотетрафосфат марганца был получен термообработкой смеси $Mn(NO_3)_2 \cdot H_2O$ и дигидрофосфата аммония $NH_4H_2PO_4$ марок «ч.д.а.».

Тщательно растертую смесь реагентов переносили в платиновую чашку, нагревали до 120°C, выдерживали 30 мин, затем плавно повышали температуру в муфельной печи до 200–250°C. Смесь начинала плавиться, происходило взаимодействие компонентов, сопровождающееся выделением газообразных веществ. Медленное повышение температуры способствовало полимеризации фосфатных группировок тетраэдрической координации.

При 600°C образовывался расплав, охлаждение которого сопровождалось стеклообразованием. Установлена температура плавления $Mn_2P_4O_{12}$, которая составила 1 020°C.

Тетраметафосфат магния-марганца получен из тетраметафосфатов магния и марганца, взятых в стехиометрическом соотношении 1:1 при плавлении компонентов. Пластичная смазка (ПС) ЛЗ-ЦНИИ, применяемая в узлах трения железнодорожного транспорта, выбрана в качестве нефтяной масляной основы созданной смазочной композиции (СК). Тетраметафосфат магния-марганца, как многофункциональная присадка, был введен в количестве 2 масс% в масляную основу ПС.

Результаты исследования

Дериватограмма $MgMn(P_4O_{12})$ имеет только один четкий, глубокий эндоэффект, что свидетельствует о плавлении без разложения полученного соединения, т. е. конгруэнтном при 1 072°C. Тетраметафосфат магния-марганца сохраняет химическую стабильность без потери массы при перегреве выше температуры плавления на 200°C в течение 2,5 ч.

Показатели преломления кристаллов соединения составляют $n_g = 1,701$, $n_p = 1,723$ величина двулучепреломления имеет значение $n_g - n_p = 0,022$. Для $MgMn(P_4O_{12})$ в стеклообразном состоянии показатель преломления $n = 1,710$. Плотность соединения равна $d = 3,292 \text{ г/см}^3$, стекла состава соединения $d = 3,351 \text{ г/см}^3$.

Сравнение штрих-рентгенограмм синтезированного соединения $MgMn(P_4O_{12})$ и исходных компонентов показало наличие новых характерных линий высокой интенсивности (табл. 1) на рентгенограмме $MgMn(P_4O_{12})$, не обнаруженных на снимках тетраметафосфатов магния и марганца (II).

Таблица 1

Характерные линии на рентгенограмме $MgMn(P_4O_{12})$

d, Å	I, %	d, Å	I, %
3,92	100	2,87	80
3,74	80	1,79	60

Составлено авторами

ИК — спектр соединения $MgMn(P_4O_{12})$ может быть интерпретирован с учетом отнесения полос в спектре к соответствующим типам колебаний следующим образом. В ИК-спектре $MgMn(PO_3)_4$ имеются четкие интенсивные полосы в интервале частот коротких валентных колебаний групп PO_2 симметричных ν_s 1 198–1 188 см^{-1} и антисимметричных ν_{as} 1 345–1 300 см^{-1} . В более длинноволновой области проявляются частоты колебаний групп PO_4 антисимметричных ν_{as} 1 048–97 см^{-1} и симметричных ν_s 835–700 см^{-1} . Причем более высока интенсивность антисимметричных колебаний связей PO_4 . Деформационные колебания для

фосфор-кислородных связей находятся в интервалах $\delta_{\text{P-O}} \delta_{\text{P-O}_2}$ 567–495 cm^{-1} и $\delta_{\text{P-O-P}}$ 479–470 cm^{-1} . Таким образом, ИК-спектр поглощения полученного соединения имеет меньшее число полос, что более характерно для циклических структур, чем для цепочечных [7]. Циклический анион такого типа состоит из четырёх атомов максимально окисленного фосфора, соединенных друг с другом через атомы кислорода. ИК-спектры исходных соединений $\text{Mg}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ и $\text{Mn}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ в кристаллическом состоянии характеризуют особенности, присущие циклическим анионам тетраметафосфатного строения.

Циклическое тетраметафосфатное строение аниона $\text{P}_4\text{O}_{12}^{4-}$ соединения подтверждено результатами восходящей хроматографии на бумаге. Для образца состава соединения $\text{MgMn}(\text{P}_4\text{O}_{12})$ на хроматограмме четко идентифицируется лишь единственное пятно, соответствующее тетраметафосфатному аниону (с $R_f = 0,16$) [8]. Следы других форм анионов, которые могли вследствие гидролиза появиться на хроматограмме, не фиксируются даже при повторном анализе.

Электронномикроскопическое изучение кристаллической и стеклообразной форм $\text{MgMn}(\text{P}_4\text{O}_{12})$ на электронном микроскопе TESLA BS-500 показало, что кристаллы этого вещества обладают незначительной проницаемостью для электронного пучка, могут расщепляться на очень тонкие пластины, что указывает с высокой долей вероятности на совершенную форму кристаллического образца.

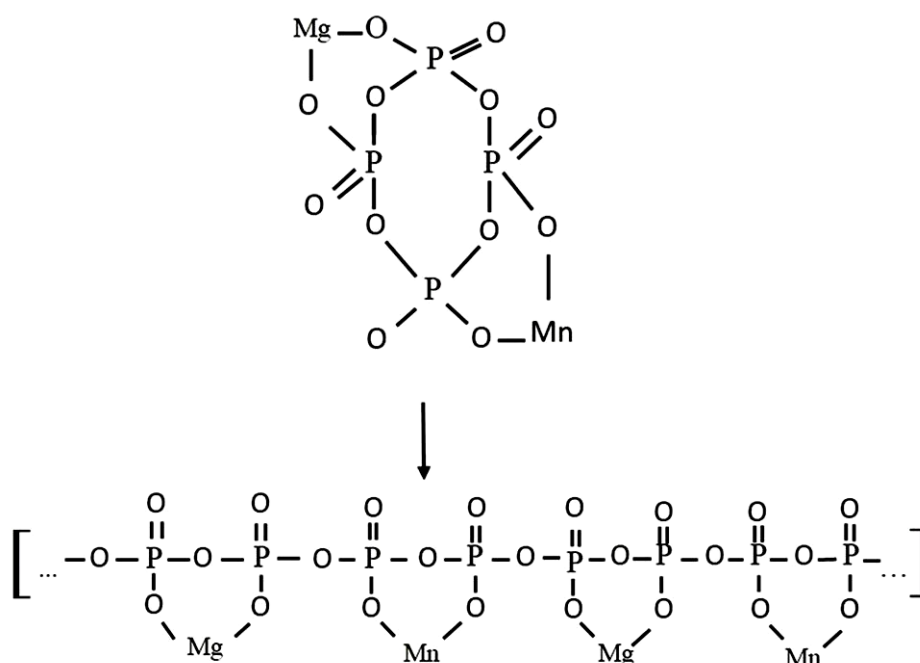


Рисунок 1. Преобразование циклической формы аниона в линейную тетраметафосфата магния — марганца $\text{MgMn}(\text{P}_4\text{O}_{12})$ (предоставлено авторами)

Присоединяя кислород из окружающей среды, циклическая структура превращается в длинноцепочечную (рис. 1), сохраняя стехиометрию состава, и состоит из тетраэдрических группировок PO_4 . При меняющемся режиме работы узла трения происходит обмен составными структурными фрагментами и, как следствие, изменение степени полимеризации фосфатных анионов. Линейные формы анионов с большим отрицательным зарядом, ориентированно адсорбируются на микронеровностях, обладающих повышенным запасом энергии, и образуют на стальных поверхностях смазочный слой с низким сопротивлением сдвигу в зоне трения.

Обсуждение результатов

По данным триботехнических испытаний, а также по физико-химическим свойствам созданной композиции (СК), приведенным в таблицах 2 и 3, можно сделать следующие выводы.

По данным таблиц 2 и 3 видно, что при функционировании присадки в СК в процессе эксплуатации первоначальный рельеф поверхности с выраженными шероховатостями трансформируется в плосковершинный с микронеровностями гораздо меньшего порядка. Такой результат является следствием ориентированного расположения антифрикционных защитных слоев вторичных структур и сохранения структурного каркаса ПС. Поэтому уменьшаются контактные локальные давления в узле трения, улучшаются триботехнические показатели СК, повышаются длительность и надежность работы трибосистемы.

Таблица 2

Диаметр и шероховатость поверхности пятен износа

Испытуемая смазочная среда	Диаметр пятна износа, мм			Среднее значение	Шероховатость R _a , мм
	измеренный				
ЛЗ-ЦНИИ	0,548	0,561	0,541	0,550	2,520
ЛЗ-ЦНИИ + 2 % присадки	0,359	0,340	0,331	0,343	1,085

Составлено авторами

Таблица 3

Триботехнические и физико-химические свойства СК

Показатель	ЛЗ-ЦНИИ	ЛЗ-ЦНИИ + 2 % присадки
Пенетрация при 25°C (ГОСТ 5346-78)	228	210
Температура каплепадения °C (ГОСТ 6793-74)	130	194
Коллоидная стабильность, % выделявшегося масла (ГОСТ 7142-74)	22	10
Коррозионное воздействие на металл (ГОСТ 9.080-77)	Выдерживает	Выдерживает
Массовая доля воды, % (ГОСТ 2477)	Следы	Отсутствие
Содержание механических примесей, % (ГОСТ 6479)	Отсутствие	Отсутствие

Составлено авторами

Как следует из данных таблицы 2, среднее значение пятна износа для созданной СК уменьшилось на 38 %, а значения средней шероховатости поверхностей пятна износа образцов на 43 %.

Анализ данных таблицы 3 позволяет сделать вывод об оптимизации физико-химических и реологических свойств исходной ПС посредством введенной присадки, т. к. созданная СК в жестких режимах эксплуатации показала высокую термостабильность и хорошие противоизносные свойства. Отсутствие механических примесей и следов воды свидетельствует об эффективном смазочном действии и химической устойчивости СК с синтезированной присадкой $MgMn(P_4O_{12})$.

Полученные данные триботехнических исследований коррелируют с результатами физико-химического анализа.

Сопоставление ИК-спектров СК с присадкой после эксплуатации и исходного смазочного материала ЛЗ-ЦНИИ без присадки показывает, что валентные колебания связей С-Н в метильных группах характеризуются частотами в интервалах 1 390–1 370, 1 475–1 430, 2 880–2 855, 2 970–2 940 cm^{-1} , интенсивность которых незначительно изменилась после испытаний. Частоты колебаний карбоксильных групп симметричных ν_s 1 410–1 325 cm^{-1} и антисимметричных ν_{as} 1 600–1 555 cm^{-1} в этих интервалах сохраняют интенсивность средней силы как до, так и после испытаний.

В ИК-спектре присадки после испытаний появились признаки более характерные для цепочных полифосфатов, например, полосы поглощения симметричных ν_s и антисимметричных ν_{as} связей PO₃, вызванные появлением фосфоркислородных тетраэдров, имеющих лишь одну поделенную вершину [9]. Это полосы поглощения ν_{as} PO₂ — 1 277 см⁻¹ и ν_s PO₂ — 1 112 см⁻¹, а также полосы ν_{as} PO₃ — 920 см⁻¹, ν_s PO₃ — 697–685 см⁻¹. Две полосы в диапазоне 658–580 см⁻¹ характеризуют колебания всей цепочки P-O-P как единого образования.

Следовательно, циклическая форма аниона P₄O₁₂⁴⁻ присадки (рис. 1) при трении преобразуется в линейную форму, состоящую из непрерывных цепей P-O-P, расположенных вдоль спайности волокна с тетраэдрической координацией каждого атома фосфора [9].

Выводы

Противоизносная и противозадирная присадка MgMn(P₄O₁₂) была получена при сплавлении тетраметафосфатов магния и марганца. Комплексом методов физико-химического анализа определено циклическое строение аниона тетраметафосфата магния-марганца. Эффективное смазочное действие присадки проявляется в процессе изменения строения аниона из циклического в линейный с большим отрицательным зарядом, что способствует ориентированной адсорбции СК на металле поверхностей трения [10]. Проведенные исследования показали более оптимальные значения (по сравнению с нормативными) триботехнических и физико-химических свойств созданной СК, т. к. тетраметафосфат магния-марганца работает как многофункциональная полимерная неорганическая присадка. На основании полученных результатов также сделано важное заключение о молекулярном механизме смазочного действия созданной СК в трибосистеме.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ермаков С.Ф. Влияние смазочных материалов и присадок на триботехнические характеристики твердых тел / Пассивное управление трением // Трение и износ — 2012. — Т.33. — №1. — С. 90–111. — ISSN 0202.
2. Механизм смазочного действия присадок полифосфатов и гетерополифосфатов в трибосистемах. В.И. Колесников, Ю.Ф. Мигаль, М.А. Савенкова [и др.] // Журнал прикладной химии. — 2017. — № 5. — С. 609–619 — ISSN 0044-4618.
3. Свойства смазочных материалов ПУМА и БУКСОЛ, модифицированных неорганическими присадками двойных полифосфатов. / В.И. Колесников, М.А. Савенкова, В.В. Авилов [и др.] // Трение и износ. — 2015. — Т. 36. — № 3. — С. 273–281. — DOI 10.3103/S1068366615030071.
4. Мельников П.П. Физико-химическое исследование фосфатов: Сборник / П.П. Мельников, Л.Н. Комисарова. — Минск. Наука, 1981 — 101 с.
5. Мельникова, Л.В. Применение бумажной хроматографии в анализе полифосфатных соединений / Л.В. Мельникова, М.А. Савенкова, И.В. Мардиросова // Хроматографический журнал. — М: 1995 — № 4. — С. 1–55.
6. Татарский, В.Б. Кристаллооптика и иммерсионный метод исследования минералов. Часть 2 / В.Б. Татарский — Москва: Недра .2005. — 297 с.
7. Кузьменков, М.И. Химия и технология метафосфатов. / М.И. Кузьменков, В.В. Печковский, С.В. Плышевский. — Минск: Университетское., 1985. — 19 с.

8. Трибологические исследования для разработки модификаторов трения в системе «Колесо-рельс» / С.М. Захаров, И.Г. Горячева, А.П. Краснов [и др.] / Трение и износ. — 2015. — Т.36. — № 6. — С. 468–475. — DOI 10.3103./510683661.
9. Улучшение трибологических параметров смазочных материалов введением неорганической полимерной присадки / В.И. Колесников, М.А. Савенкова, А.П. Сычев [и др.] // Вестник машиностроения. — 2021. — № 1 — С. 329–332. — DOI 10.3103/S1068798210-40134.
10. Механизм смазочного действия присадок полифосфатов и гетерополифосфатов в трибосистемах / В.И. Колесников, М.А. Савенкова, Ю.Ф. Мигаль [и др.] // Научная статья. — 2020. — т. 90. — № 5 — С. 743–753(2017). — URL: <https://doi.org/10.1134/S1070427217050135> (дата обращения 03.05.2023).

Savenkova Mariya Andreevna

Rostov State Transport University, Rostov-on-Don, Russia
E-mail: him@rgups.ru

Savenkova Anna Igorevna

Southern Federal University, Taganrog, Russia
E-mail: annushka_koroleva@mail.ru

Volyanik Svetlana Alekseevna

Rostov State Transport University, Rostov-on-Don, Russia
E-mail: him@rgups.ru

Avilov Viktor Vladimirovich

Rostov State Transport University, Rostov-on-Don, Russia
E-mail: avilov_victor@mail.ru

Magnesium-manganese tetramethaphosphate is a multifunctional additive for greases

Abstract. The authors present data on the synthesis of a multifunctional inorganic phosphorus-containing lubricant additive LZ-TsNII. The article considers the structure of the magnesium-manganese tetramethaphosphate anion, studied using a complex of physico-chemical analysis methods: thermogravimetric analysis, IR spectroscopy, tribological tests. The authors studied changes in the structure of the compound during friction and presented judgments about the molecular mechanism of the lubricating action of the created lubricant composition. According to the results of the study, it was revealed that when the additive functions in the lubricant composition during operation, the initial surface relief with pronounced roughness is transformed into a flat-topped one with much smaller micro-dimensions. According to the authors, this result is a consequence of the oriented arrangement of the antifriction protective layers of the secondary structures and the preservation of the structural framework of the grease. Therefore, local contact pressures in the friction unit are reduced, tribotechnical parameters of the lubricant composition are improved, and the duration and reliability of the tribosystem as a whole are increased, which allows to improve the performance characteristics of the structure.

As a result of the conducted research, the authors have established a significant improvement in the performance characteristics of the initial grease due to the use of a multifunctional additive that makes it possible to vary the load, temperature and chemical stability of the lubricating layer, which will generally increase the wear resistance of various friction units. The use of the additive proposed by the authors, containing magnesium-manganese tetramethaphosphate, leads to an increase in the resource of railway equipment and building structures operated under various friction conditions.

Keywords: polymer inorganic phosphates; anion structure; tetramethaphosphate structure; multifunctional additive; lubricating effect; tribosystem; friction units