

© М.П. Цаплій
В.В. Юдіна
канд. техн. наук
А.П. Павловський
О.О. Міщук
канд. фіз.-мат. наук
Український науково-дослідний інститут
нафтопереробної промисловості
«МАСМА»

Поверхнева активність дрібнодисперсних гетерогенних наповнювачів оксидного типу під час тертя

УДК 621.891, 620.194

У стаціонарних та характерних для операцій буріння динамічних умовах тертя досліджено закономірності утворення та властивості абразивно-стійких мікроструктур поверхонь тертя сталі, що виникають під впливом масляних реагентів із дрібнодисперсним діоксидом титану та мінеральним гідросилікатом.

Ключові слова: тертя, поверхневий шар, абразивно-стійка плівка, наповнювачі оксидного типу.

В стационарных и характерных для операций бурения динамических условиях трения исследованы закономерности образования и свойства абразивно-стойких микроструктур поверхностей трения стали, возникающих под влиянием смазочных реагентов с мелкодисперсным диоксидом титана и минеральным гидросиликатом.

Ключевые слова: трение, поверхностный слой, абразивно-стойкая пленка, наполнители оксидного типа.

The analysis of regularities of formation and properties of abrasive-resistant microstructures of steel friction surfaces arising under the influence of lubricating agents with fine-dyspersated titanium dioxide and mineral hydrosilicate was carried out in stationary and specific for drilling operations dynamic conditions of friction.

Key words: friction, surface, abrasive-resistant film, oxide type fillers.

Відомо, що під час експлуатації обладнання у поверхневих шарах пар тертя внаслідок деформаційних та теплових процесів відбуваються інтенсивні зміни фізико-хімічних властивостей металу, що впливають на термін експлуатації [1, 2]. У достатньо широких діапазонах енергетики руйнування початкової структури металу нерівноважні перехідні процеси стають причиною різних типів твердофазних перетворень поверхневого шару за умов тертя [3, 4].

Специфічним засобом впливу на процеси зміни поверхневої мікроструктури металу в зоні тертя є введення до складу мастильного матеріалу гетерогенних колоїдних наповнювачів [5–7]. Подібні наповнювачі розширюють асортимент хімічних реагентів, призначених для бурильних установок нафтогазової промисловості [8]. Упродовж останніх десятиліть на практиці нерідко застосовують наповнювачі, виготовлені з порошків мінералів гірської

породи (бентонітів, серпентинітів, магнетиту тощо) [7]. Вказані мінерали як домішки у досить великих кількостях входять до складу природних бітумних матеріалів, що можуть відігравати значну роль під час експлуатації свердловин [9]. Більша частина цих мінералів належить до природної різновидності гідросилікатів, які здатні легко структурно розщеплюватися в контактній зоні тертя та внаслідок доволі низькотемпературної дегідратації перетворюватися на наповнювачі оксидного типу, що впливають на процеси тертя синергетично з оксидами перехідних металів [6]. Вивчення ж механізмів утворення

Таблиця 2
Вплив навантаження на протизношувальні властивості мастильних композицій із додатками, оцінювані згідно з ГОСТ 9490

Мастильний матеріал	Діаметр сліду зношування D_z , мм			
	196 Н	392 Н	588 Н	784 Н
MC20	0,52	0,70	3,10	*
MC20+0,1 % мас. МФ	–	0,67	1,09	2,50
MC20+0,2 % мас. МФ	0,48	0,62	0,84	1,15
MC20+0,6 % MoS_2	–	–	1,00	–
Li-мастило+2 % мас. TiO_2	–	0,86	–	–
Li-мастило+10 % мас. TiO_2	–	0,98	–	–

* Інтенсивне скоплювання пари тертя

* Умови коагуляції мікрочастинок TiO_2 та мікроабразивної дії коагулянтів

Таблиця 1

Усереднений та прогнозований катіонний склад наповнювача МФ

Структурний катіон (Kt)	Концентрація, атм. %									Катіони
	Елементи									
	Na	K	Ca	C	Fe	Cr	Mg	Al	Si	
Kt ⁺	0,2	1,0	–	? *	–	–	–	–	–	1,2
Kt ²⁺	–	–	1,0	–	0,7	0,7	18,8	–	–	21,2
Kt ³⁺	–	–	–	–	8,9	–	–	6,6	–	15,5
Kt ⁴⁺	–	–	–	–	–	–	–	–	62,1	62,1
Разом	0,2	1,0	1,0	–	9,6	0,7	18,8	6,6	62,1	100

* Технічні характеристики аналізатора не дали змоги дослідити вуглець

абразивно-стійкої поверхневої мікроструктури металу під впливом вказаних наповнювачів є проблематичним унаслідок тенденцій (ризиків) коагуляції їх частинок у мастильному середовищі та, загалом, тривалій мікроабразивної дії в початковий період тертя.

Метою роботи було дослідити та охарактеризувати як за стаціонарних, так й за динамічних умов тертя особливі абразивно-стійкі тертьові мікроструктури, що виникають у контактній зоні високоміцної сталеві пари тертя під впливом мастильних матеріалів зі специфічними наповнювачами оксидного типу – поверхнево модифікованими природними азбестами та оксидами перехідних металів.

Об'єкти та методи досліджень

У роботі вивчено вплив характерних наповнювачів оксидного типу:

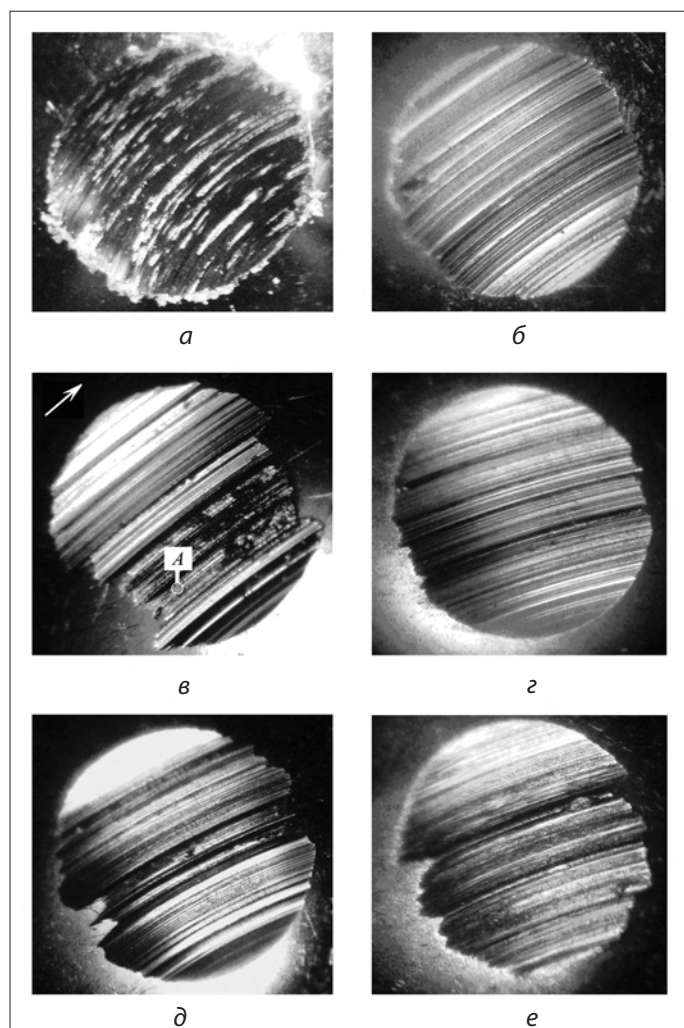


Рис. 1. Мікроструктура поверхонь тертя стаціонарних куль чотирикулькової пари для випадків: базової оливи MC20 (а); MC20+0,1 % мас. МФ (б); MC20+0,2 % мас. МФ (в, д); Li-мастило з 2 та 10 % мас. TiO_2 відповідно (е, е). Стрілкою вказано напрямок обертання рухомої кулі. Навантаження: 390 Н (з, е); 590 Н (а, б, в); 780 Н (д). Швидкість обертання 1200 хв^{-1} . Тривалість тертя 1 год

зразка МФ – порошку мінералу з групи азбестів, модифікованого діалкілдітіофосфатом цинку ДТФ Zn;

зразка TiO_2 – немодифікованого мікродисперсного порошку діоксиду титану.

З метою порівняння за однакових умов оцінено також вплив класичного наповнювача – дисульфіду молібдену MoS_2 .

Порошки наповнювачів у різних концентраціях додавали в базові мастильні матеріали: оливу MC20; кисле Li-мастило ($\text{KCH}=1 \text{ мгКОН/г}$), подібне за елементним складом до мастила Літол-24; каніфольне мастило КАВС-45. Зразки куль діаметром 12,7 мм твердістю HRC 62-64, виготовлені зі сталі ШХ15, випробували в досліджуваних мастильних композиціях на чотирикулькових пристроях тертя типу Falex-6 та Shell.

Хімічний склад порошків наповнювачів та властивості поверхонь тертя вивчали за методами металграфії, електронної растрової мікроскопії, електронної Оже-спектроскопії та ступінчастого розпорошення поверхневих шарів металу йонами аргону, рентгенівського енергодисперсійного мікроаналізу.

Для вивчення структурних особливостей зносостійкого поверхневого шару сталі в зоні тертя досліджували його характеристику щільності [2, 6]:

$$\text{Характеристика } (h) = (S(h) - S_0) / S_0, \quad (1)$$

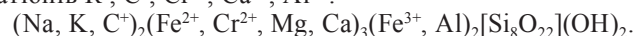
де $S(h)$ – сумарна інтенсивність Оже-ліній хімічних елементів, нормованих на коефіцієнти відносної чутливості елементів, на глибині h розташування прошарку; $S_0 \cong \text{const}$ – усереднене значення $S(h)$ у об'ємі металу.

Окрім стандартних методів із використанням чотирикулькової пари та пристрою тертя Falex-6, застосували спеціально розроблену методологію трибологічних досліджень у діапазоні характерних для бурильних установок швидкостей обертання $100\text{--}4000 \text{ хв}^{-1}$ (частот вібрації $1\text{--}63 \text{ с}^{-1}$), яка забезпечувала режими контролювано-змінюваних нерівноважних умов тертя та прогнозовану мікроструктурну перебудову поверхневих шарів сталі ШХ15 [10].

Результати досліджень та їх обговорення

Для чіткої ідентифікації наповнювача МФ проведено мікрорентгеноспектральний аналіз його зразка та зроблено висновок щодо його катіонного складу (табл. 1).

За результатами аналізу зроблено висновок, що основою мінерального зразка МФ є доволі розповсюджений мінерал крокидоліт-азбест (група амфібол-азбестів). Це комплексний гідросилікат заліза та магнію з домішками катіонів K^+ , C^+ , Cr^{2+} , Ca^{2+} , Al^{3+} :



Таблиця 3

Середній діаметр D сліду зношування стаціонарних куль та середній коефіцієнт тертя f чотирикулькової пари після початкової стадії припрацювання: термін припрацювання 20 хв; навантаження 588 Н; швидкість обертання 1200 хв^{-1}

Мастильний матеріал	D , мм	f
MC20	0,42	0,049
MC20+0,1 % мас. МФ	0,44	0,054
MC20+0,2 % мас. МФ	0,44	0,053

Таблиця 4

Середній діаметр D сліду зношування стаціонарних куль чотирикулькової пари після зростання швидкості обертання рухомої кулі в діапазоні 100–3800 хв^{-1}

Масильний матеріал	Навантаження, Н	D , мм
МС20	390	0,54
МС20+0,1 % мас. МФ	390	0,43
МС20+0,2 % мас. МФ	390	0,43
КАВС+5 % мас. TiO_2	490	0,92

Концентрації цинку, фосфору та сірки (елементи поверхнево-активного модифікатора ДТФ Zn) були доволі низькі та зареєстровані лише в межах похибки мікрорентгеноспектрального аналізу.

Елементний склад зразка TiO_2 було підтверджено Оже-спектральними дослідженнями. Виявили також, що в звичайному стані частинки порошку цього двооксиду мають гідратовану поверхню.

Дослідження трибологічних характеристик масильних композицій упродовж заданої в ГОСТ 9490 тривалості випробувань (1 год) виявили певну протизношувальну, а також суттєву протизадирну ефективність наповнювача МФ навіть порівняно з класичним наповнювачем MoS_2 (табл. 2).

Тенденції початкового періоду тертя проілюстровано в табл. 3. Аналіз отриманих величин свідчить про те, що процеси схоплювання пари тертя для випадку базової оливи МС20 (табл. 2, 588 Н) та остаточного утворення абразивно-стійкої поверхневої мікроструктури металу під впливом наповнювача МФ (рис. 1, б) розвиваються не в початковий період припрацювання пари тертя, а пізніше – в період між 20 та 60 хв тертя.

На рис. 1 проілюстровано мікроструктуру слідів зношування стаціонарних куль чотирикулькової пари (значення їх діаметрів наведено в табл. 2) для різних масиль-

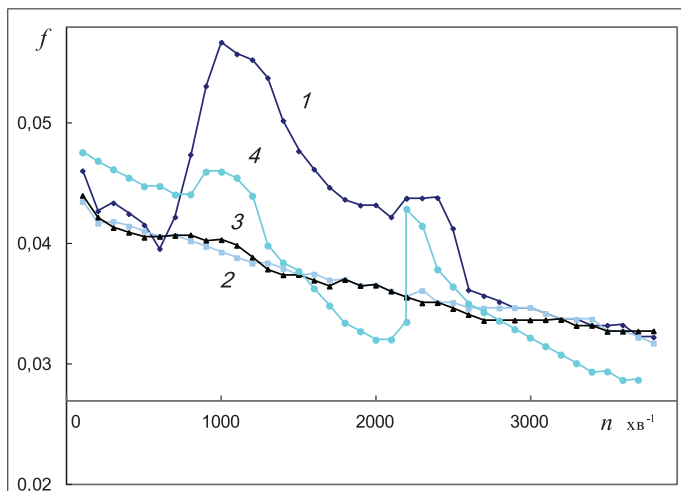


Рис. 2. Залежність коефіцієнта тертя f від швидкості обертання n рухомої кулі чотирикулькової пари тертя для випадків: оливи МС20 (1); МС20+0,1 % мас. МФ (2); МС20+0,2 % мас. МФ (3); мастила КАВС+5 % мас. TiO_2 (4). Навантаження: 390 Н (1–3); 490 Н (4). Ступінчасте збільшення n із середньою швидкістю 75 хв^{-1}

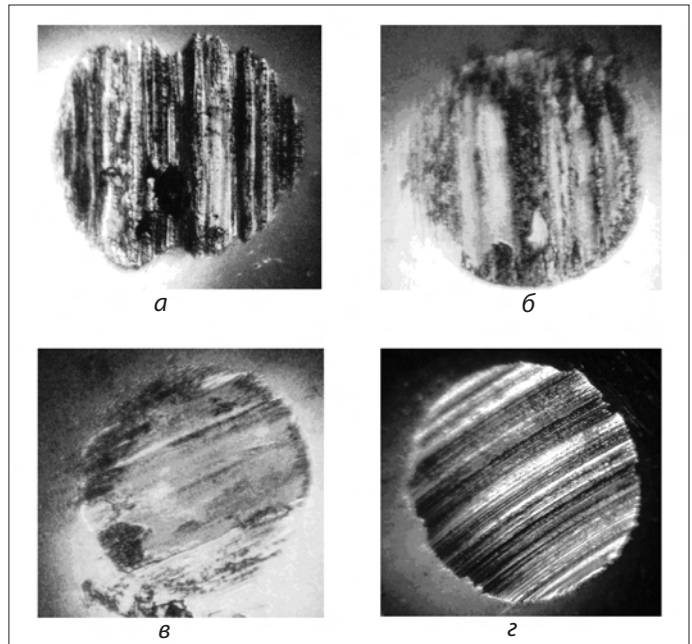


Рис. 3. Мікроструктура поверхонь тертя стаціонарних куль чотирикулькової пари за умови зростання швидкості обертання в діапазоні 100–3800 хв^{-1} для випадків: оливи МС20 (а); МС20+0,1 % мас. МФ (б); МС20+0,2 % мас. МФ (в); мастила КАВС+5 % мас. TiO_2 (г). Навантаження: 390 Н (а, б, в); 490 Н (г)

них композицій. Порівняння виявляє певну подібність впливу порошоків природного гідросилікату та оксиду перехідного металу, відносно зсунути за шкалами концентрацій самих наповнювачів та навантажень на пару тертя. Для випадку базової оливи МС20 утворена мікроструктура поверхні сліду зношування (рис. 1, а) є наслідком послідовного перебігу ряду мікро- та макропроцесів, активованих попереднім схоплюванням поверхонь пари тертя.

Наповнювачі в масильних композиціях перешкоджають схоплюванню поверхонь, але обумовлюють наявність певного мікроабразивного впливу на метал (рис. 1, б, г). Збільшення їх концентрацій відносно поверхнево-активних компонентів у масильній композиції призводить до локального утворення особливо стійких до мікроабразивного зношування структур (рис. 1, в, смуги в околі мікроділянки А), зменшення інтенсивності зношування поверхонь (табл. 2), але водночас до явного посилення їх неоднорідності (рис. 1, в, д, е).

Припустимо, що виявлена структура виникає як наслідок втрати стійкості режиму тертя та відповідної перебудови поверхневого шару. В подальших дослідженнях застосуємо змінні умови випробувань [10]. Залежності коефіцієнта тертя від швидкості обертання (рис. 2), зареєстровані для досліджуваних масильних композицій, ілюструють закономірні коливання коефіцієнта тертя. Їх амплітуда є найменшою для випадку наповнювача МФ (криві 2 та 3), що свідчить про ефективне гальмування під впливом його мікрочастинок характерних критичних перетворень мікроструктури сталі [10].

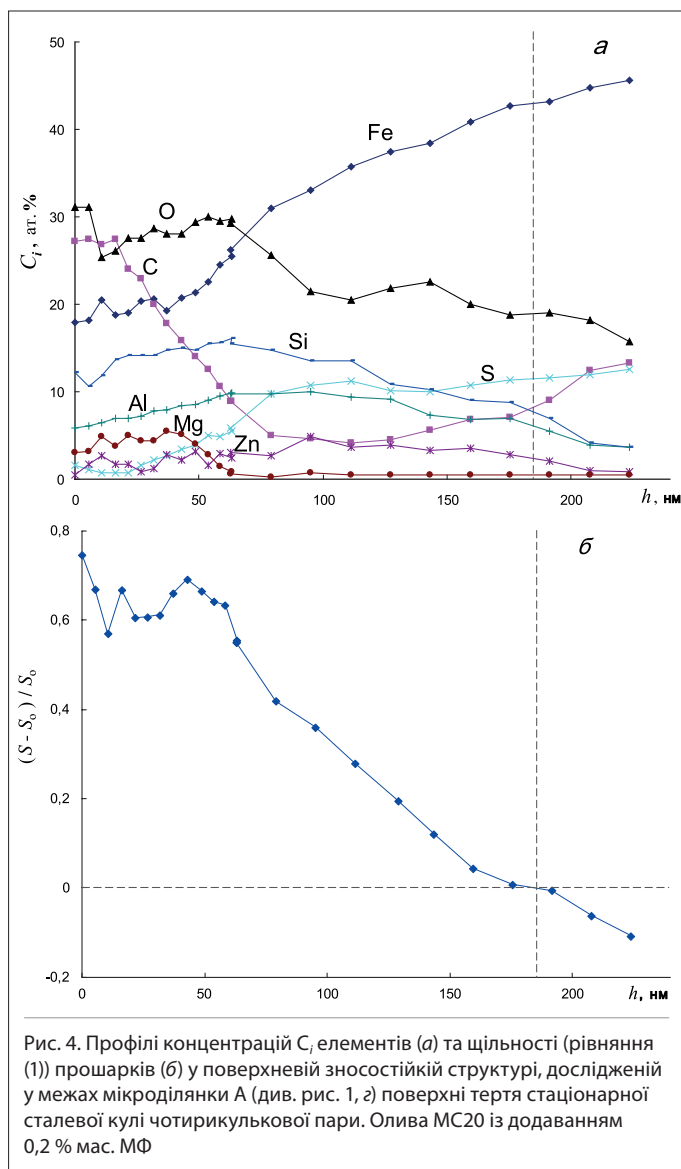


Рис. 4. Профілі концентрацій C_i елементів (а) та щільності (рівняння (1)) прошарків (б) у поверхневій зносостійкій структурі, дослідженій у межах мікроділянки А (див. рис. 1, з) поверхні тертя стаціонарної сталевий кулі чотирикулькової пари. Олива МС20 із додаванням 0,2 % мас. МФ

Оцінені величини зношування стаціонарних куль чотирикулькової пари (див. табл. 4) засвідчили значну протизношувальну ефективність мінерального гідросилікату МФ упродовж практично тієї ж тривалості випробувань, що й у випадку з ГОСТ 9490 (табл. 1). Ефективна величина об'ємного зношування куль, яка є пропорційною кубу середнього діаметра сліду зношування, удвічі зменшувалася за наявності наповнювача МФ: $(0,54)^3 / (0,43)^3 = 2$.

Мікроструктура поверхонь тертя куль (рис. 3) також суттєво змінювалася під впливом додатків. Для випадку оксидного наповнювача TiO_2 у каніфольному мастилі КАВС (рис. 3, з) характерні критичні перетворення мікроструктури сталі перериваються, ймовірно, під впливом мікроабразивної дії частинок наповнювача (рис. 2, крива 4).

Під впливом мастильних композицій із наповнювачем МФ на поверхні тертя спостерігаємо наявність дрібнодисперсної зносостійкої та, очевидно, абразивно-стійкої по-

верхньої плівки, яка найкраще спостерігається на рис. 3, з. Зменшення концентрації наповнювача МФ обумовлює погіршення однорідності цієї плівки (рис. 3, б).

Результати Оже-аналізу поверхньої ділянки, стійкої до мікроабразивного зношування (рис. 1, з, мікроділянка А) для випадку мастильної композиції з наповнювачем МФ, виявили її складну тонкоплівкову будову. Аналіз профілю (рис. 4, а) засвідчує, що модифікатор ДТФ Zn діє синергетично з гідросилікатами заліза та магнію, що сприяє утворенню нової структури поверхнього шару сталі [11].

Дослідження характеристики щільності кремнійвмісного поверхнього шару (рис. 4, а) за рівнянням (1) засвідчили наявність ущільненої порівняно з об'ємом сталі ШХ15 поверхньої структури оксидного типу (рис. 4, б). Досліджений поверхневий шар (рис. 4) не досягає об'єму сталі, про що свідчать відносно малі значення концентрації заліза в ньому. Між ущільненим поверхнім шаром та об'ємом сталі проявляється також перехідний прошарок із «розрідженою» структурою.

Абразивно-стійкі поверхні мікроструктури, створювані в умовах тертя під впливом оксидного наповнювача TiO_2 , були ретельно досліджені в [6]. Виявлено, що ці мікроструктури утворюються поверхнім шаром карбонидів заліза й титану та мають також підвищену щільність відносно об'єму сталі ШХ15 (характеристика щільності за рівнянням (1) досягає значень 0,4–0,5).

Подібність утворених поверхневих мікроструктур для обох досліджених наповнювачів (TiO_2 та МФ) за відмінних навантажень пари тертя порушує питання про важливість ролі процесів дегідратації наповнювача МФ в умовах перехідних режимів тертя.

Висновки

Виявлено певну аналогію між поверхніми мікроструктурами сталі, створюваними в умовах тертя внаслідок дії таких дрібнодисперсних гетерогенних наповнювачів оксидного типу, як природні гідросилікати та оксиди перехідних металів. Під впливом цих наповнювачів на поверхні тертя високоміцної сталі ШХ15 може утворюватися поверхня плівка, стійка до мікроабразивного зношування. За результатами проведених досліджень обґрунтовано, що її утворення відбувається за певних режимів тертя (близьких до схоплення або динамічної зміни механізмів зношування) унаслідок одночасного критичного перетворення мікроструктури поверхнього шару сталі та впливу мікрочастинок наповнювача. Абразивно-стійка плівка – це складна поверхня мікроструктура оксидного типу, що має підвищену щільність порівняно з об'ємною структурою сталі.

Методом періодичної зміни швидкості обертання рухомої кулі чотирикулькової пари тертя створено умови нерівноважного механохімічного активування поверхневих шарів сталі, характерні для динамічних умов буріння нафтогазових свердловин, за яких ефекти утворення абразивно-стійких мікроструктур проявляються найефективнішим чином. Останнє, зокрема, обумовлює можливість їх оперативної діагностики та дослідження.

Список літератури

1. **Поверхностная** прочність матеріалів при тренні / Под общ. ред. Б.И. Костецкого. – К.: Техніка, 1976. – 292 с.
2. **Смазуючі** свойства мыльных пластичных смазок различного назначения: рейтинги эффективности / Ю.Л. Ищук, О.А. Мищук, А.В. Богайчук, О.А. Македонский, А.В. Шапошник // Трение и смазка в машинах и механизмах. – 2011. – № 1. – С. 16–22.
3. **Канарчук В.Е.** Влияние скоростных режимов на изнашиваемость чугунов / В.Е. Канарчук, В.Е. Лычик // Пробл. трения и изнаш.: науч.-техн. сб. – К.: Техніка, 1981. – Вып. 19. – С. 82–86.
4. **Мищук О.О.** Поверхнева активність мастильних матеріалів різного функціонального призначення при терті / О.О. Мищук // Вісник ДУ «Львівська політехніка». – 1998. – № 342. – С. 297–305. – (Сер. Хімія, технологія речовин та їх застосування).
5. **Методологія** создания смазочных материалов с наномодификаторами / М. Люты, Г.А. Костюкович, А.А. Скаскевич, В.А. Струк, О.В. Холодильов // Трение и износ. – 2002. – № 4. – Т. 23. – С. 411–424.
6. **Мищук О.О.** Особливості механохімічних перетворень сталевих поверхонь тертя під впливом мастила з дрібнодисперсним діоксидом титану / О.О. Мищук, А.П. Павловський // Пробл. тертя та знош.: наук.-техн. сб. – К.: НАУ, 2011. – Вып. 55. – С. 118–135.
7. **Тупотилів Н.Н.** Мелкодисперсные минералы как противоизносные добавки к маслам / Н.Н. Тупотилів, В.В. Остриков, А.Ю. Корнев // ХТТМ. – 2008. – № 1. – С. 23–25.
8. **Кустурова О.В.** Аналіз асортименту хімічних реагентів для буріння і вхідний контроль їх якості / О.В. Кустурова, С.В. Ляменков // Нафт. і газова пром-сть. – 2011. – № 2. – С. 29–31.
9. **Васильченко А.О.** Модель процесу змінання обсадних колон газів свердловин під час експлуатації та способи попередження таких аварій / А.О. Васильченко // Нафт. і газова пром-сть. – 2010. – № 1. – С. 22–24.
10. **Мищук О.О.** Особливості структури сталевих поверхонь тертя в умовах нерівноважного механохімічного активування / О.О. Мищук, М.П. Цаплій // Пробл. тертя та знош.: наук.-техн. сб. – К.: НАУ, 2011. – Вып. 56. – С. 151–165.

11. **Мартин Ж.М.** Образование аморфизированных слоев при изнашивании металла в присутствии масла с присадкой / Ж.М. Мартин, Ж.Л. Мансот, И. Барбезье // Трение, износ и смазочные материалы: тр. междунар. научн. конф. – 1985. – Т. 2. – С. 23–30.

Автори статті

**Цаплій Максим Петрович**

Науковий співробітник, аспірант УкрНДІНП «МАСМА». Напрямок наукової діяльності – тертя та зношування металів під впливом мастильного матеріалу.

Юдіна Віта Василівна

Старший науковий співробітник УкрНДІНП

«МАСМА», канд. техн. наук. Напрямок наукової діяльності – розроблення технології виготовлення та дослідження властивостей мастильних матеріалів.

**Павловський Анатолій Петрович**

Аспірант УкрНДІНП «МАСМА». Напрямок наукової діяльності – тертя та зношування металів, технологія виготовлення мастильних матеріалів.

**Мищук****Олег Олександрович**

Провідний науковий співробітник УкрНДІНП «МАСМА», канд. фіз.-мат. наук. Напрямок наукової діяльності – спектроскопія, фізика та хімія поверхні твердого тіла, тертя та зношування металів.



НОВИНИ

Нова пошукова свердловина на румунському шельфі

Petroseltic International PLC, дочірня компанія Melrose Resources Romania BV, розпочала буріння пошукової свердловини на перспективній площі Cobalcescu South, що розташована на шельфі Чорного моря на відстані в 170 км на північний захід від Констанци. Свердловина має складну траєкторію, її призначення – відкрити перспективні горизонти міоцену. Компанія має 40 % акцій на концесійних ділянках Est Cobalcescu і Muridava. На першій ділянці її партнерами є Beach Petroleum SRL і Petromar Resources SA, кожна з яких володіє 30 % акцій.

Проведений компанією Petroseltic комплекс досліджень показав високу перспективність площі як на газ, так і на нафту. Після закінчення буріння пошукової свердловини на цій площі компанія планує пробурити розвідувальну свердловину на сусідній площі Muridava.

**Romania: Petroseltic group spuds Black Sea wildcat.
Oil & Gas Journal/16.10. 2013**