

С.В. Кислов<sup>1</sup>, e-mail: info@mico-tech.com; П.В. Балаш<sup>1</sup>, e-mail: info@mico-tech.com; В.Г. Кислов<sup>2</sup>, e-mail: geoen@mail.ru;

А.В. Сказочкин<sup>3</sup>, e-mail: avskaz@rambler.ru

<sup>1</sup> ООО «Научно-производственный центр «Технологии минеральных покрытий» (Москва, Россия).

<sup>2</sup> ООО «Научно-производственное объединение «Геоэнергетика» (Калуга, Россия).

<sup>3</sup> Калужский филиал Российской академии народного хозяйства и государственной службы при Президенте РФ (Калуга, Россия).

## МИНЕРАЛЬНЫЕ МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПОКРЫТИЯ – НОВЫЙ ВИД ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ ДЛЯ КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

В статье приведены результаты специальных и комплексных испытаний (износостойкости, пластичности, коррозионной стойкости) деталей и их имитаторов, используемых в арматуростроении, а также при создании турбинного и насосного оборудования, с минеральными покрытиями и без покрытий. Образцы с минеральным покрытием показали повышение износостойкости в 4–5 раз (до 50 раз) по сравнению с образцами без минерального покрытия, отсутствие признаков схватывания, выдержали испытание на пластичность (соответствуют ГОСТ Р 9.317-2010) и коррозионную стойкость в течение 650 часов в камере повышенной влажности.

**Ключевые слова:** минеральные покрытия, износостойкость, коррозионная стойкость, поверхность.

Основными показателями качества деталей, узлов и механизмов являются надежность и КПД, которые в значительной степени определяются свойствами поверхностных слоев деталей и их соединений: коррозионной стойкостью, износостойкостью, коэффициентом трения, контактной жесткостью, прочностью посадок, герметичностью соединения, пределом выносливости. Причина низкого ресурса деталей и других элементов конструкций в значительной степени может быть связана с коррозионным повреждением и износом их поверхностных слоев. Для устранения и/или торможения процессов, протекающих на границе «металл – среда», негативно воздействующих на работоспособность материалов, применяют различные виды поверхностной обработки.

Защита материалов от износа и коррозии, снижение трения пар материалов путем нанесения за-

щитных покрытий или же модификации поверхности является одним из важных направлений развития материаловедения, успешное продвижение по которому позволяет значительно уменьшить расход металлов, повысить качество и долговечность работы оборудования, существенно увеличить производительность труда, сэкономить материальные, трудовые и энергетические ресурсы.

Существует большая потребность промышленности и других отраслей хозяйства в методах воздействия на поверхности для защиты от коррозии и повышения износостойкости, потому что детали и узлы любых устройств всегда работают в контакте с окружающей средой (воздухом, дождевой или морской водой, агрессивными средами), с технологическими средами в процессе изготовления изделий и материалов (химически актив-

ными жидкостями и/или газами). Действительно, во многих случаях свойства, необходимые для функционирования устройств, обеспечивает именно поверхностный слой детали.

Наряду с разнообразными методами нанесения покрытий, пленок и защитных слоев в настоящее время активно развиваются технологии изменения физико-химических свойств поверхностных слоев металлических деталей методами модифицирования. В частности, находит свою нишу промышленное применение минералов природного происхождения для упрочнения поверхностных слоев конструкционных материалов, благодаря эффектам, в совокупности приводящим к повышению износостойкости, антифрикционным, антикоррозионным и другим специальным свойствам пар трения.

Основа технологии минеральных покрытий для повышения износо-

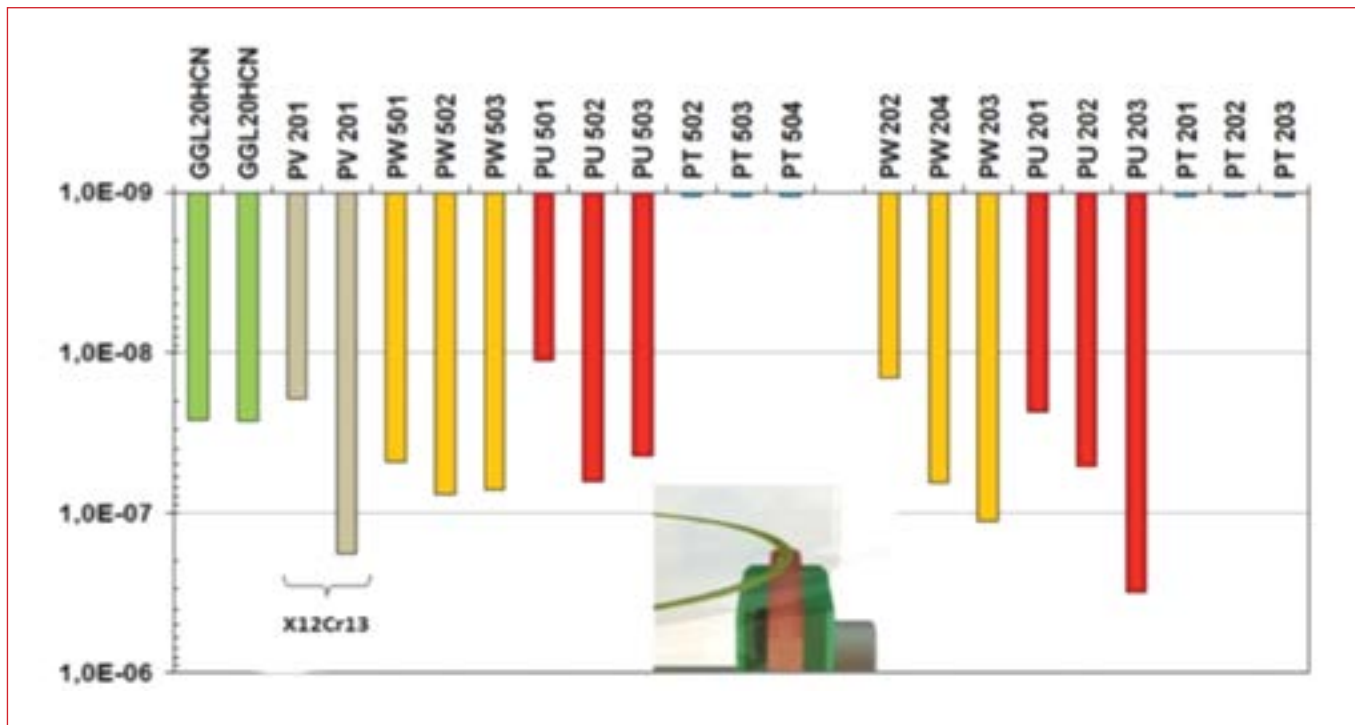


Рис. 1. Коэффициенты объемного износа поршневых колец, выполняющих скользкое перемещение при смешанных условиях смазки по чугуно и обработанной стали 12X13 в машинном масле ( $F_N = 50 \text{ Н}$ ;  $v = 0,3 \text{ м/с}$ ;  $T_{\text{масла}} = 170 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $s = 24 \text{ км}$ )

стойкости металлических деталей была создана в России в 2009–2013 гг. [1]. Минеральные покрытия защищают от изнашивания детали эксплуатируемых механических систем любого назначения, повышают их ресурс и снижают энергопотребление за счет сокращения механических потерь в машинах и механизмах [2]. Свойства минеральных покрытий подтверждены экспериментальными и эксплуатационными исследованиями немецких партнеров из Federal Institute for Materials Research and Testing, BAM, Germany [3], РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, МИЭМ НИУ ВШЭ [4], рядом промышленных предприятий. В 2012–2014 гг. технология минеральных покрытий была выведена на российский и европейский рынки и нашла применение в таких отраслях промышленности, как металлургия, машиностроение, энергетика, судостроение.

Минеральные покрытия увеличивают износостойкость пар трения от 3 до 10 раз, выполняются в том числе на металлических деталях,

работающих на водяной смазке, с наличием абразивных частиц, в режиме сухого трения, работающих в агрессивной среде (высокие температуры, морская вода, сероводород, кислоты, повышенная влажность) [2, 4].

Суть технологии заключается в создании модифицированного слоя (до 20–30 мкм от поверхности металла) путем пластического деформирования поверхностного слоя с использованием ультразвукового и механического воздействий, сопровождающих диффузию ультрадисперсных частиц минералов в объем металла [1, 3, 4]. Технология не изменяет геометрические размеры деталей, минеральные слои могут быть созданы локально, все технологические операции проводятся на воздухе при комнатной температуре [3].

Прикладные исследования по промышленному использованию минеральных материалов в технике проводятся в Научно-производственном центре «Технологии минеральных покрытий» по трем направлениям:

- свойства самих минеральных материалов, смесей минералов (например, [5]);
  - свойства покрытий (слоев) из минеральных материалов и развитие технологии их формирования (например, [6, 7]);
  - характеристики различных узлов, деталей и механизмов с минеральными покрытиями (например, [8]).
- На поверхности материалов протекают сложные коррозионные и триботехнические процессы. До настоящего времени в качестве моделей коррозии [9–10] и моделей процессов в триботехнике [8] рассматриваются многофакторные системы, в которые включаются различные параметры и характеристики материалов, поверхности, химических и физических процессов, приводящих к разрушению/изменению поверхности. В результате в некоторых случаях получают расчетные результаты, отличающиеся от экспериментальных до 10 раз. Для практической деятельности это, естественно, является неприемлемым. Поэтому в каждом конкретном случае необходима



Рис. 2. Выполненный с помощью оптического микроскопа снимок следа износа обработанной стали 12X13 ( $T = 120^\circ\text{C}$ ,  $P = 1,5\text{ ГПа}$ , 10 млн циклов, скольжение-качение)

процедура подбора материалов с нужными противокоррозионными и триботехническими свойствами для поверхностного слоя и задание технологических режимов обработки и/или формирования этого слоя, а также серия экспериментов для подтверждения свойств поверхности после модификации.

Ниже приведены результаты испытаний деталей или их имитаторов с минеральными покрытиями, часть которых была использована в выступлениях авторов настоящей статьи на III Международном форуме ValveIndustryForum&Expo'2016 (Промышленная трубопроводная арматура для нефти, газа энергетики, химии и ЖКХ) в Москве.

#### ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИЗНОСОСТОЙКОСТИ ДЕТАЛЕЙ С МИНЕРАЛЬНЫМ ПОКРЫТИЕМ

В опытах был исследован износ образцов с минеральными слоями и без специальной обработки в эксперименте по скольжению поршневого кольца в гильзе цилиндра со смазкой машинным маслом (методология изложена в [11, 12]) и эксперименте по скольжению-качению в условиях высокого контактного давления (метод подробно описан в [13]). Исследования выполнены совместно с Федеральным институтом исследования и тестирования материалов, Германии (Federal Institute for Materials Research and Testing, BAM).

Для всех экспериментов на поверхности металлических образцов, изготовленных в виде поршневых колец токарной обработкой прутков из стали 12X13 (российский аналог стали марки X12Cr13 Евросоюза), были созданы модифицированные минеральные слои по технологии НПО «Геоэнергетика» [1]. Толщина созданных минеральных слоев варьировалась от 5 до 20 мкм.

Сравнивали степень износа отдельно для поршневого кольца без модификации поверхности и поршневого кольца с модифицированной поверхностью. В экспериментах использовали синтетическое масло на основе полибутиленгликоля (GLYMOT PBG B20) и машинное масло. Режим со смазкой машинным маслом был выбран, потому что наличие смазки является типичным для многих практических случаев.

Образцы PU, PV, PW и PT на рисунке 1 обозначают различные комбинации условий обработки поверхности и металла, из которого сделаны образцы. Степени износа вращающихся дисков сравнивали со степенями износа дисков из серого литейного чугуна европейской марки GGL20HCN с высоким содержанием углерода (3,7 весовых процента углерода и 2,0 весовых процентов кремния), который обычно применяется для изготовления гильз цилиндров и тормозных дисков. Также на рисунке 1 фигурной скобкой и надписью

X12Cr13 обозначены результаты, полученные для поршневого кольца стали 12X13 (X12Cr13) без какой-либо обработки.

Исследования на истирание при скольжении-качении проводилось в условиях высокого контактного давления  $P = 2,25\text{ ГПа}$ . Испытания по скольжению со смазкой машинным маслом проводилось при значительно более низком контактном давлении, составляющем приблизительно 100 МПа.

На рисунке 1 представлены степени износа поверхности колец серии PT (PT-502, PT-503, PT-504 и PT-201, PT-202, PT-203) из стали марки 12X13 с минеральными слоями, которые сравнили со степенями износа поверхности необработанных колец из стали 12X13, стали 20X13 и колец из серого литейного чугуна.

Очевидно, что создание минеральных слоев на поверхности колец серии PT позволило получить степень износа на два порядка ниже, чем у стандартных образцов из серого литейного чугуна и необработанных колец из стали 12X13 и 20X13.

#### ЭКСПЕРИМЕНТЫ НА ИСТИРАНИЕ ПРИ СКОЛЬЖЕНИИ-КАЧЕНИИ

На рисунках 2 и 3 отчетливо видно, что после 10 млн циклов экспериментов на истирание при скольжении-качении поверхности, подвергающиеся трению, стали более гладкими. Очевидно, технология создания тонкого мо-

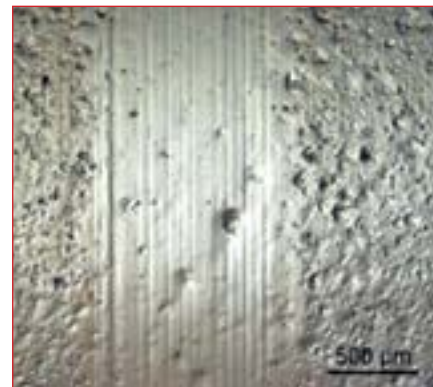
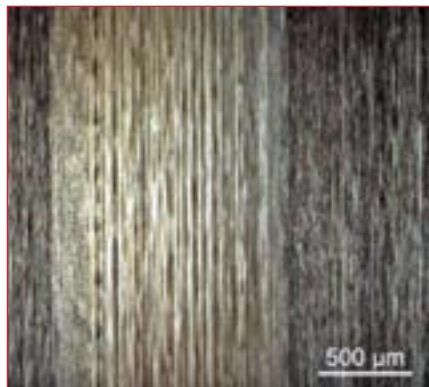


Рис. 3. Выполненный с помощью оптического микроскопа снимок следов износа после скольжения-качения: слева – поверхность образца из стали ШХ15 без минерального покрытия; справа – цилиндрический образец из стали ШХ15 с минеральным покрытием;  $T = 120^\circ\text{C}$ ,  $P = 1,5\text{ ГПа}$ , 10 млн циклов, скольжение-качение)



дифицированного слоя на поверхности металла, приводящая к его локальному упрочнению и высокой твердости [3], обусловила хорошее сопротивление трению скольжению-качению образцов из сталей 12X13 и ШХ15 (российский аналог стали немецкой стали 102Cr6), что, вероятно, обусловлено общими остаточными компрессионными напряжениями.

Тонкий модифицированный минералами слой упрочненной поверхности стальных образцов продемонстрировал хорошее сопротивление процедуре скольжения-качения [12, 13] после 10 млн циклов при 120 °С и давлении  $P = 1,5$  ГПа. В этих условиях расчетная толщина масляной пленки  $h_{\min}$  при 120 °С составила 0,027 мкм [813], что свидетельствует о режиме граничной смазки, то есть износ поверхностей, вероятно, обусловлен физико-химическим взаимодействием, происходящем в

местах фактического контакта поверхностей. Кроме этого, на снимках, представленных на рисунке 2, отчетливо видны микрополости, произвольно расположенные по всей рабочей площади образца. Именно созданные микрополости удерживают смазку, когда ее подача прекращается, что можно отнести к достоинствам технологии [3], так как улучшаются рабочие характеристики и безопасность механизмов в моменты пуска-остановки, например подшипников шейки вала при недостаточной подаче смазки.

#### КОМПЛЕКСНОЕ ИСПЫТАНИЕ ДЕТАЛЕЙ С МИНЕРАЛЬНЫМ ПОКРЫТИЕМ НА ОБРАЗЦАХ-ИМИТАТОРАХ

В конце 2015 г. совместно со специалистами АО «Пензтяжпроматматура» НПЦ «ТМП» (НПО «Геоэнергетика») был проведен цикл комплексных испытаний имитаторов уплотнительных поверхностей

арматуры. Испытания включали эксперименты по определению износостойкости, фрикционных свойств, противозадирных свойств, испытание на пластичность и коррозионную стойкость имитаторов деталей с минеральным покрытием и без покрытий.

Материал образцов – сталь 20X13, сталь 20, сталь 45X.

По результатам испытаний были сделаны следующие выводы (технический отчет от 15.01.2016 «О результатах испытаний минеральных покрытий на образцах имитаторах»):

1) триботехнические испытания показали значительное повышение износостойкости образцов с минеральным покрытием (в 4–5 раз, 500–600 %) по сравнению с износостойкостью исходных образцов. На протяжении испытаний образцы с минеральным покрытием прирабатывались, понижая шероховатость до Ra 0,1;

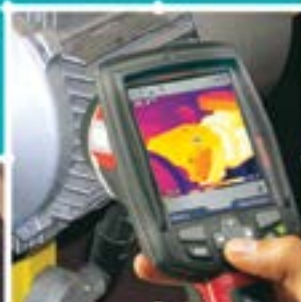
**NDT**  
RUSSIA

ufi  
Approved  
Event

25–27  
октября  
2016

Москва  
Крокус Экспо

16-я Международная  
выставка  
оборудования  
для неразрушающего  
контроля  
и технической  
диагностики



Организаторы:



+7 (812) 380 6002/00  
ndt@primexpo.ru



Получите  
электронный билет:  
[ndt-russia.ru](http://ndt-russia.ru)

0+

2) в результате испытаний на стенде образцы с минеральным покрытием показали отсутствие признаков схватывания;

3) образец с минеральным покрытием выдержал испытание на пластичность (2-угловой изгиб) с прогибом 0,5 мм. Трещины и расслоения не обнаружены. Соответствует ГОСТ Р 9.317-2010, п. 5.2;

4) испытания на коррозионную стойкость проводились в камере с повышенной влажностью с автоматическим поддержанием установленного режима температуры  $(40 \pm 3)^\circ\text{C}$  и относительной влажности окружающего воздуха  $(97 \pm 3)\%$ . При испытаниях контролировался внешний вид минерального покрытия до начала испытаний, после испытаний продолжительностью 130 часов и после испытаний продолжительностью 650 часов. Перед проведением испытаний на воздействие повышенной влажности воздуха проведена проверка внешнего вида образцов наружным осмотром. После 130 часов также проведена провер-

ка внешнего вида наружным осмотром. На всех образцах коррозии не обнаружено. Испытание было продолжено до 650 часов, после испытания проведена проверка внешнего вида наружным осмотром. На всех образцах следы коррозии, вздутия, трещин и расслоений не обнаружены (НПО «Старт», протокол испытаний № 21-52);

5) по результатам испытаний сделан вывод о возможности использования минеральных покрытий на различных деталях запорной арматуры.

### ВЫВОДЫ

1. Создание минеральных слоев на поверхности образцов в виде колец из стали 12X13 обеспечило степень износа почти на два порядка ниже, чем у образцов из серого литейного чугуна и необработанных образцов из стали 12X13 и 20X13 в экспериментах по скольжению поршневого кольца в гильзе цилиндра со смазкой машинным маслом.

2. При испытании на истирание скольжением-качением деталей с

минеральными слоями в условиях высокого контактного давления вероятно существование режима граничной смазки. Поэтому поверхностный износ, скорее всего, обусловлен физико-химическим взаимодействием в местах фактического контакта поверхностей.

3. Образцы с минеральным покрытием демонстрируют значительное повышение износостойкости (в 4–5 раз по сравнению с образцами без минерального покрытия), отсутствие признаков схватывания, выдерживают испытание на пластичность (соответствуют ГОСТ Р 9.317-2010) и коррозионную стойкость в течение 650 часов в камере повышенной влажности.

Таким образом, минеральные покрытия представляют собой перспективный технологический инструмент для повышения износостойкости и коррозионной стойкости различных деталей, узлов и механизмов, для использования в различных отраслях промышленности, в том числе арматуростроении и нефтегазовой отрасли.

### Литература:

1. Кислов С.В., Кислов В.Г., Лазарев С.Ю. Способ формирования комбинированного минерального поверхностного слоя на металлических деталях, защищающего их от воздействия агрессивных сред и с заданными триботехническими свойствами. Патент на изобретение № 2421548 от 20.06.2011, заявка 2009142259/02, дата подачи: 18.11.2009.
2. Kislav S.V., Kislav V.G., Balasch P.V., Skazochkin A.V., Bondarenko G.G. and Tikhonov A.N. Wear resistance of a metal surface modified with minerals. *Materials Science and Engineering, IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering* 110 (2016). Режим доступа: <http://iopscience.iop.org/article/10.1088/1757-899X/110/1/012096/pdf>.
3. Кислов С.В., Кислов В.Г., Сказочкин А.В., Бондаренко Г.Г., Тихонов А.Н. Эффективные минеральные покрытия для упрочнения поверхности металлических материалов // *Металлы*. 2015. № 4. С. 56–63.
4. Кислов С.В., Кислов В.Г., Балаш П.В., Сказочкин А.В., Бондаренко Г.Г., Тихонов А.Н. Повышение износостойкости резьбового соединения стальных насосно-компрессорных труб при нанесении минерального покрытия // *Нефтегазовое дело*. 2015. № 4. С. 216–230. Режим доступа: <http://ogbus.ru/years/42015/>.
5. Хмелевская В.Б., Леонтьев Л.Б., Лавров Ю.Г. Технологии восстановления и упрочнения деталей судовых механизмов и триботехнические характеристики покрытий. СПб., 2002. 310 с.
6. Kislav S., Kislav V., Ostrovsky P. and Woydt M. Localized hardening and structuring of steel by a simple process. 53 Tribologie Fachtagung 'Reibung, Schmierung und Verschleiß' der GfT in Göttingen, Göttingen, 24.09–26.09.2012, Herstellung: Druckservice Zillekens, Band 2, p. 49/1–49/7.
7. Елагина О.Ю., Гантимиров Б.М., Томский К.О., Мазуркевич А.Н., Кислов С.В. Исследование триботехнических характеристик поверхностных покрытий при трении металла по металлу без смазки // *Перспективные материалы*. 2013. № 7. С. 56–60.
8. Грушев В.В., Лазарев С.Ю. Промышленное применение минеральных покрытий и ультразвуковой обработки. Чита: ЗабГУ, 2012. 144 с.
9. Углова Е.С., Моисеева Л.С. Математическая модель и информационная система поддержки принятия решений в задачах коррозионной защиты // *Информационные технологии*. 2010. № 2. С. 74–76.
10. Углова Е.С., Моисеева Л.С. Выявление коррозионных проблем технологических участков в системе поддержания пластового давления нефтяного месторождения // *Коррозия: материалы, защита*. 2010. № 4. С. 6–13.
11. Woydt M., Kelling N. Testing the tribological properties of lubricants and materials for the system 'piston ring/ cylinder liner' outside of engines. *Industrial Lubrication&Tribology*, Vol. 55, No. 5, 2003, p. 213–222.
12. Löffelbein B., Woydt M., Habig K.-H. Sliding friction and wear of ceramics in neutral, acid and basic aqueous solutions. *WEAR*, Vol. 162–164, 1993, pp. 220–228.
13. Scholz C., Spaltmann D., Woydt M. Slip-rolling resistance of thin films and high toughness steel substrates under high Hertzian contact pressures. *WEAR*, 2011, Vol. 270, Issues 7–8, p. 506–514.