

## ЖЕЛЕЗО-МАРГАНЦЕВЫЕ КОНКРЕЦИИ КАК КОМПОНЕНТ САМОСМАЗЫВАЮЩИХСЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

*Кирильчик С.В.<sup>1)</sup>, Любимов Д.Н.<sup>2)</sup>, Фоменко В.А.<sup>3)</sup>*

1) к.т.н., доцент, филиал ЮФУ в г. Геленджике, Россия, г. Геленджик,  
[kirilchik@mail.ru](mailto:kirilchik@mail.ru)

2) к.т.н., зам. директора по науке ООО «ЛиК», Россия, г. Шахты,  
Ростовской области, [rosstexx@rambler.ru](mailto:rosstexx@rambler.ru)

3) к.т.н., зав. отделом, АО «Южморгеология», Россия, г. Геленджик,  
[fomenko@yng.ru](mailto:fomenko@yng.ru)

**Аннотация:** рассмотрена возможность использования железо-марганцевых конкреций (ЖМК) в качестве компонент самосмазывающихся антифрикционных материалов, работающих в разнообразных условиях.

**Ключевые слова:** трение, износ, смазывание, антифрикционный материал, маслянит, адсорбция, железомарганцевая конкреция, пористость

## FERRO-MANGANESE NODULES AS A COMPONENT OF SELF-LUBRICATING COMPOSITION MATERIALS

*Svetlana V. Kirilchik<sup>1)</sup>, Dmitry N. Lyubimov<sup>2)</sup>,  
Vladimir A. Fomenko<sup>3)</sup>*

1) Ph. D., associate Professor Branch of SFU in Gelendzhik, Russia,  
[kirilchik@mail.ru](mailto:kirilchik@mail.ru)

2) Ph. D., Deputy Director LLC "LIK", Russia, Shakhty, [rosstexx@rambler.ru](mailto:rosstexx@rambler.ru)

3) Ph. D., department head JSC "Yuzhmorgeologiya», Russia, Gelendzhik,  
[fomenko@yng.ru](mailto:fomenko@yng.ru)

**Key words:** friction, wear, greasing, antifriction material, maslyanit, adsorption, ferro-manganese nodules, porosity.

**Abstract:** the possibility of using ferro-manganese nodules as components of self-lubricating antifriction materials operating in a variety of conditions is considered

Наука о трении накопила значительный объем информации о механизмах, определяющих коэффициенты трения и параметры изнашивания, связь этих процессов с формированием на поверхности трения смазочных пленок, а также способов управления этими процессами

[1,2]. Однако, чрезвычайная сложность процессов, сопровождающих появление смазочных пленок, ее множественная зависимость от внешних факторов, воздействующих на фрикционное взаимодействие материалов узла трения делает практически невозможным полное копирование и применение имеющимся в распоряжении трибологии готовых решений.

В наиболее общем виде известно [1,2], что оптимальные режимы трения, для которых характерны минимальные значения коэффициентов трения и уровней изнашивания достигаются при так называемом гидродинамическом режиме граничного трения, величина которого оценивается по формуле:

$$F_T = \eta \frac{A \cdot v}{h} \quad (1)$$

где  $\eta$  – динамическая вязкость смазочного материала,  
 $A$  – номинальная площадь фрикционного контакта,  
 $v$  – скорость скольжения,  
 $h$  – толщина смазочной пленки.

Из приведенной формулы становится достаточно очевидной связь (которая является обратно пропорциональной) между величиной силы трения  $F_T$  и толщиной, а также устойчивостью смазочного слоя. Согласно соотношению (1), чем больше  $h$  и устойчивей смазочный слой, тем меньшее значение приобретает сила трения  $F_T$ . Поэтому формированию устойчивого смазочного слоя, надежно покрывающего все шероховатости контактирующих поверхностей узла трения, а также материалов триботехнического назначения, обеспечивающих их появление и устойчивое существование, всегда уделялось большое внимание [3].

Одним из самых удачных решений, приведших к появлению целого семейства самосмазывающихся антифрикционных материалов, явилось синтезирование под руководством А.А. Кутькова в 1961 году так называемого «маслянита» [4]. Как правило, «усредненный» маслянит представляет собой полимерную матрицу (чаще всего полиамидную), в которую вводятся пропитанные смазочным материалом мелкие частицы, равномерно распределяемые по объему полимерной матрицы. Эти частицы по сути являются адсорбционными центрами, содержащими в себе и создающими на поверхностях трения антифрикционные смазочные пленки. Исходя из последнего, частицы наполнителя маслянита должны относиться к адсорбентам [5].

Адсорбенты обладают свойствами селективности и обратимости, благодаря чему они улавливают (сорбируют), а затем выделяют из себя (десорбируют) смазочное вещество. Адсорбенты обладают пористой структурой, под которой понимается расположение и взаимосвязь отдельных структурных элементов, которые могут обладать различным

строением от чисто кристаллического до аморфного [6]. Пористость же связывается с наличием в объеме твердого тела свободного объема  $V_c$ , который не заполняется веществом самого тела. Тогда общий объем тела складывается из  $V_c$  и объема, заполненного материалом. Пористость  $P$  определяется как соотношение свободного объема  $V_c$  к этому объему, очень часто эта величина приводится в процентах [6]. Следовательно, во многом направление развития семейства маслянитов связано с поиском природных или синтезом искусственных адсорбентов, вводимых в полимерную матрицу и обеспечивающих формирование устойчивого смазочного слоя.

В последнее время особое развитие получили исследования в области использования в качестве адсорбентов природных пористых материалов, которые составили семейство так называемых минеральных модификаторов трения, особое место среди которых занимают минералы семейства серпентинов [7]. Вводимый в смазочный материал мелкодисперсный порошок серпентина образует на поверхности трения прочный защитный слой, обладающий пористым строением, в полостях которого сорбируется смазочный материал, выделяющийся на поверхности трения при фрикционном взаимодействии материалов, что обеспечивает формирование устойчивого смазочного слоя. Пористость серпентинов достигает 60%, что относит их к очень хорошим природным сорбентам. Однако в природе существуют и более пористые образования. Например, это интереснейшие объекты океанического дна – железо-марганцевые конкреции (ЖМК) [8].

В настоящее время ЖМК в основном рассматриваются в качестве сырьевого источника железа и марганца, а также редкоземельных металлов, что уже само по себе имеет важное народнохозяйственное значение. Но относительно недавно ЖМК начали изучаться и с целью их альтернативных применений, особенно в той части, которая связана с содержащимися в ЖМК редкоземельными элементами, которые по-видимому сорбируются последними из морской воды. Этот факт заставил начать серьезные работы по изучению сорбционных способностей ЖМК, которые определялись высокой пористостью последних. Как было установлено, пористость ЖМК составляет до 85%, что значительно превосходит аналогичную характеристику серпентинов [9]. Более детальное изучение микроструктуры ЖМК обнаружило у них ячеистое строение, похожее на аналогичное, имеющееся у смазочных пленок, создаваемых минеральными модификаторами трения на основе серпентинов [7]. Также было зафиксировано, что открытое хранение ЖМК повышает их влажность с 0 до 40%, а это является прямым указанием на уникальные сорбционные характеристики ЖМК и возможность

использования последних в качестве адсорбентов [10]. В работе [11] были исследованы возможности использования ЖМК в качестве фильтров для очистки стоков металлургических предприятий. В частности, было установлено, что ЖМК присуща высокоразвитая поверхность – основная характеристика адсорбентов, которая имеет низкую плотность и высокую пористость и что очень важно для данной работы ЖМК не только адсорбируют компоненты внешней среды, но и способны к их десорбции [11]. Последняя особенность ЖМК может оказаться весьма ценной, если использовать конкреции в качестве добавок к антифрикционным материалам.

В пользу этого предположения говорит и химико-минералогическая структура ЖМК, характеризующаяся особой гетерогенностью. У ЖМК наблюдается вертикально ассиметрическое распределение минералов. Внешние области ЖМК составляют менее структурно-организованные и наиболее гидротизированные области, внутри которых располагается так называемое «ядро», состоящее из более устойчивых минеральных фаз. Оксигидриты железа и марганца являются хорошими сорбентами. Помимо оксигидроксидной составляющей в ЖМК имеется еще и литогенная часть, состоящая из алюмосиликатов, в частности, каолинитов [12], которые находятся в основном в порах.

Месторождение и химическая структура пор в соответствии с данными работам [7, 13] обеспечивает сорбируемый в них смазочный материал веществами, способствующими формированию на дорожках трения смазочных слоев аналогичных тел, которые образуются в присутствии геомодификаторов. Адсорбция смазочного материала в поры сорбента может существенно влиять на их размеры и конфигурацию, что в конечном итоге обеспечивает увеличение линейных размеров частиц адсорбента, которое может рассматриваться в рамках дилатационных эффектов, наблюдаемых при трении [14] и оценивается по формуле [15]:

$$\frac{\Delta d}{d} = \frac{\sigma N}{E} \quad (2)$$

где  $d$ - ширина поры сорбента,

$\sigma$  - механическое напряжение, создаваемое абсорбатом,

$N$  – число молекул абсорбата,

$E$  – модуль упругости.

Дилатация частиц сорбента приводит к возникновению дополнительного механического напряжения в поверхностном слое узла трения. А это способствует их разрушению, сопровождающего сразу два эффекта: усилению десорбции и активации частиц, способствующей образованию смазочных пленок [5]. В этом контексте оказываются весьма интересными структурные изменения, происходящие под воздействием

температуры. На рентгеновском дифракторе ДРОН-2 была исследована кристаллическая структура ЖМК при комнатной температуре и подвергнутой нагреванию до 900° С. Оказалось, что исходная, практически аморфная структура образца ЖМК переходит в ярко кристаллическую структуру с четкими дифракционными максимумами, соответствующими различным состояниям марганца и железа. Подобные превращения неизбежно должны привести к существенному упрочнению поверхности трения, взаимодействующей с сорбентом на основе ЖМК. Это, а также активная десорбция смазочного материала могут создать все необходимые условия для формирования систем трения, реализующих принцип «положительного градиента механических свойств» [16]. Именно последнее способно позволить синтезировать особо эффективный самосмазывающийся материал, относящийся к классу маслянитов, который может эксплуатироваться в узлах трения самого различного назначения.

**Список использованных источников:**

1. Ахматов А.С. Молекулярная физика граничного трения – М.: Физматгиз. 1963-472с.
2. Гаркунов Д.Н. Триботехника.-М.: Машиностроение, 1985-424с.
3. Пинчук Л.С., Струк В.А., Мышкин Н.К., Свириденко А.И. Материаловедение и конструкционные материалы. – Мн.: Высшая школа, 1989-459с.
4. Щербаков И.Н. Химическое наноконструирование композиционных материалов и покрытий с антифрикционными свойствами.- Ростов-на-Дону, ЛИК, 2011-251с.
5. Любимов Д.Н., Пинчук Л.С., Долгополов К.Н. Трибофизика.- Ростов-на-Дону: Изд-во ЮФУ, 2011-296с.
6. Товбин Ю.К. Молекулярная теория адсорбции в пористых телах.- М.: Физматлит, 2013- 624с.
7. Долгополов К.Н., Потеха В.Л., Любимов Д.Н. Трибология геомодифицированных материалов – Гродно: ГГАУ, 2013-430с.
8. Кронен Д. Подводные минеральные месторождения.- М.: Мир, 1982-337с.
9. Сулимова М.А. Разработка технологии очистки стоков металлургических предприятий от фенолов и цианидов в менее опасные соединения. Автореферат канд дисс., С.-Петербург, Горный ун-т, 2016-22с.
10. Луговская И.Г. Минерально-технологические критерии оценки тонкодисперсного рудного и нерудного сырья- М.: ФГУП ВИМС, 2007

11. Онегина Е.Г, Дубинчук В.Т., Кузьмин В.И., Рогожин Л.В. Особенности методики изучения минерального состава ЖМК Индийского океана // Вестник КРАУНЦ, 2004 №3
12. Дубинин А.В. Минералогия железомарганцевых конкреций // Вестник ИО РАН им. Ширшова, М.: 2004
13. Любимов Д.Н., Долгополов К.Н., Козаков А.Т., Никольский А.В. Улучшение эксплуатационных свойств смазочных материалов применением добавок глинистых минералов // Трение и износ- 2011 (32), №6- с. 489-499
14. Потеха А.В. Трибодилатометрия.- Гомель, ГГТУ, 2000-374с.
15. Набиулин В.В., Твардовский А.В., Фомкин А.А. Адсорбционная деформация микропористого углеродного адсорбента AP-B при адсорбции N-гексана// ЖФХ. 2011, т.25, № 11, с. 2100-2104
16. Основы трибологии/ под ред. А.В. Чичинадзе- М.: Наука и техника.-1995-778