

ВЛИЯНИЕ НАГРЕВА НА ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В ГЕОМОДИФИКАТОРЕ ТРЕНИЯ НА ОСНОВЕ СЛОИСТОГО ГИДРОСИЛИКАТА*

*Ж.Г. КОВАЛЕВСКАЯ, канд. техн. наук, доцент (ТПУ)
ведущий инженер (ИФПМ СО РАН), г. Томск*

А.В. ХАТЬКОВА, инженер, ИФПМ СО РАН, г. Томск

О.А. БЕЛЯВСКАЯ, гл. специалист, ИФПМ СО РАН, г. Томск

В.В. БАЗАРКИНА, аспирант, НГТУ, г. Новосибирск

А.И. ТОЛМАЧЕВ, гл. специалист, ИФПМ СО РАН, г. Томск

М.А. ХИМИЧ, студентка ТГУ, г. Томск

Статья поступила 18 января 2013 года

Ковалевская Ж.Г. – 634021, г. Томск, пр. Академический, 2/4,
Институт физики прочности и материаловедения СО РАН

Проведено экспериментальное моделирование процесса введения геомодификатора в зону трибосопряжения путем нагрева и путем механического перемешивания порошка серпентина с порошком железа. Показано, что при нагреве смеси порошка серпентина и железа процесс дегидратации серпентина затрудняется, начинаясь при более высокой температуре – 650 °С. Этой же температуре соответствует энергия, выделяемая на поверхности трения при механическом перемешивании порошков.

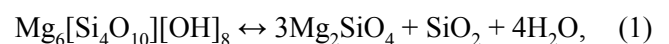
Ключевые слова: серпентин, нагрев, рентгенофазовый анализ, фазовый состав.

Введение

Одним из перспективных направлений создания современных смазочных композиций (СК) для повышения работоспособности трибосопряжений является использование геомодификаторов трения (ГМТ) на основе слоистых гидросиликатов [1,2]. Уникальные свойства гидросиликатов обусловлены особенностью их строения. Например, серпентин состоит из двухслойного пакета чередующихся тетраэдров $[\text{Si}_2\text{O}_5][\text{OH}]$ и октаэдров, заполненных атомами магния, с общей формулой $\text{Mg}_3[\text{Si}_2\text{O}_5][\text{OH}]_4$ или $\text{Mg}_6[\text{Si}_4\text{O}_{10}][\text{OH}]_8$. Каждый пакет имеет сильные ковалентные связи и нулевой суммарный заряд. Пакет скреплен с соседними верхним и нижним пакетами слабо, лишь остаточными ван-дер-ваальсовыми связями [3]. Легкое скольжение пакетов относительно друг друга обеспечивает

смазочным композитам, в состав которых входит серпентин, низкий коэффициент трения (0,02...0,09), что снижает потери мощности в машинах и механизмах на преодоление трения и повышает их износостойкость [2].

Другой не менее ценной особенностью слоистых гидросиликатов является способность при нагреве терять гидроксильную группу и превращаться в твердые материалы – силикаты островные (форстерит Mg_2SiO_4) и ленточные (пироксен $\text{Mg}[\text{Si}_2\text{O}_6]$ и ортопироксен $\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$), кварц SiO_2 . При этом в материале может происходить гидратация с возвращением минералу исходного состояния [2,4]. Упрощенно процесс может быть описан реакциями



* Работа выполнена в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 годы, соглашение № 14.В37.21.2065.

При трении локальная флуктуация температуры на выступах шероховатости контактируемых поверхностей может приводить к частичной дегидратации серпентина и образованию силикатов. Твердые частицы силикатов и оксида кремния, шаржируя поверхности трения, могут закрепляться в более мягком материале основы и создавать условия для высаживания покрытия, состоящего из частиц серпентина и продуктов его дегидратации. Расширяясь и уплотняясь, покрытие может закрыть всю поверхность трения [1,2].

Следует отметить, что при разных режимах работы пары трения получаемое покрытие может как улучшать, так и ухудшать условия контакта сопряженных тел. В первую очередь, это зависит от состава покрытия: в нем преобладают гидросиликаты, обеспечивающие низкий коэффициент трения, или твердые оксиды и силикаты, при частичном отделении которых от покрытия происходит абразивный износ трущихся тел [2].

Поэтому задачей данного исследования было определение условий дегидратации серпентина при его введении в трибосопряжение и температуры нагрева, при которой в материале формируется фазовый состав, близкий к фазовому составу материала покрытия.

Материалы и методы исследования

В работе использовался порошок серпентина, изготовленный в ООО «Забайкальский научно-исследовательский институт отраслевых технологий» из местных пород серпентинита, предоставленных сотрудниками Института природных ресурсов, экологии и криологии СО РАН, г. Чита.

Как известно, в серпентине выделяется несколько минеральных видов, определяемых характером наложения слоев и шириной пакетов: антигорит имеет моноклинную сингонию со слоистой структурой; лизардит, также со слоистой структурой, является тригональным; у хризотила с завернутыми по спирали слоями сингония моноклинная. Все перечисленные модификации серпентина могут присутствовать в полученном порошке [3,4]. Кроме того, в исследованном порошке могут сохраняться примеси других минералов: брусита, талька, силикатов [2]. Поэтому для установления качества исходного материала был определен фазовый состав порошка серпентина.

Экспериментальное моделирование поведения геомодификатора в зоне трибосопряжения при контакте с металлическими поверхностями контртел осуществлялось путем нагрева смеси порошка серпентина и металлической составляющей – порошка железа, а также путем длительного перемешивания той же смеси. Исследовалась смесь с равной объемной долей порошка серпентина и технически чистого железа [5].

Нагрев порошков проводили в интервале температур 550...850 °С в электропечи сопротивления SNOL 7.2/1300 с защитной атмосферой аргона. Перемешивание порошков осуществляли в шаровой мельнице, установленной в смеситель, работающий по принципу «пьяной бочки». Время перемешивания составляло 672 ч.

Оптическое исследование порошков проводилось с использованием стереоскопического микроскопа МБС-10. Рентгенофазовый анализ (РФА) осуществлялся на рентгеновском дифрактометре ARL X'TRA. Элементный состав модельных материалов определяли с помощью энергодисперсионного анализа на растровом электронном микроскопе Carl Zeiss EVO50. На этом же микроскопе проводился анализ морфологии поверхности исследуемых порошков.

Для качественной оценки и анализа превращений, происходящих в исследуемых порошках при нагреве, были использованы результаты термogravиметрического (ТГ) и дифференциального сканирующего калориметрического (ДСК) анализа [5,6].

Результаты исследования и их обсуждение

Порошок серпентина изображен на рис. 1, а. Он имеет характерный серо-зеленый цвет и состоит из агломератов слипшихся частиц размером от 50 мкм и частиц микронного размера, представляющих собой обломки тончайших спиралевидных волокон и пластинок серпентина (рис. 1, б). Агломераты представляют собой скопления частиц размером около 10 мкм (рис. 1, в).

В исходном состоянии элементный состав порошка соответствует составу серпентина – кремний, марганец, кислород с примесями алюминия и железа. По результатам РФА основной объем материала составляют две модификации серпентина. Исходя из интенсивности основных

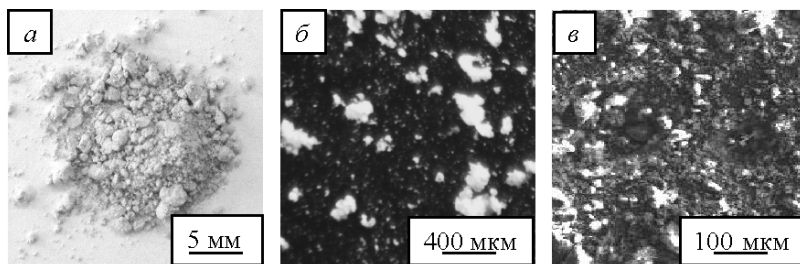


Рис. 1. Оптическое (а, б) и РЭМ-изображение (в) насыпки порошка серпентина

пиков большую долю материала составляет лизардит – $Mg_3[Si_2O_5][OH]_4$, затем следует хризотил – $Mg_6[Si_4O_{10}][OH]_8$. Кроме того, в порошке присутствует тальк $Mg_3[OH]_2Si_4O_{10}$ и магнезиальный гидросиликат, описываемый формулой $Mg_{12}[SiO_4]_4O_3[OH]_2$ (рис. 2).

Для определения температурных интервалов, характеризующих фазовые превращения в серпентине, проанализированы термограммы, полученные при нагреве порошка [7]. Определено, что процесс дегидратации в серпентине начинается при температуры около $550^\circ C$. Далее при нагреве проявляются эндотермические эффекты в температурном интервале дегидратации: лизардита $614^\circ C$, хризотила $700^\circ C$, антигорита $796^\circ C$ (рис. 3) [5, 6]. По данным РФА, основными фазами в исследуемом серпентине являются тригональный лизардит и моноклинный хризотил. Однако антигорит, проявляющий на термограмме самые яркие эндотермические эффекты, также имеет моноклинную сингонию

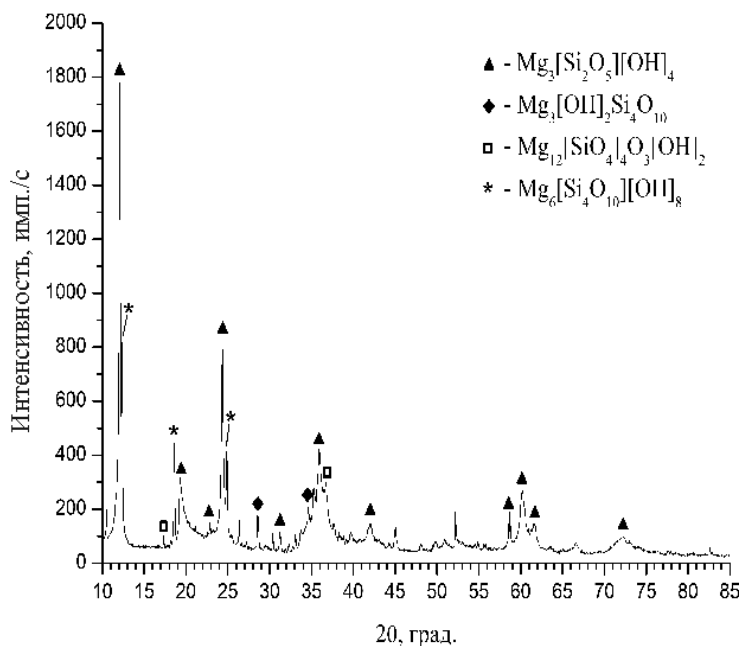


Рис. 2. Фрагмент рентгеновской дифрактограммы порошка серпентина

и может быть интерпретирован на рентгеновской дифрактограмме как хризотил. При температуре $850^\circ C$ дегидратация серпентина заканчивается, что подтверждается на термограмме в виде экзотермического эффекта при $818^\circ C$. Данное заключение подтверждает и потеря веса минерала на 12 %, что соответствует массовой доле воды в серпентине [3, 5].

Для оценки фазовых превращений, происходящих в исследуемом материале при нагреве до определенных нами критических температур, навески порошка серпентина были нагреты в печи в защитной атмосфере аргона до 550 , 650 , 750 и $850^\circ C$.

При нагреве серпентин начинает менять свой цвет от серо-зеленого до темно-серого. Морфология порошка при нагреве не меняется. Снижается его склонность к образованию агломератов. При этом сохраняется исходное строение отдельных частиц серпентина. Элементный состав порошка сохраняется. Снижается лишь объемная доля кислорода за счет выделения из минерала ОН-группы.

РФА насыпок порошка серпентина показал, что при нагреве до $550^\circ C$ наряду с существующими в серпентине фазами: лизардитом, хризотилом и тальком начинает образовываться форстерит (рис. 3, а). С увеличением температуры нагрева доля форстерита возрастает, а доля магнезиальных гидросиликатов уменьшается. При температуре $850^\circ C$ почти весь объем материала занимает форстерит (рис. 3, б).

Далее проводились исследования смеси порошка железа с серпентином в исходном состоянии, после нагрева и после механического перемешивания.

В приготовленной смеси основная часть порошка серпентина сохраняет строение в виде агломератов, равномерно распределенных между частицами железа (рис. 4, а, б). Элементный и фазовый состав соответствует совокупности элементов и фаз, входящих в ее состав порошков.

При нагреве во всем исследуемом интервале температур морфология смеси не меняется. Не изменяется и элементный состав смеси. По данным ТГ-анализа определено,

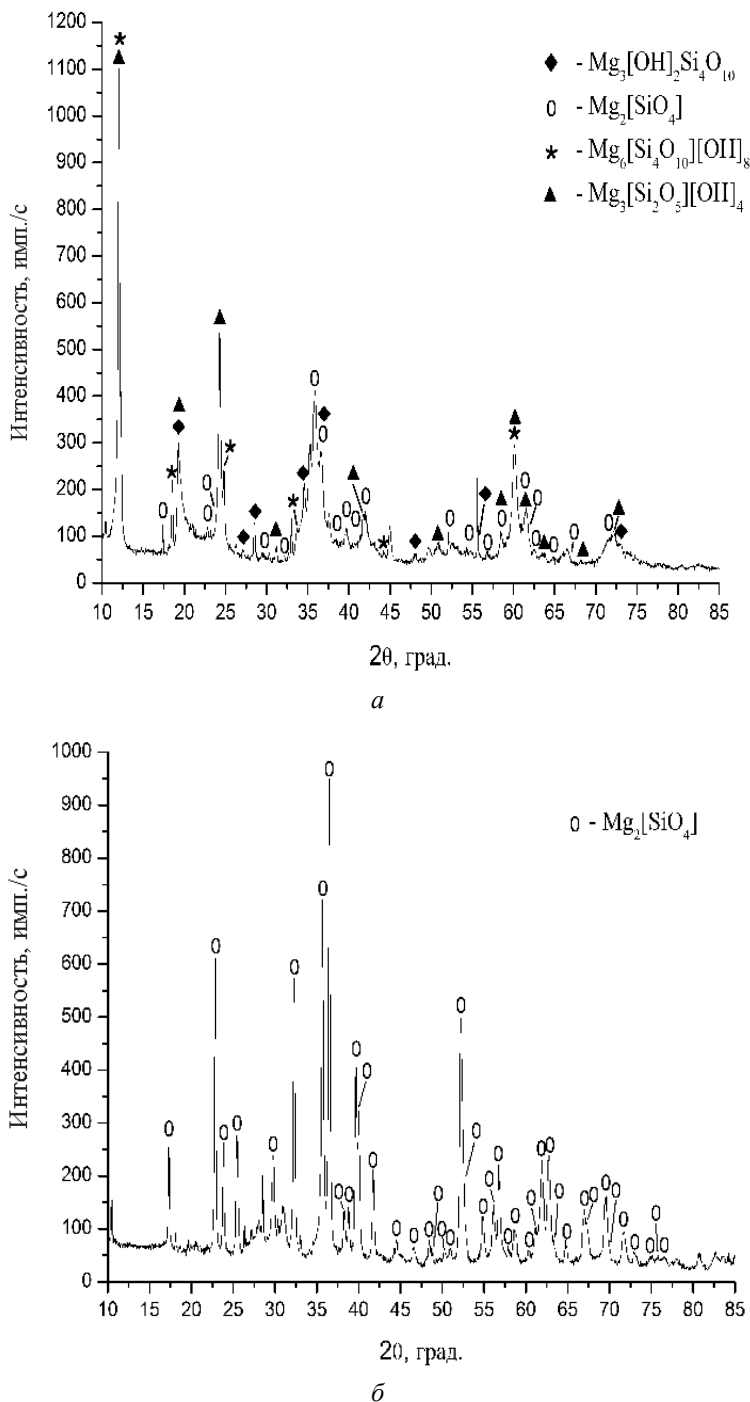


Рис. 3. Фрагменты рентгеновских дифрактограмм порошка серпентина после нагрева в атмосфере аргона до 550 °С (а) и 850 °С (б).

что при нагреве потеря веса насыпки составляет всего около двух процентов. Следовательно, гидроксильная группа не выделяется, а остается в смеси [5].

После 672-часового перемешивания исходная смесь (рис. 4, а) превращается в смесь окатышей (рис. 4, в). РЭМ показал, что окатыши состоят из частиц железа, окруженных частицами серпентина (рис. 4, з). Это сказывается на результатах энергодисперсионного анализа. Так как съемка

спектров происходит с тонкого поверхностного слоя насыпки, то доля железа на спектрограмме снижается.

Влияет ли присутствие железа на гидратацию гидросиликата при нагреве и при механическом перемешивании исследуемой смеси, показывают результаты ДСК и РФА. По данным ДСК, процесс нагрева смеси повторяет процесс нагрева серпентина с той лишь разницей, что при нагреве смеси поглощается меньшее количество тепла, что обусловлено протеканием экзотермических процессов в железной составляющей смеси. При нагреве смеси проявляются эндотермические эффекты, характерные для дегидратации и лизардита, и хризотила, и антигорита [5]. При этом РФА показывает, что при нагреве смеси до 550 °С никаких фазовых превращений не происходит (рис. 5, а). Следовательно, такой нагрев не является достаточным для протекания реакций отделения от гидросиликата ОН-группы. Процесс дегидратации серпентина начинается при нагреве до 650 °С. На рентгеновских дифрактограммах смеси, нагретой до этой температуры и выше, основное количество пиков принадлежит форстериту (рис. 5, б).

Сравним результаты РФА, полученные после нагрева смеси и после ее перемешивания. После перемешивания в смеси образуется форстерит (рис. 6). Близкий фазовый состав имеет и покрытие, образованное на стальных шариках из шаровой мельницы [7]. Как определено выше, образование магнезиального силиката происходит при нагревании серпентина за счет потери воды. Следовательно, во время перемешивания при взаимодействии частиц порошка железа и серпентина происходят процессы, приводящие к выделению энергии, эквивалентной температуре около 650 °С. Выделение тепла может происходить за счет локальных флуктуаций температуры на контактных площадках поверхности частиц железного порошка и серпентина при их соударении и трении, а также за счет домола спиралевидных и пластинчатых частиц серпентина на меньшие фрагменты.

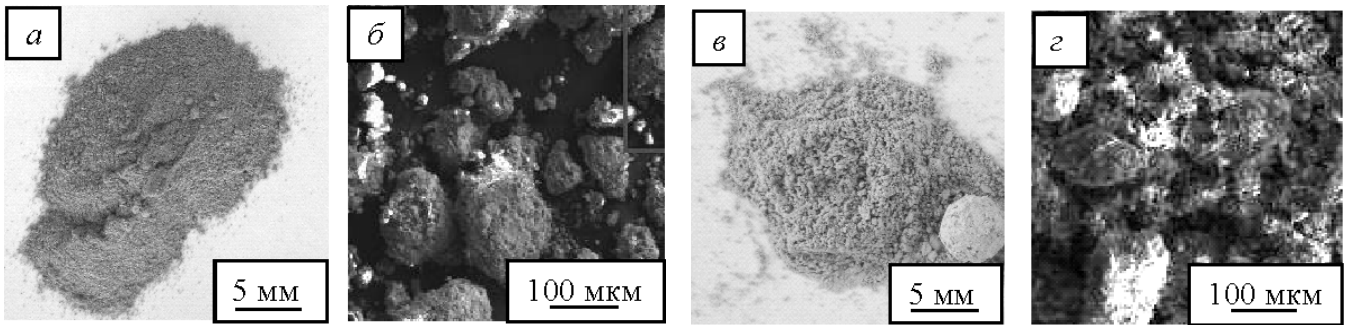


Рис. 4. Оптическое (а, в) и РЭМ-изображение (б, г) навески смеси порошка железа и серпентина в исходном состоянии (а, б) и после перемешивания в течение 672 ч (в, г)

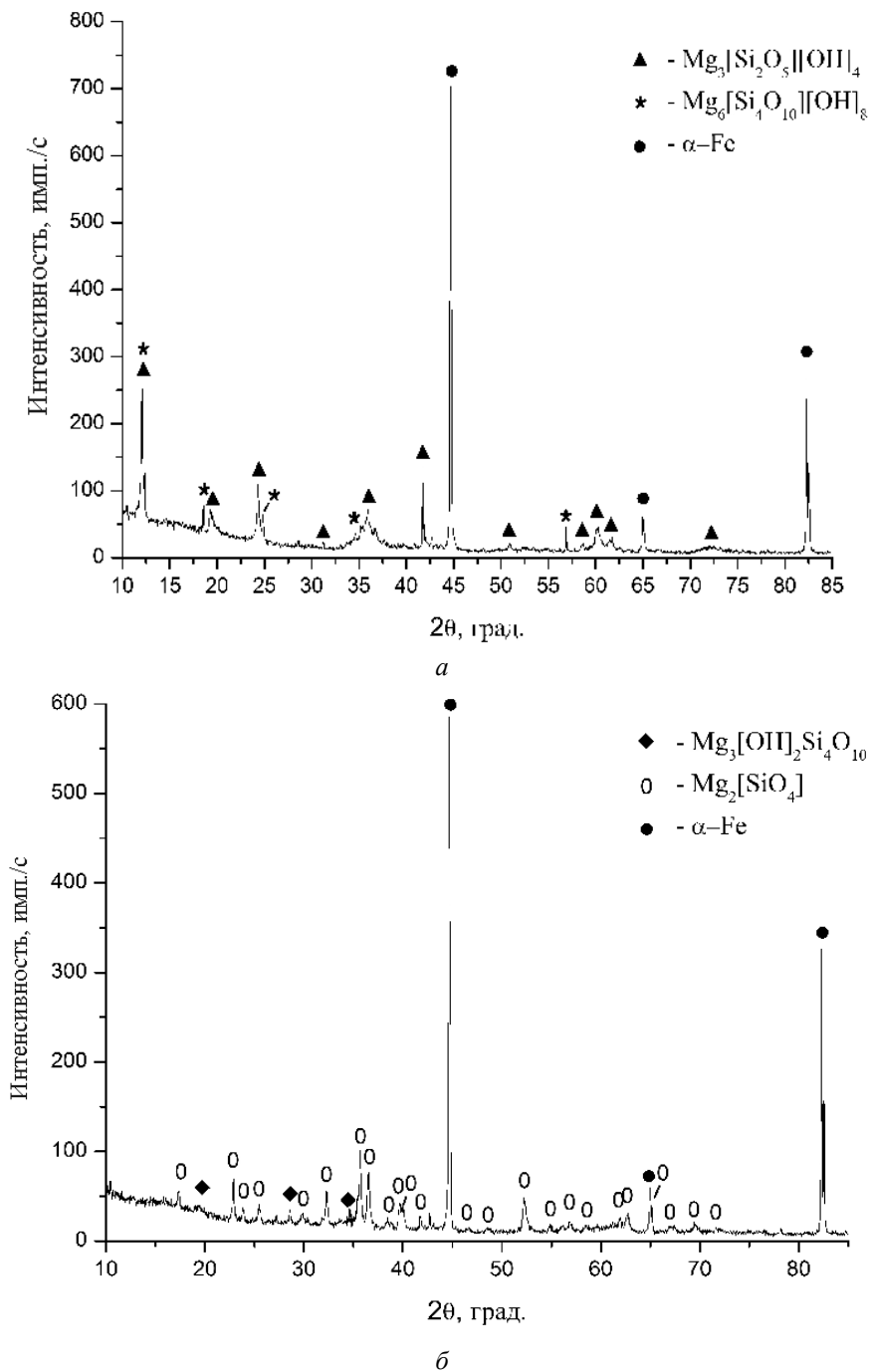


Рис. 5. Фрагменты рентгеновских дифрактограмм смеси порошка железа и серпентина после нагрева в атмосфере аргона до 550 °С (а) и 650 °С (б)

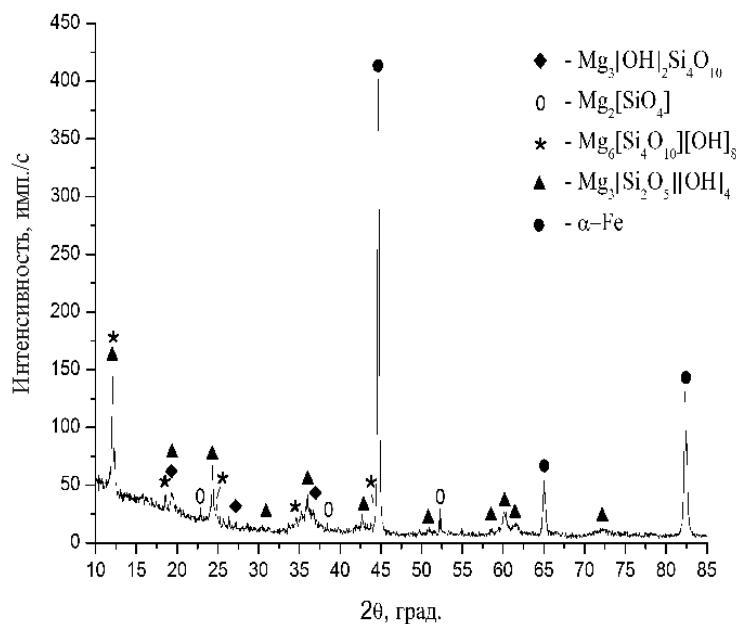


Рис. 6. Фрагмент рентгеновской дифрактограммы смеси порошка железа и серпентина после перемешивания в течение 672 ч

Выводы

1. Исследуемый ГМТ является минералом, состоящим из нескольких видов серпентина: лизардита, хризотила, антигорита и небольшого количества талька без вредных примесных веществ, какими могли бы быть пироксены, алюмосиликаты и другие сопутствующие минералы.

2. По данным ДСК и РФА, процесс дегидратации в порошке серпентина начинается при нагреве до температуры около 550 °С. Дегидратация серпентина в смеси с железом начинается при более высокой температуре, а именно при 650 °С. Следовательно, в присутствии железа, что наблюдается в паре трения со стальным или чугуном контртелом, процесс образования твердого форстерита будет замедляться.

3. При взаимодействии порошка железа и серпентина в процессе их перемешивания в ша-

ровой мельнице в смеси формируется форстерит. Следовательно, совокупно выделяемая энергия в системе трения может быть приравнена к нагреву до 650 °С.

Работа выполнена в рамках проекта III.20.2.1. программы III.20.2. фундаментальных исследований СО РАН, 2010-2012 гг.

Список литературы

1. Усачев В.В., Погодаев Л.И., Телух Д.М., Кузьмин В.Н. Введение в проблему использования природных слоистых геомодификаторов в трибосопряжениях // Трение и смазка в машинах и механизмах. – № 1. – 2010. – С. 36–42.
2. Погодаев Л.И. Влияние геомодификаторов трения на работоспособность трибосопряжений // Проблемы машиностроения и надежности машин. – № 1. – 2005. – С. 58–67.
3. Булах А.Г., Кривовичев В.Г., Золотарев А.А. Общая минералогия: учебник. – М.: Изд-ий центр «Академия», 2008. – 416 с.
4. Чепуров А.И., Томиленко А.А., Жимулев Е.И. и др. Проблема воды в верхней мантии: разложение антигорита // Доклады академии наук. – 2010. – Т. 434. – №. 3 – С. 391–394.
5. Ковалевская Ж.Г., Белявская О.А., Уваркин П.В. Исследование влияния температуры на взаимодействие геомодифицирующего материала и стальной детали // Изв. вузов. Физика. – 2011. – Т. 54. – №. 11/3 – С. 242–245.
6. Термический анализ минералов и горных пород / В.П. Иванова, Б.К. Касатов, Т.Н. Красавина и др. – Л.: Недра, 1974. – 399 с.
7. Ковалевская Ж.Г., Уваркин П.В., Веселов С.В., Толмачев А.И., Химич М.А. Исследование взаимодействия серпентина с железом при формировании покрытий на поверхности стальных деталей // Обработка металлов. – 2012. – № 3 – С. 120–124.

Influence of heating on phase transformations in geomodifiers of friction based on a layered hydrosilicate

Zh.G. Kovalevskaya, A.V. Hatkova, O.A. Belavskaya, V.V. Bazarkina, A.I. Tolmachov, M.A. Himich

The experimental simulation of the introduction into the zone tribounit geomodifiers made by heating and mechanical mixing powder serpentine and iron. It is shown that upon heating a mixture of powder serpentine and iron dehydration of serpentine becomes more difficult and occurs at a high temperature – 650 °С. This temperature corresponds to the energy released at the friction surface during mechanical mixing of powders.

Key words: serpentine, heating, X-ray diffraction, phase composition.