



Фото с сайта: stroitenergosnab.umi.ru

## МИНЕРАЛЬНЫЕ ПОКРЫТИЯ — НОВОЕ СЛОВО В ИНЖЕНЕРИИ ПОВЕРХНОСТЕЙ

С.В. Кислов, П.В. Балаш, В.Г. Кислов, А.В. Сказочкин

Качество, эксплуатационные характеристики, надежность и долговечность трубопроводной арматуры, как и любого другого оборудования, напрямую зависят от материалов, из которых она изготовлена. При этом основное внимание должно уделяться свойствам поверхностей, контактирующих с рабочей средой и/или друг с другом в парах трения. Ведь от свойств основного материала корпусных деталей арматуры зависит лишь её способность держать давление (с учетом температурных режимов, цикличности нагрузок, вибростойкости и других факторов). Но особенные требования предъявляются именно к свойствам поверхностного слоя: часто не просто желательны, но обязательны высокие коррозионная стойкость и износостойкость, низкий коэффициент трения, низкая шероховатость. Ограничение ресурса деталей арматуры в первую очередь связано с коррозионным повреждением и износом их поверхностных слоев.

Именно поэтому со временем сложилась практика, когда ответственные поверхности деталей обрабатываются в соответствии с отдельными процедурами для придания им свойств, превосходящих свойства основного объема материала, зачастую более дешевого. Экономические требования вкупе с непрерывным усложнением условий эксплуатации привели к тому, что инженерия поверхности стала в последние годы одним из самых востребованных направлений материаловедения. Способов обработки поверхностей применяется множество, но большинство из них можно свести к двум большим группам: нанесение различного рода покрытий (напыление, наплавка и др.) и модификация поверхностного слоя (оксидирование, хромирование, нитридизация, термический нагрев и т. п.)

» Совершенно новая технология инженерии поверхности создана в России в период 2009–2013 гг. [1]. Несмотря на то, что она названа «минеральным покрытием», её следует отнести именно ко второму типу, так как она не изменяет формы обрабатываемой детали, а создает тонкий слой измененного по свойствам материала у поверхности детали. Минеральные покрытия

увеличивают износостойкость пар трения от 3 до 10 раз, обладают уникальными триботехническими параметрами, 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].

**Об авторах**

**Кислов Станислав Валентинович** – генеральный директор ООО «НПЦ «Технологии минеральных покрытий», Москва, Россия, info@mico-tech.com

**Балаш Павел Викторович** – к. э. н., заместитель генерального директора по экономике НПЦ «Технологии минеральных покрытий», Москва, Россия, info@mico-tech.com

**Кислов Валентин Григорьевич** – технический директор ООО «НПО «Геоэнергетика», Калуга, Россия, geoen@mail.ru

**Сказочкин Александр Викторович** – к. ф.-м. н., заместитель генерального директора по развитию, науке и инновациям НПЦ «Технологии минеральных покрытий», доцент Калужского филиала Российской академии народного хозяйства и государственной службы при Президенте Российской Федерации, Калуга, Россия, avskaz@rambler.ru

Свойства минеральных покрытий, созданных в НПЦ «Технологии минеральных покрытий» (НПО «Геоэнергетика»), подтверждены экспериментальными и эксплуатационными исследованиями немецких партнеров из Federal Institute for Materials Research and Testing, BAM, Germany [3], а также РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина, МИЭМ НИУ ВШЭ [4], промышленными предприятиями, использующими в своей работе технологию минеральных покрытий для увеличения ресурса деталей. В 2012–2014 годы технология минеральных покрытий была выведена на российский и европейский рынки и нашла применение в различных отраслях промышленности: металлургии, машиностроении, энергетике, судостроении. В частности, металлические детали с минеральными покрытиями успешно эксплуатируются в оборудовании:

- Спецтехники Военно-морского флота России;
- Плавучей атомной электростанции «Академик Ломоносов»;
- Камчатской (Мутновской) геотермальной станции;
- ТЭЦ ОАО «Мосэнерго»;
- Нескольких металлургических комбинатов.

Суть технологии заключается в создании модифицированного слоя (обычно 5–30 мкм от поверхности металла) путем пластического деформирования поверхностного слоя с использованием ультразвукового и механического воздействия, инициирующего 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]. Минеральные покрытия повышают износостойкость пар трения, осуществляют антикоррозионную и противоабразивную защиту, уменьшают коэффициент трения.

Физика процессов износа поверхности материалов при трении или воздействии активных сред очень сложна. Точных теоретических моделей этих процессов нет, и иногда расчетные результаты отличаются от экспериментальных на порядок. Физическая природа уникальных

свойств, придаваемых поверхности путем применения технологии минеральных покрытий, пока полноценно не изучена, хотя есть определенные гипотезы. Видимо, здесь играет роль как химический состав и внутренняя структура минеральных веществ, сформировавшихся в земной коре под воздействием огромных давлений и температур, недостижимых в человеческой практике, так и ультрадисперсность минеральных включений, формирующихся в модифицированной поверхности.

Поэтому в каждом конкретном случае, исходя из требуемых противокоррозионных и триботехнических свойств поверхностного слоя, необходима отдельная процедура подбора материалов и задание технологических режимов обработки и/или формирования этого слоя, а также набор экспериментов для подтверждения свойств поверхности после модификации. НПЦ ТМП ведет прикладные исследования по промышленному использованию минеральных материалов, включая как исследования свойств самих минералов и их смесей [5], так и свойств минеральных слоев и развитие технологии их формирования [6, 7]. В настоящее время выполнены экспериментальные исследования и используются около 80-ти видов минеральных материалов (см. **табл.**).

**Таблица.** Основные виды минеральных материалов, используемых при создании покрытий [6]

Наименование веществ	Количество разновидностей
Серпентиниты $Mg_6[Si_4O_{10}](OH)_8$	28
Ряд $SiO_2$	18
Ряд $Al_2O_3$	10
Жадит $NaAlSi_2O_6$	4
Графит	2
Алмазы	3
Слюды, например $KMg_3AlSi_3O_{10}(OH)_2$	4
Циркон $Zr[SiO_4]$	2
Бадделлит $ZrO_2$	1
Эвдиалит	1
Оливин $Mg_{1,8}Fe_{0,2}[SiO_4]$	3
Ряд форстерита $Mg_2SiO_4$	4
Комбинированные вещества	10

Масштабные исследования минеральных покрытий были выполнены совместно с Федеральным институтом исследования и тестирования материалов, Германия (Federal Institute for Materials Research and Testing, BAM), независимость и квалифицированность оценок которого трудно отрицать. Был исследован износ образцов с минеральными слоями и без специальной обработки в двух случаях: (1) скольжение поршневого кольца в гильзе цилиндра со смазкой машинным маслом и (2) скольжение-качение в условиях высокого контактного давления.

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.

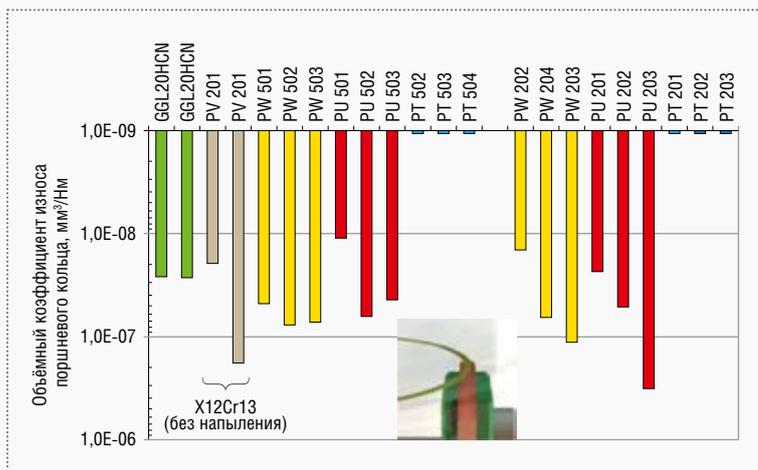
Сравнивали степень износа отдельно для поршневого кольца без модификации поверхности и поршневого кольца с модифицированной поверхностью. В экспериментах использовали синтетическое масло на основе полибутиленгликоля (GLYMOT PBG B20) и машинное масло. Режим со смазкой машинным маслом был выбран потому,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

Образцы "PU", "PV", "PW" и "PT" на **рис. 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 **рис. 1** фигурной скобкой и надписью «X12Cr13» обозначены результаты, полученные для поршневого кольца стали 12X13 (X12Cr13) без какой-либо обработки.

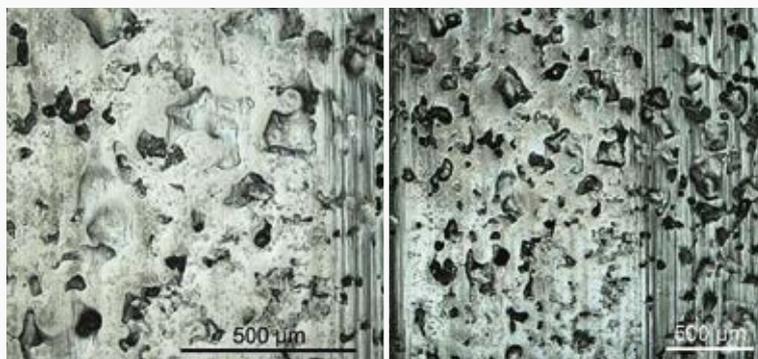
Исследования на истирание при скольжении-качении проводились в условиях высокого контактного давления  $P = 2,25$  ГПа. Испытания по скольжению со смазкой машинным маслом проводилось при значительно более низком контактном давлении, составляющем приблизительно 100 МПа.

На **рис. 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 образ-



**Рис. 1.** Коэффициенты объемного износа поршневых колец, выполняющих скользящее перемещение при смешанных условиях смазки по чугуну и обработанной НПО «Геоэнергетика» стали 12X13 в машинном масле ( $F_N=50$  Н;  $v=0,3$  м/с;  $T_{\text{масла}}=170$  °С;  $s=24$  км). Пояснение к рисунку – в тексте статьи



**Рис. 2.** Выполненный с помощью оптического микроскопа снимок следа износа обработанной стали 12X13 ( $T = 120$  °С,  $P = 1,5$  ГПа, 10 миллионов циклов, скольжение-качение)



**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;  $T = 120$  °С,  $P = 1,5$  ГПа, 10 миллионов циклов, скольжение-качение)

цов из серого литейного чугуна и необработанных колец из стали 12Х13 и 20Х13.

Дополняют приведенные выше исследования результаты экспериментов на истирание при скольжении-качении, которые показаны на **рис. 2** и **3**. Отчетливо видно, что после 10 миллионов циклов экспериментов поверхности, подвергающиеся трению, стали более гладкими. Тонкий модифицированный минералами слой упрочненной поверхности стальных образцов продемонстрировал хорошее сопротивление процедуре скольжения-качения после десяти миллионов 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 [6], что свидетельствует о режиме граничной смазки, то есть износ поверхностей, вероятно, обусловлен физико-химическим взаимодействием, происходящем в местах фактического контакта поверхностей. Кроме этого, на микроснимках, представленных на **рис. 2**, отчетливо видны микрополости, произвольно расположенные по всей рабочей площади образца. Именно созданные микрополости удерживают смазку, когда подача смазки 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.

Совместно с производителями оборудования ведутся также и исследования характеристик различных узлов и деталей арматуры с минеральными покрытиями. В частности, в конце 2015 года совместно со специалистами АО «Пензтяжпромарматура» НПЦ ТМП (НПО «Геоэнергетика») был проведен цикл комплексных испытаний имитаторов уплотнительных поверхностей арматуры. Испытания включали в себя 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 20Х13, сталь 20, сталь 45Х.

По результатам испытаний были сделаны следующие выводы (Технический отчет от 15.01.2016 г. «О резуль-

татах 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.
2. В результате испытаний на стенде образцы с минеральным покрытием показали отсутствие признаков схватывания.
3. Образец с минеральным покрытием выдержал испытание на пластичность (2-х 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  $(40 \pm 3)$  °С 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 проведена проверка 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.

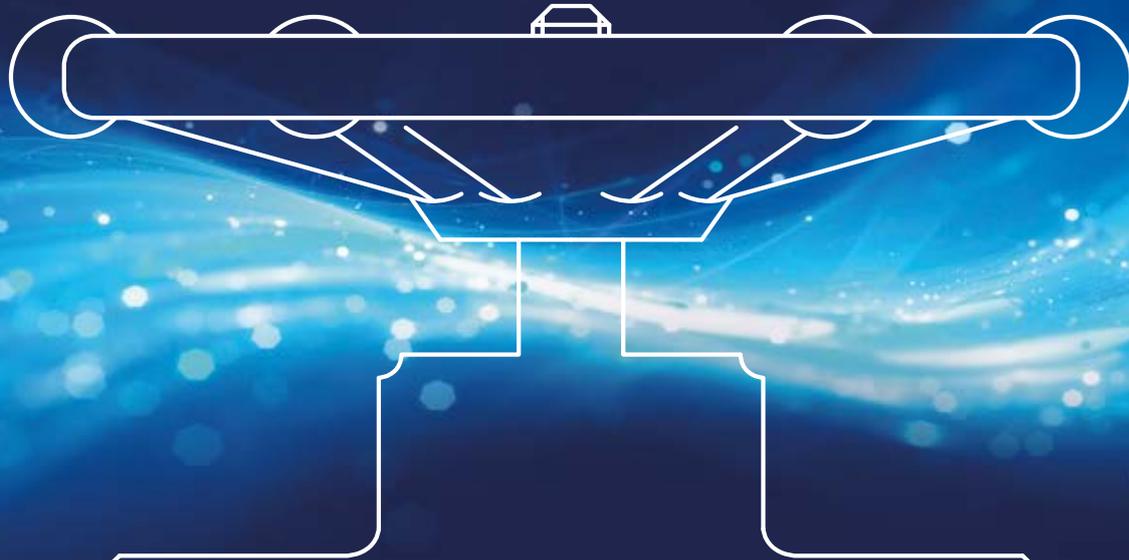
По результатам испытаний сделан вывод о возможности использования минеральных покрытий на различных деталях запорной арматуры. Дополнительные исследования этой проблематики также начались недавно в сотрудничестве с ЗАО «МосЦКБА». Результаты данных исследований будут представлены в журнале «Арматуростроение».



**Рис. 4.** Различные детали с минеральным покрытием

# IVS INDUSTRIAL VALVE SUMMIT

2<sup>ND</sup> international exhibition and conference  
on valve and flow control technologies



## LEADING THE GLOBAL MARKET FLOW

MAY 24<sup>TH</sup> > 25<sup>TH</sup> 2017  
BERGAMO - ITALY

PROMOTER

ENTE FIERA  
PROMOBERG



CONFINDUSTRIA BERGAMO

PARTNER SPONSOR



Attending IVS - Industrial Valve Summit gives you the opportunity to share knowledge, experience and ideas with other leading industry professionals and organisations. **IVS: Lead the global market flow!**

**IVS - Industrial Valve Summit is the:**

- » Forum for the industrial valves industry
- » Innovations' platform and technology summit
- » Trend-setting meeting point
- » Take-off for investment decisions
- » International network of experts and specialists

Organising Secretariat | Ph. +39 035 3230916 | Fax +39 035 3230966 | e-mail: [info@industrialvalvesummit.com](mailto:info@industrialvalvesummit.com) | Follow us:



➔ Список литературы

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 г., заявка 2009142259/02, дата подачи 18.11.2009 г.
2. Kislov S.V., Kislov 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). Электронный доступ: [<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. Электронный доступ: [<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. Kislov S., Kislov 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.

theshellfactory.pt

**VALSTEAM**  
valsteam.com **ADCA**

ОБОРУДОВАНИЕ ПРОИЗВЕДЕНО В ПОРТУГАЛИИ

*Компании по всему миру каждый день ставят перед нами новые цели и вдохновляют на решение сложных технических задач. Мы создаем нашу продукцию с учетом потребностей рынка. Мы работаем:*

**АКТИВНО  
УСЕРДНО  
НЕУТОМИМО  
РЕЗУЛЬТАТИВНО**

ALUSTIANO HORSE

**КОНДЕНСАТООТВОДЧИК | РЕДУКЦИОННЫЕ КЛАПАНЫ  
РЕГУЛИРУЮЩИЕ КЛАПАНЫ | ТЕПЛОБМЕННИКИ**

Zona Industrial da Guia | Pav. 14 - Brejo | 3150 - 467 Guia PBL | Portugal  
+351 236 959 060 | [adca@valsteam.pt](mailto:adca@valsteam.pt) | [www.valsteam.com](http://www.valsteam.com)