

УДК 631.3.02-049.3

Дунаев А.В., кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник;
Фильков М.Н., кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник

*Федеральное государственное бюджетное научное учреждение
«Федеральный научный агроинженерный центр ВИМ»,
г. Москва, Российская Федерация*

СЕРПЕНТИНОВЫЙ ТРИБОТЕХНИЧЕСКИЙ СОСТАВ «САРАНОВСКИЙ». ПРИГОТОВЛЕНИЕ И СРАВНИТЕЛЬНЫЕ ИСПЫТАНИЯ

***Аннотация.** В статье приведены трибологические исследования высокодисперсных порошков минералов группы серпентина – гидросиликатов магния $Mg_6[Si_4O_{10}](OH)_8$ и близких к ним серпентиновых ремонтно-восстановительных составов или геомодификаторов трения. Проведено более 5000 трибоиспытаний 80 различных композиций. В создании серпентинового триботехнического состава в Наноцентре ГОСНИТИ использованы отходы флотации хромовых руд Сарановского горнорудного предприятия*

Сравнительные испытания показали, что трибосостав «Сарановский» в моторном масле М-10Г_{2К} среднего класса качества приблизил его триботехнические свойства к лучшему в мире моторному маслу фирмы Mobil до коэффициента трения 0,04.

***Ключевые слова:** минералы, измельчение, микроскопия, дифрактометрия, триботехнические испытания, коэффициент трения.*

Введение

Нетрадиционная триботехника с применением органических, металлических и минеральных триботехнических составов позволяет проводить безразборный ремонт изношенных узлов трения самой различной гражданской и военной техники. С 1942 г она развивалась медленно, но с 2000 гг. уже насчитывалось около 200 разнообразных триботехнических составов, из которых в странах Европы, Азии, Америки широко используется несколько десятков.

В России благодаря простоте приготовления, применения и эффективности наиболее широкое применение нашли порошки минералов группы серпентина. Их создание и обоснование применения

произошло в 80-90-х гг. в Санкт-Петербургских и многих других научно-исследовательских институтах России.

В последние 25 лет расширяется применение нетрадиционных триботехнических материалов для эффективного безразборного восстановления работоспособности изношенных узлов трения самой различной, особенно в РФ, но также в Финляндии, Японии, Германии, Китае. Разработка [1-6] и апробация [7-18], например, минеральных трибоматериалов особенно расширяется в РФ, а общее разнообразие трибоматериалов (более 200) известно во многих странах Европы, в Азии, Африке, Америке. Но с 2000 гг. в РФ выдвинулись наноалмазные трибосоставы [19], а в 2015 г. – появились наноразмерные углеродные волокна Красноярского института химии и химической технологии.

Среди трибоматериалов для безразборного ремонта пока особенно привлекательны порошки минералов группы серпентина благодаря простоте приготовления, применения и эффективности. Их зарождение произошло в Санкт-Петербурге в 80-х гг. [1, 3, 5], обоснование применения – в институте Механобр [3], в ИМАШ РАН [2], во многих других НИИ, а первый опыт использования – в НПИФ «Энион-Балтика», НПЦ «Руспромремонт» [13], ООО «СУПРОТЕК», в десятках других гражданских и военных организаций РФ, Японии, Финляндии, Китая, Франции, Германии, Египта, Греции и др. [7-18].

Одно из исследований в ГОСНИТИ имело целью создание стабильного по минералогии и трибосвойствам ремонтно-восстановительного состава из отходов производства горнорудных предприятий.

Основная часть

Использованные материалы, приборы и оборудование. В качестве сырья использованы отходы флотации горнорудного комбината «Сарановский» Чусовского р-на Пермского края на западном склоне Урала. Первичное сырье – руда комбината состоит, по данным ГНЦ РФ АО «Гиредмет», на 95% из хромшпинелида – промышленного источника хрома и силиката, представленного серпентином, развитым по пироксену и редко по оливину. А отходы флотации на хромовые минералы (по данным того же НИИ) состоят, в основном, из минерала лизардитовогобастит по ортопироксену и апооливиновоголизардита ($Mg_3[Si_2O_5](OH)_4$). С незначительным содержанием хромшпинелида ($(Mg,Fe)(Cr,Al,Fe,Ti)_2O_4$ в отходах может быть немного хлоритов, кальцита и граната.

В приготовлении трибосостава в Наноцентре ГОСНИТИ использовали: электрошкаф СНОЛ (до 350 °С); виброгрохот «Analizzate 3Pro» (сита 20, 25, 32, 50 и 100 мкм); шаровую планетарную мельницу «АКТИВАТОР 2SL» (порошок 70 г, стальные шары 15 мм – 10 шт., 10 мм – 20 шт. и 6 мм – остальное до 350 г.; длительность измельчения 5 и 10 мин); инвертированный металлографический микроскоп «OLIMPUSGX 51»; рентгеновский дифрактометр XRD 6000 с библиотекой спектров «ICDD»; трибометр TRB-S-DE со стальной трибопарой «палец-диск» в масле М-10Г₂КВ режиме ступенчатого нагружения до давления 218 МПа, скорости скольжения 1 м/с, пути трения 1500 м.

Приготовление и испытания трибосостава «Сарановский». Исходный порошок на сите 1 мм был очищен, в течение часа при 105 °С высушен, фракционирован на сите 100 мкм виброгрохота, подвергнут измельчению на мельнице и повторному фракционированию на сите 50 мкм. Вид полученного порошка приведен на рисунке 1, а микрофотография его частиц – на рисунке 2.



Рисунок 1 – Фракционирование порошков на виброгрохоте «Analizzate-3 Pro»; порошок слева – исходный, в центре – обработанный, он стал светлее; справа порошок «ИКСАР»; в пробирках трибосоставы «Сарановский», РВД; в баночках – порошки ГМТ из Грузии

Полученные результаты. Свойства ГМТ «Сарановский». По данным рентгено-фазового анализа порошок представляет собой частицы минерала Лизардита - основной триботехнический составляющий серпентина. Кристаллы его формируются в моноклинной системе. Цвет измельченного порошка серо-желтый, плотность 2550 кг/м³, твердость по минералогической шкале 2,5.

На рисунке 2 видно, что большая доля частиц имеет размеры 1-5 мкм, но имеются редкие агломераты до 40 мкм. Средний размер частиц – 2,3 мкм. Так как по 25-летней практике и по ТУ на ГМТ

оптимальным размер частиц 1-25 мкм [2, 10], то трибосостав «Сарановский» по фракционному составу удовлетворителен.

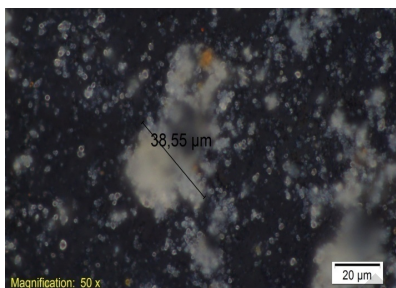


Рисунок 2 – Микрофотография частиц трибосостава «Сарановский» на микроскопе OLIMPUS GX51

По выступлениям участников конференции в ГК РОСНАНО 15.01.2009 и по некоторым публикациям [2, 5, 7, 10] соединения хрома в GMT вредны. Поэтому порошки до и после измельчения были подвергнуты дифрактометрии (рисунок 3).

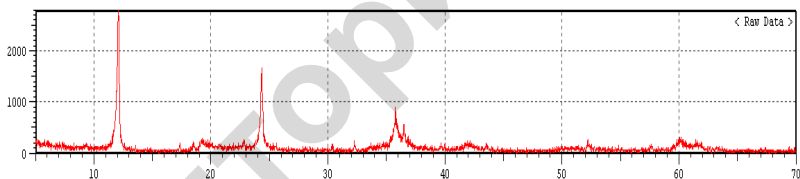


Рисунок 3 – Дифрактограмма порошка GMT «Сарановский»: идентифицирован Lizardite-1T

Выявлено, что из всех веществ при поиске в основных томах библиотеки ICDD соединения хрома не выявлены. В GMT «Сарановский» по ICDD выявлены:

- $(\text{Mg,Al})_3(\text{Si,Fe})_2\text{O}_5$ – AluminumIronMagnesiumSi, Lizardite-1T – основной минерал группы серпентина;
- $\text{Ni}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ – NickelSilicateHydroxide, Pecoratite-2Mc1 – вторичный минерал группы серпентина, как примесь;
- $\text{Ni}_5\text{Al}_4\text{O}_{11}\cdot 18\text{H}_2\text{O}$ – NickelAluminumOxideHydroxide – другая примесь.

Следует отметить, что параллельно исследованный GMT от ООО «СТАНРУС» для «W1-технологии» [8] представляет собой смесь более 12 минералов, из которых 2 не относятся к минералам

группы серпентина, 6 представлены алюминиевыми гидросиликатами, один – гидросиликат железа, один – гидросиликат смешанного состава (железа, магния и алюминия) и лишь один – гидросиликат магния: $Mg_3[Si_2O_5](OH)_4$ – MagnesiumSilicateHydroxide, Clinochrysotil.

Сравнительные триботехнические испытания ГМТ «Сарановский». Результаты испытаний нескольких трибосоставов приведены на рисунке 4.

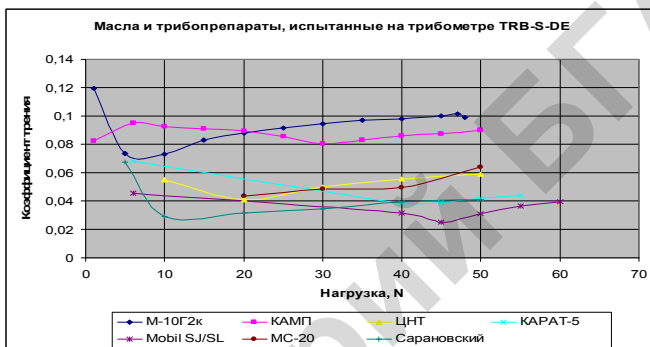


Рисунок 4 – Коэффициенты трения стальной трибопары «палец-диск» в масле фирмы Mobil классов SJ/SL по API и 05W-30 по SAE, а также в масле M-10Г_{2К} (ЗАО Роснефть) и с введенными в нем трибосоставами: профилактический КАМП (ООО «Авгостанкопром»), серпентиновые ЦНТ (ООО «ЦНТ»), МС-20 (ГОСНИТИ и ООО «РИП»), «Сарановский» (ГОСНИТИ и ВИЭСХ), и наноалмазный КАРАТ-5 (ООО «Реал-Дзержинск» и Красноярский ИХХТ).

Трибоиспытания показали высокую нагрузочную и антифрикционную эффективность масла фирмы Mobil, по-видимому, одного из лучших мировых, совпадение антифрикционных свойств составов ЦНТ и МС-20, предположительно аналогичных по сырью и технологии приготовления. Хорошие антифрикционные свойства подтвердили наноалмазные составы КАРАТ-М и КАРАТ-5. А ГМТ «Сарановский» (ГОСНИТИ и ВИЭСХ) выявлен лучшим из серпентиновых и приближает трибосвойства моторного масла M-10Г_{2К} среднего уровня качества, класса CC по API, к высшим трибосвойствам масла фирмы Мобил.

Механизм образования серпентиновымитрибосоставами покрытий до сих пор не обоснован. Их, как углеродных пленок, подобных diamond-likefilms (DLS), после публикации статьи-отчёта китайских

исследователей [20], впервые 15.01.2009 г. на конференции в ГК «Роснано» представил к.б.н. Павлов О.Г. Ранние версии о природе таких покрытий образованием металлокерамики, природных пленочных зеркал скольжения, диффузией ионных компонентов порошков в поверхности трения и их необычной трансформации на глубину до 1 мм, а также микро-металлургическими процессами, образованием карбидов железа. противоречивы и не соответствуют составу покрытий. Однако механизм образования от ГМТ углеродных трибопокрытий в публикациях Павлова О.Г. пока не представлен.

Обобщены известные отечественные [1, 3-9, 11, 15, 18], зарубежные [20-28] и выявленные нами [17] особенности ГМТ-покрытий. Это – зеркальная чистота ($Ra \approx 0,07$ мкм [20]) и прозрачность, высокая твердость ($HV 1100-1850$ кгс/см² [4]), оранжево-золотистый цвет, окрашиваемость [15], стойкость против травления раствором азотной кислоты [8], сопротивление 10-12 Ом/см, повреждаемость электричеством, содержание углерода до 90 % [20], ускорение образования с введением по предложению Павлова О.Г. углеродной сажи, отсутствие в покрытии исходных компонентов ГМТ [20], дальнейшее наращивание и без ГМТ и даже на сухую.

Проанализированы зарубежные исследования по созданию и анализу свойств углеродных триботехнических покрытий (Diamond-Like Carbon Films) [21-23], а также комплекс (24 статьи) их разносторонних исследований [24]. Приняты во внимание и исследования покрытий на основе соединений атомов углерода с водородом [25], карбоновых [26, 27], алмазных [28] покрытий. Но главное внимание было уделено исследованиям покрытий от серпентинных составов, проведенных в лаборатории трибологии Пекинского университета Циньхуа [20].

Из анализа всех данных предположено, что в начале, при измельчении частиц ГМТ происходит их физическая активация, физико-химические преобразования [17], очистка поверхностей трения и открытие ювенильных поверхностей кристаллов абразивным действием минералов, на них, как выявлено в ИЦ «ЛИК» [15], создается, минеральное сталагмитовое основание (рисунок 5), а на нём, с возможным участием трибоплазмы [4], идут карбонизация (sp^3) и трибополимеризация компонентов среды [20-24] в ГМТ-покрытие. В нем продуктами износа вкраплены карбиды, оксиды и гидроокиси железа [20]. Расчетная толщина покрытия по Любимову Д.Н. 600 мкм, а в практике НПИФ «Энион-Балтика» до 1000 мкм.

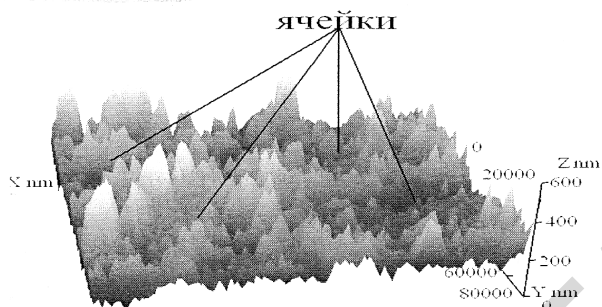


Рисунок 5 – Топография поверхности после трения в смазочной композиции с GMT: видна пространственная сталагмитовая структура, выросшая по граням кристаллов металлов, на которой и растет антифрикционное GMT-покрытие.

Полагаем, что наращивание углеродсодержащего GMT-покрытия даже в последующем отсутствии GMT идет благодаря трибоактивации поверхностей [3], а также при неординарной химической активности атомов углерода с их не скомпенсированными поверхностными связями, возможностями sp^1 , sp^2 , sp^3 гибридизации [6], хемосорбцией ими углеводородов смазки, а при работе сопряжений на сухую – даже углекислого газа из окружающей среды.

Это, по-видимому, подтверждается пионерами внедрения GMT фактом ускорения роста покрытий при вводе в GMT кузнечной сажи, образованием тех же углеродных алмазоподобных пленок и GMT-покрытий наноалмазными составами КАРАТ-М, КАРАТ-5 и наноуглеродными волокнами «GRAF-SB» Красноярского ИХХТ СО РАН, где на поверхностях трибопар образуются цепочки Me-C-C-C.

При GMT-обработке из выпускного тракта ДВС идет повышенное паро- и водовыделение (до 1,5 л за 5-10 мин). Это можно объяснить разрушением в выпускном тракте ДВС водомасляного шлама активированными отработавшими газами от сгоревших компонентов GMT.

В Тамбовском ФГБНУ ВНИИТиН были проведены 250-часовые эксплуатационные испытания трибосостава «Сарановский» в дизелях тракторов МТЗ-82, МТЗ-1221и ДТ-75М. Испытаниями было отмечено общее снижение расхода топлива тракторов на 5-8 %, угара моторного масла на 10-12 %, а дымности отработавших газов на 8-15 %. Но самое главное - содержание железа в моторных маслах уменьшилось по сравнению с содержанием в предыдущий пе-

риод работы также 250 часов, на 20-25 %. Это свидетельствовало о действительно противоизносном свойстве трибосостава и об увеличении срока службы испытанных дизелей, что еще раз подтвердило известную с начала 90-х гг. [6-8, 10, 12-14, 16-18] эффективность ГМТ-технологии.

Заключение

Результаты исследований дают основания считать, что ГМТ «Сарановский» из промышленных отходов, содержащий основным минералом Лизардит 1Т, удовлетворительный, а создание искусственного ГМТ из промышленных материалов выполнено. Выявлена перспективность производства и широкого использования ГМТ на основе отходов флотации комбината «Сарановский». Полученный ГМТ может использоваться для безразборного восстановления работоспособности изношенных ДВС, силовой передачи. Для гидропривода его порошок требует выделения фракции до 10 мкм седиментацией крупных частиц и выделения из верхней части суспензии мелкой фракции.

Гипотеза образования ремонтно-восстановительных покрытий в сопряжениях трения может содержать: физико-химические преобразования и активацию частиц ГМТ при их измельчении, открытие ими ювенильных поверхностей кристаллов, образование на них минеральной сталагмитовой структуры, а на ней, с возможным участием трибоплазмы, идут карбонизация и трибополимеризация компонентов среды. После удаления трибосостава дальнейший рост покрытий возможен благодаря их трибоактивации и неординарным свойствам атомов углерода.

250-часовые эксплуатационные испытания трибосостава в ФГБНУ ВНИИТиНв дизелях трех Российских тракторов показали снижение расхода топлива на 5-8 %, угара масла на 10-12 %, дымности газов на 8-15 %, а содержания железа в маслах на 20-25 %. Это еще раз подтвердило известную с конца 80-х гг. эффективность безразборного ремонта серпентиновыми составами в увеличении ими срока службы автотракторной техники.

Список использованной литературы

1. Ващенко А.В., Казарезов В.В., Таловина И.В., Костенко В.В. Серпентины в триботехнике – Минералогия.- № 1, 2002.- с. 12-17.
2. Дроздов Ю.Н., Буяновский И.А., Зеленская М.Н., Гостев Ю.В., Новиков В.И., Заславский Н.Р. и другие. Новая противоизносная и

антифрикционная ресурсовосстанавливающая композиция присадок к смазочным материалам. Проблемы машиностроения и надежности машин. М.: 2004. - № 5. - с. 50-53.

3. Зуев В.В. Конституция, свойства минералов и строение земли (энергетические аспекты). С.-Пб: Наука. - 2005. - 400 с.

4. Сокол С.А., Дунаев А.В. Формирование катализатором «Evo@lution» в зонах трения алмазоподобных углеродных пленок. Материалы международной конференции «Проблемы синергетики в трибологии, трибоэлектрохимии, материаловедении и мехатронике». Новочеркасск: 2011. - с. 133-137.

5. Телух Д.М., Кузьмин В.П., Усачев В.В. Введение в проблему использования природных слоистых гидросиликатов в трибосопряжениях. Интернет-журнал «Трение, износ, смазка», 2009. - № 3. - С. 13-17.

6. Лавров Ю.Г. Повышение долговечности корабельных ДВС введением неорганических присадок природного происхождения. Диссертация на соискание ученой степени к.т.н. С.-Пб.: ВМА.- 1997. - 288 с.

7. Шабанов А.Ю. Очерки современной автохимии, мифы или реальность. СПб.: 2004. - 216 с.

8. ГНЦ РФ. ФГУП «ЦИАМ им. П.И. Баранова». Отчет о НИР № 13505, 31.10.2008 г. «Исследование влияния триботехнического состава «WL-авиа» на изменение свойств основных деталей двигателей семейства М-14 на основании результатов стендовых испытаний». М.: 2008. - 35 с.

9. Любимов Д.Н., Долгополов К.Н. и др. Структура смазочных слоев, формируемых при трении в присутствии присадок минеральных модификаторов трения. Трение и износ.- 2009, № 5 (30), с. 516-521.

10. Белый И.Ф., Меркулов А.Ф., Белый В.И., Голубев И.Г. Эффективное использование антифрикционных добавок к трансмиссионным и моторным маслам. М.: ФГНУ «Росинформагротех», 2011. - 52 с.

11. Васильков Д.В., Пустовой И.Ф., Пустовой Н.И. Анализ поверхностного слоя, формируемого минеральными модификаторами поверхности трения. М.: Труды ГОСНИТИ.- Т. 107, ч. 2. - 2011. - с. 11-13.

12. Чечет В.А. Избирательный способ ремонта агрегатов машин. М.: Труды ГОСНИТИ, 2011. - Т. 107, ч. 2.-с. 34-37.

13. Пустовой И.Ф. 14-летний опыт Питерской РВС-технологии. М.: Труды ГОСНИТИ, 2011.- Т. 107, ч.2.-с. 38-40.

14. Остриков В.В., Бусин И.В., Попов С.В. Увеличение ресурса работающего моторного масла и повышение его противоизносных свойств. М: Труды ГОСНИТИ. - 2012.- Т. 109, ч.1.-с. 81-84.

15. Долгополов К.Н., Потеха В.Л., Любимов Д.Н. Трибология геомодифицированных смазочных материалов: монография. – Гродно: ГГАУ, 2013. – 430 с.

16. Дунаев А.В., Лялякин В.П., Соловьев Р.Ю. Технологические рекомендации по повышению ресурса агрегатов тракторов ремонтно-восстановительными добавками к смазочным маслам. М.: ФГБНУ «Росинформагротех».- 2013.- 96 с.

17. Дунаев А.В., Шарифуллин С.Н. Модернизация изношенной техники с применением трибопрепаратов. Казань: Издание Казанского университета.- 2013.-272 с.

18. Лазарев С.Ю. О концептуальных вопросах исследований в области трибологии природных минеральных материалов. М: Труды ГОСНИТИ.- Т. 124, ч. 2.- 2016, с.- 47-52.

19. Пузырь А.П. и др. Перспективы использования детонационных наноалмазов с повышенной коллоидной устойчивостью в технических областях. Нанотехника, 2006.- № 4 (8).- с. 96-95.

20. Yuansheng, J. and Shenghua, L. Superlubricity of in situ generated protective layer on worn metal surfaces in presence of $Mg_6Si_4O_{10}(OH)_8$ /. Edited by Ali ErdemirElsevier B.V., 2007. In Book «Super-lubricity», edited by Ali Erdemir and Jean-Michel Martin. Elsevier, 2007. Radarweg 29, PO Box 211, 1000 AE Amsterdam, The Netherlands the Boulevard, Langford Lane, Kidlington, Oxford OX5 1GB, UK, pp. 445-469.

21. Erdemir A. and Eryilmaz. O.L. Superlubricity in Diamondlike Carbon Films. In Book «Superlubricity». Edited by Ali Erdemir and Jean-Michel Martin. 2007. Elsevier. Radarweg 29, PO Box 211, 1000 AE Amsterdam, The Netherlands the Boulevard, Langford Lane, Kidlington, Oxford OX5 1GB, UK. pp. 253-272.

22. Makoto Kano. Overview of DLC-Coated Engine Components. In Book «Coating Technology for Vehicle Applications». Sung Chul Cha Ali Erdemir Editors. Springer International Publishing. Switzerland. 2015. pp. 37-62.

23. Nagashima So and Moon Myoung-Woon. Diamond-Like Carbon Coatings with Special Wettability for Automotive Applications. In Book «Coating Technology for Vehicle Applications». Sung Chul Cha Ali Erdemir Editors. Springer International Publishing. Switzerland. 2015. pp. 191-202.

24. Tribology of Diamond-Like Carbon Films. Fundamentals and Applications. Christophe Donnet Ali Erdemir Editors. 2008, Springer Science + Business Media, LLC. 664 p.

25. Fontaine J. and Donnet. C. Superlow Friction of a-C:H Films: Tribochemical and Rheological Effects. In Book «Superlubricity». Edited by Ali Erdemir and Jean-Michel Martin. Elsevier. Radarweg 29, PO Box 211, 1000 AE Amsterdam, The Netherlands the Boulevard, Langford Lane, Kidlington, Oxford OX5 1GB, UK. pp. 273-294.

26. Freyman C., Zhao B. and Chung. Y.-W. Suppression of Moisture Sensitivity of Friction in Carbon-Based Coatings. In Book «Superlubricity» Edited by Ali Erdemir and Jean-Michel Martin. Elsevier. Radarweg 29, PO Box 211, 1000 AE Amsterdam, The Netherlands the Boulevard, Langford Lane, Kidlington, Oxford OX5 1GB, UK. pp. 295-310.

27. Street K.W., Miyoshi Jr., K. and Vander Wal R.L. Application of Carbon Based Nano-Materials to Aeronautics and Space Lubrication. In Book «Superlubricity» Edited by Ali Erdemir and Jean-Michel Martin. Elsevier. Radarweg 29, PO Box 211, 1000 AE Amsterdam, The Netherlands the Boulevard, Langford Lane, Kidlington, Oxford OX5 1GB, UK. pp. 311-340.

28. De Barros Bouchet M.I. and Kano M. Superlubricity of Diamond/Glycerol Technology Applied to Automotive Gasoline Engines. In Book «Superlubricity». Edited by Ali Erdemir and Jean-Michel Martin. Elsevier. Radarweg 29, PO Box 211, 1000 AE Amsterdam, The Netherlands the Boulevard, Langford Lane, Kidlington, Oxford OX5 1GB, UK. pp. 471-492.

Abstract. The article describes the tribological study of vysokodispersnye powders of the serpentine group minerals – magnesium hydrosilicates $Mg_6[Si_4O_{10}](OH)_8$ and similar serpentine repair compositions or geomodifiers friction. Conducted more than 5000 tribosphenic 80 different songs. In creating serpentine jarrahdale composition in the Nanocenter GOSNITI waste is used flotation chrome ore Deposit mining facility Comparative tests showed that tribolistas "Sarnowski" in the engine oil M-10G2K middle class quality brought its tribological properties to the world's best motor oil company Mobil to the coefficient of friction of 0.04.

Key words: minerals, crushing, microscopy, diffraction, tribological testing, the friction coefficient.