

## ФОРМУВАННЯ НАНОПОКРИТТІВ ТРИБОХІМІЧНИМИ ТЕХНОЛОГІЯМИ В ЕЛЕКТРОЛІТІ З ВИСОКИМ ЕЛЕКТРИЧНИМ ОПОРОМ

Обмеженням довговічності двигуна внутрішнього згоряння, є знос деталей агрегатів плунжерних насосів обслуговуючих циліндро - поршневу групу. Високий тиск забезпечується наявністю малих зазорів між плунжером і втулкою (не більше 5 мкм) та провокує необхідність витримувати параметри поверхонь тертя для подальшої експлуатації. Відновлення проводять в активних електролітах які необхідно утилізувати. Доопрацювання покриттів доводять наступним шліфуванням під розмір.

Метою дослідження є використанням електрохімічної технології змащувальною рідиною поліетиленгліколь-400 (ПЕГ-400), яка володіє протипожежною здатністю, відноситься до неіоногенних ПАВ, розчиняється у воді, екологічно не агресивна. Постановка завдання полягає в визначенні впливу ПЕГ-400 на трибологічні параметри пари тертя сталі 20 по ЛС59-1 в умовах тертя ковзання. Встановити параметри формування захисних плівок на поверхнях тертя. Запропонована методика відновлення базується на електролітичному механізмі перенесення складових елементів кожного сплаву дозволяє перемістити легуючі елементи на протилежну поверхню в залежності від різниці електродних потенціалів матеріалу. Незважаючи на незначну різницю в електродному потенціалі між різноіменними поверхнями матеріалів переміщення елементів з поверхні в процесі тертя поширюються.

**Ключові слова:** зношення, поверхневі плівки. матеріал донора, електрична енергія, поліетиленгліколь-400.

**Вступ.** Огляд і профілактику паливних насосів високого тиску великих дизелів роблять через 4-6 тис. годин, а форсунок - через 600-1000 годин нормальної роботи. У високооберткових дизелів терміни відповідно в 2-3 рази менше. Високий тиск забезпечується наявністю малих зазорів між плунжером і втулкою (не більше 1...5 мкм) та провокує необхідність витримувати параметри форсунки для подальшої експлуатації [1].

Зазвичай зношений поршень відновлюють електролітичним хромуванням з наступним шліфуванням під ремонтний розмір. Допуски в розмірах становить не більше 0,005 мм [2].

Основним фактором, що обмежує довговічність двигуна внутрішнього згоряння (ДВЗ), є зносостійкість його деталей циліндро - поршневої групи (ЦПГ) і колінчастого валу. Підвищення зносостійкості можливо здійснювати двома шляхами: - відновленням поверхневих шарів деталі легуванням більш міцними матеріалами; - зміною стану оливи за рахунок більш доцільних присадок, причому останній економічно більш доцільний і практично менш трудомісткий.

Осадження металів на поверхні що зношуються можливо двома шляхами. Дифузія іонів металу від анода до катода через тонкий шар оливи і використання молекул робочого середовища як транспортного засобу для доставки іонів за призначенням. В стандартному виконанні, до моторної оливи додаються протизношувальні та протизадирні присадки.

Використання спеціальних сплавів сприяє створенню умов для зменшення впливу окиснювача на хімічні процеси на поверхні тертя [3]

Агресивні електроліти активно діють на складові шорсткої поверхні, витравлюючи метал в процесі нанесення покриття. В процесі експлуатації шорсткість змінюється по точкам фактичного поверхневого контакту (ФПК) зменшуючи розміри деталі і збільшуючи зазори між робочими поверхнями, що позначається на інтенсивності зношування контактуючих поверхонь.

Використання поверхнево-активної речовини (ПАР) провокує ефект адсорбційного пластифікування поверхневих плівок під дією кисню. ПАР - хімічні сполуки, що знижують поверхневий натяг рідини. Їх властивості корозійного інгібування пов'язані зі здатністю сорбуватися в метал, затримуючи, таким чином, поверхневі реакції, утворюючи хелатні сполуки зі сталлю через амінокислотну частину молекули [4].

Найбільш технологічною змащувальною рідиною, яка володіє протипожежною здатністю, є рідкий поліетиленгліколь-400 (ПЕГ-400), загальна формула  $[-OCH_2CH_2-]_n$ , розчиняється у воді. ПЕГ-400 відноситься до неіоногенних ПАР, молекули яких у водних розчинах, не здатні до дисоціації на іони, з молекулярною масою в 385-420 одиниць, що спонукає використовувати її як екологічно безпечний електроліт з електронною та дипольною електронною провідністю.

Процеси механічного перемішування ПАР сприяють утворенню міцел, в результаті в системі метал- ПАР- метал формуються міцели-асоціати, що складаються з десятків дифільних молекул, які мають довго ланцюгові гідрофобні радикали і полярні гідрофільні групи, які комутуються в щільні шари.

Працездатність трибологічної системи вимагає компромісу між параметрами шорсткості поверхонь, яка виражається в кількості змащувальної речовини в кожному заглибленні починаючи від  $0,002\text{мм}^3$ , що вказує на постійну присутність ПАР в між поверхневому просторі. В роботі. [5] відзначені високі антифрикційні та протизносні властивості поліетиленгліколевих олив, використовуваних в черв'ячних редукторах з підвищенням коефіцієнта корисної дії (ККД) на 15-20% в порівнянні з нафтовими оливами. Полігліколеві оливи не змінюють в'язкість при збільшенні тиску [6] та мають порівняно полого в'язко-температурну характеристику в порівнянні з мінеральними оливами.

Завданням представленою дослідження є: - визначити вплив середовища поліетиленгліколя-400 на трибологічні параметри пари тертя сталі 20 по ЛС59-1 в умовах одно направленою тертя ковзання; - встановити умови формування захисних плівок на поверхні тертя з використанням змащувальних властивостей поліетиленгліколевих олив.

**Методика і результати дослідження.** Для дослідження нами використовувались поліетиленгліколь-400 (ПЕГ-400) з концентрацією 25%, 50%, 75% і 98% у дистильованій воді. ПЕГ-400 є продуктом полімеризації окису етилену з етиленгліколем безбарвна або жовтувата рідина сильно гідрофільна.

З огляду на розчинність ПЕГ400 у воді, можна припустити, що можлива його сольобілізація до водного ядра або поверхневих шарів поблизу ядра. З ростом концентрації макромолекул змінюється їх локалізація в звернених агрегатах, що призводить до модифікації поверхневого шару та впливає на реакційну здатність сполуки.

Проте, виявлено незначну кількість робіт по використанню ПАР на основі поліетиленгліколей в парах тертя. За умови перетворення полярних молекул оливи на поверхні металу, вони не тільки поляризуються і орієнтуються до поверхні, але і утворює хемосорбційні шари на активних поверхнях.

Процеси орієнтації рідкого середовища до твердого тіла впливають не тільки на міжатомні зв'язку та дефекти, але й на механо-хімічні явища в поверхні, що виражається в підвищенні дефектів на поверхні, а також зміцнення за рахунок пластичної деформації.

Адсорбційні ефекти збільшують деформаційну складову за рахунок вплив ПАР на поверхню, що знижує міцність і зменшує поверхневу енергію металу в результаті розвиває пластичний зсув і збільшує дефекти. Розклинюючі дії ПАР активно проникають в адсорбційні шари та впливають на процеси диспергування, локальні деформації і руйнування ювенільних плівок.

Для проведення експериментальних досліджень використано трибологічний комплекс [7] за схемою тертя палець площина на швидкості 0,2 м/с з навантаженням 1...9 МПа, по колу однакової площини в середовищі ПЕГ-400.

На базі отриманих трибологічних досліджень сталі 20 в розчині ПЕГ400 по контр-тілу ЛС59-1 (рис.1.) приходимо до висновку, що для підвищення трибологічних параметрів поверхні тертя необхідно:

- створити умови, при яких знижується швидкість утворення і зростання трибологічних плівок ТП, особливо по товщині;
- поверхню тертя забезпечити тонкими еластичними ТП;
- користуватися ПАР з високими адгезійними і когезійними властивостями до поверхонь тертя;
- використовувати продукти зношення як дисипативні структури (ДС) для відновлення поверхонь тертя за допомогою управління процесами керування їх переміщення в зоні фактичної площі контакту (ФПК).

Застосування поліетиленгліколевих змащувальних середовищ обумовлено їх характерною молекулярною структурою ланцюгів, яка на відкритому радикалі дозволяє приєднувати іони металів. Число молекул ПАР, що утворюють міцели, називають числом агрегації; за аналогією з молекулярною масою вони характеризуються в так звану міцелярну масу. Зазвичай числа агрегації складають 50-100 міцелярних масових рівнів  $10^3$ - $10^5$ . Критична концентрація міцелоутворення - це концентрація ПАР в розчині, при якій в системі утворюються стійкі міцели. При низьких концентраціях ПАР ( $10^{-4}$ - $10^{-2}$  М) утворюються розчини в яких іоногенні ПАР поведуться як сильні електроліти. При досягненні критичної концентрації міцел (ККМ) знаходиться в термодинамічній рівновазі з неасоційованими молекулами ПАР, при розведенні розчину міцели розпадаються, а при збільшенні концентрації знову утворюються. Вище точки кристалізації ККМ весь надлишок ПАР знаходиться в вигляді міцел. При дуже великому вмісті ПАР в системі утворюються рідкі кристали або гелі.

На рис. 1 описано трибологічні параметри сталі 20 (площина 1), ЛС59 – 1 (площина 2), сумарне зношення контактної зони – (площина 3). В механізмах тертя з різною інтенсивністю зношуються обидві зустрічні поверхні, тому знос однієї не є абсолютним параметром зносостійкості всього вузла тертя. Зворотній процес протікає при електрохімічному відновленні, осадження проходить на

обидві взаємодіючі поверхні. Електрохімічні процеси розповсюджуються за рахунок різниці електродного потенціалу матеріалів які використовуються в конструкції даного механізму. Отже довговічність конструкції, особливо динамічного використання, потребує прискіпливого підбору пари матеріалів з урахуванням електродного потенціалу кожного. Так як для виготовлення плунжерних механізмів використовується пара зі сталі і латуні (згідно трибологічної сумісності) не спираючись на різницю електролітичного потенціалу. Явище зносу і відновлення в процесі трибологічного напрацювання можливо розкрити механізмом взаємодії електрохімічних процесів в конструкції агрегата між її деталями сталлю 20 (99,8% Fe) і латунню (Cu+Zn). Направлене переміщенням іонів, через електроліт ПЕГ-400 з добавками  $H_2O$ , на поверхню катоду, тобто на поверхню тертя сталі 20 яка має більш від'ємний потенціал (Fe -0,44 В «зразок»), а «негативні» електрони, через переходи ФПК прямуватимуть на більш позитивну латунь (Cu+Zn -0,35В «контр-тіло»).

Для отримання механізму формування захисних плівок на поверхні тертя необхідно відпрацювати електролітичні технології нанесення тонких плівок за допомогою ПАР поліетиленгліколевих олів. В параметрах площини №3 сумарного зношення на ділянці АМС (рис.1) напрацьовується плівка на поверхні тертя товщиною до 2мкм при цьому спостерігається збільшення коефіцієнт тертя на 10...15% між поверхнями тертя сталевого зразка (рис 2в) та латунного контр-тіла (рис. 2г).

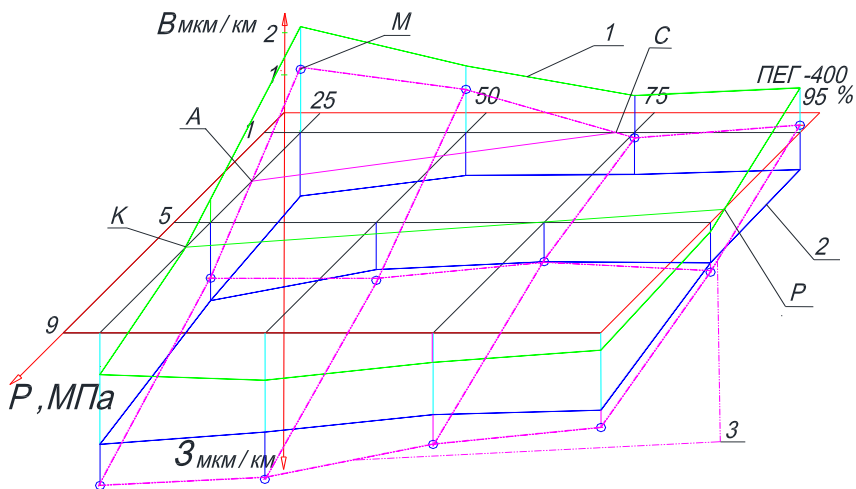


Рис.1. Трибологічні параметри зразка сталі 20 (поверхня.1), по контр-тілу ЛС59-1 (поверхня 2), загальне зношення контактної пари (поверхня 3) в електроліті ПЕГ-400 + $H_2O$ .

Згідно результатів показаних на рис.1 при навантаженні більше 2,5 МПа (т.А) і концентрації (63-65% ПЕГ-400 в воді дистилат) т.С по лінії АС зношення трибологічної пари збільшується, не зважаючи на мастильні властивості ПЕГ-400. Це пояснюється зменшенням ефективності електрохімічних процесів між залізом і латунню за рахунок підвищення електричного опору ПЕГ-400 в розчині води при концентрації більше 67%. Подальше зменшення води понижусь електронну провідності, а дипольна при постійному електричному струмі не

працює в електролітичній комірці. Проте такий механізм утворення плівок підлягає швидкому руйнуванню за рахунок товщини (6...10мкм) і пористої структури та збільшення міцелярних включень в об'ємний простір між площами тертя (рис 2в сталі і 2г латуні).

При більшому навантаженні (5,5МПа) і концентрації 25%ПЕГ ми бачимо, що синхронний знос трибологічного механізму сталь - латунь (рис.1 результуюча площа №3) зміщується нижче «0-0» відліку зносу, що вказує на збільшення інтенсивності зношування.

Однак зразок, за рахунок своїх гальванічних параметрів ( $Fe = -0,44 V$ ) при різниці потенціалі ( $-0,09 V$ ) по відношенню до латуні, напрацьовує трибологічні поверхневі плівки (при тривалому напрацюванні від 60км шляху на швидкості 0,2 м/с) (рис 2в) відбирає у латуні іони продовжуючи нарощувати поверхню по лінії КР (рис.1 площа 1).

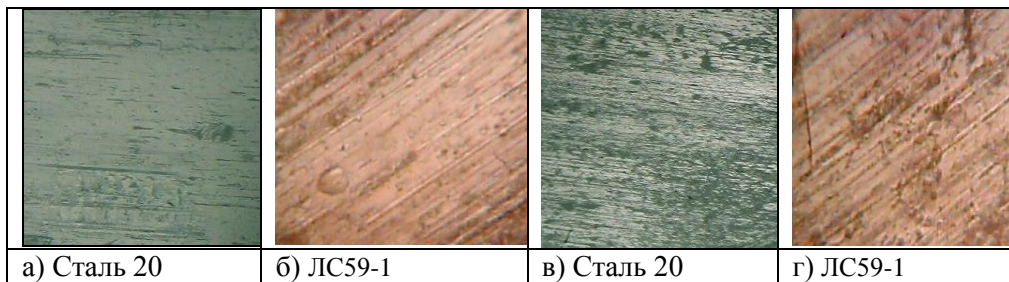


Рис. 2. Топографія поверхонь тертя: а), б) – сталі 20 та в), г) - латуні.

Підвищення зносу трибопари в точці (75% ПЕГ-400, при 1МПа) пояснюється зміною електролітичних параметрів розчину. По-перше, зменшується електронна провідність за рахунок малої кількості води в електроліті. По-друге, дипольна провідність ПЕГ-400 не працює, якщо на диполі не діє змінний електричний струм, так як диполі можуть переміщувати іони в електричному полі тільки за рахунок зміни свого положення на  $180^{\circ}$ . Тому різкий спад носіїв електричних зарядів змінює умови існування трибологічного механізму на властивості змащування без електрохімічного перенесення іонів матеріалу відновлення.

При дослідженні виявлено утворення міцел розтягнутих по поверхні тертя (рис.2-а,-б сірі плями) на сталевій поверхні. Крім того, поверхня сталі 20 (рис.2а,в.) покривається злегка червоним кольором, що підтверджує перенесення латунних складових (рис.2б і г). Їх товщина коливалася від 0,5 до 2 мкм, і дозволяє підтвердити гіпотезу про електрохімічні процеси які піддаються механізму тертя згідно закону «беззносного перенесення» матеріалу в електролітичних середовищах.

Розглянутий електролітичний механізм перенесення складових елементів сплавів дозволяє вказувати на поверхневе насичення протилежного одним з його легуючих елементів, в даному разі з мідними сплавами, не дивлячись на незначну різницю в електродному потенціалі між різноіменними поверхнями матеріалів в процесі тертя.

**Висновки:**

1) Таким чином, умови трибологічної взаємодії сталі 20 по ЛС59-1 в поверхнево активному середовищі ПЕГ-400 підпадають під механізм трибоелектрохімічного відновлення на режимах: навантаження менше 2,5 МПа; в розчині ПЕГ-400 концентрацією від 25% до 63%.

2) Електрохімічні процеси в парі тертя сталь 20 і ЛС59-1 в середовищі ПЕГ-400 з різницею електродного потенціалу до -0,09 вольт дозволяє перенесення латунної складової на поверхню сталі.

**Список літератури**

1. Руководство по ремонту и техническому обслуживанию автомобилей КамАЗ-5320, -53211, -53212, -53213, -5410, -54112, -55111, -55102/ Под ред. Е.А. Машкова. М.: Третий Рим, 2000. 240 с.

2. Устройство, обслуживание и ремонт топливной аппаратуры автомобилей: Учебник для сред. проф.-техн. училищ /Под ред. Ю.В. Буралёва. М.: Высш. школа, 1979. 256 с

3. Бершадский Л.И., Заманский Л.С. Химмотология смазки в передачах зацеплением. Проблемы трения и изнашивания. – К.: Техніка. - 1979. - №18. -с.36-48.] , [Исследование смазочных материалов при трении / Отв. ред. д. т. н. Р. М. Матвеевский. - М.: Наука, 1981.- 144с

4. «Аминокислоты»: Гринштейн Дж., Виниц М., Химия аминокислот и пептидов, пер. с англ., М., 1965; ], [Шредер Э., Любке К., Пептиды, пер. с англ., т. 1-2, М., 1967-69;

5. Зношування твердих тіл при наявності на їх поверхнях наноплівки полігліколію Г.О. Сіренко, О.В. Кузишин, В.П. Свідерський, Р.В. Гриневич ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА Т. 10, № 3 (2009) С. 678-684

6. Проблема вибору та властивостей мастильних матеріалів для етиленових компресорів надвисокого тиску. 2. Характеристика об'єкта дослідження (огляд) Г.О. Сіренко, М.І. Мартинюк, В.П. Свідерський, Н.В. Шмальцер, О.В. Кузишин ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА Т. 19, № 4 (2018) С. 345-351

7. Свирид М.М., Кудрін А.П., Кравець І.А., Приймак Л.Б., Бородій В.М. Пристрій для дослідження поверхонь тертя в постійному рівномірному та нерівномірному магнітному полі // Патент на корисну модель № 70877, G01N 3/56. Заявка u201115161, 21.12.2011. Опубл. 25.06.2012, Бюл. № 12. – 5 с

Стаття надійшла до редакції 12. 09. 2024

*M. M. SVYRYD, O. Yu. SYDORENKO, V. M. BORODIY, S. V. KHYZHNYAK*

## **THE FORMATION OF NANOCOATINGS BY TRIBOCHEMICAL TECHNOLOGIES IN AN ELECTROLYTE WITH HIGH ELECTRICAL RESISTANCE**

The basis for limiting the durability of the internal combustion engine is the wear of parts of the cylinder-piston group and the crankshaft, which are characterized by the presence of small gaps between the plunger and the sleeve. High pressure is provided by the presence of small gaps between the plunger and the sleeve (at the level of 1-3 microns). The recovery method proposed by us is based on electrochemical technologies in polyethylene glycol-400 (PEG-400) electrolyte, which dissolves in water, has lubricating properties and fire-fighting ability, belongs to nonionic surfactants. It is necessary to establish the conditions for the formation of protective films on the friction surface of steel 20 according to LS59-1 using the lubricating properties of polyethylene glycol oils in conditions of unidirectional sliding friction. The presented mechanism of electrolytic transfer of constituent elements of alloys allows indicating the surface saturation of the cathode with one of its alloying elements, in this case from a copper alloy, without taking into account the limited difference in the electrode potential between the friction surfaces, taking into account the deformation component.

The main advantage of PEG-400 is its environmental friendliness, which is guaranteed by its chemical composition and solvent - water.

**Keywords:** wear, surface films, donor material, electrical energy, polyethylene glycol-400.

### **References**

1. Manual for repair and maintenance of KamAZ-5320, -53211, -53212, -53213, -5410, -54112, -55111, -55102/ Editor E.A. Mashkova. M.: Third Rome, 2000. 240 p., 2. Design, maintenance and repair of fuel equipment for automobiles: A textbook for environments. prof.-techn. schools /Editor Yu.V. Buraleva. M.: Higher. school, 1979. 256p.
3. Bershadsky L.I., Zamansky L.S. Chemmotology of lubrication in gears. Friction and wear problems. – K.: Technology. - 1979. - No. 18. -p.36-48.],[Study of lubricants during friction / Rep. editor Doctor of Technical Sciences R. M. Matveevsky. - M.: Nauka, 1981.- 144 p.
4. “Amino acids”: Grinstein J., Vinitz M., Chemistry of amino acids and peptides, trans. from English, M., 1965; Schroeder E., Luebke K., Peptides, trans. from English, vol. 1-2, M., 1967-69;
5. Wear of solids with the presence of polyglycol nanofuels on their surfaces G.O. Sirenko, O.V. Kuzishin, V.P. Svidersky, R.V. Grinevich PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID VOLUME 10, No. 3 (2009) P. 678-684.
6. The problem of choosing and choosing oil materials for ethylene overhead compressors. 2. Characteristics of the object of investigation (look) G.O. Sirenko, M.I. Martinyuk, V.P. Svidersky, N.V. Shmaltser, O.V. Kuzishin PHYSICS AND SOLID CHEMISTRY VOL. 19, No. 4 (2018) P. 345-351.
7. Svirid M.M., Kudrin A.P., Kravets I.A., Priymak L.B., Borodiy V.M. A device for tracing surfaces is rubbed in a constant, even and uneven magnetic field // Patent for corysna model No. 70877, G01N 3/56. Application u201115161, 12/21/2011. Publ. 06/25/2012, Bulletin. No. 12. – 5 p.

**Svyryd Mykhailo Mykolaiovych** – PhD, associate professor, associate professor of the Department of Aircraft Design, National Aviation University, 1 Lubomyra Huzar Ave., Kyiv, Ukraine, 03058, phone: +38 097-888-20-23, E-mail: svirid\_mn@ukr.net, <https://orcid.org/0000-0003-1300-0192>.

---

**Sydorenko Oleksandr Yuriyovych** – PhD, Associate Professor, Deputy Dean of the Aerospace Faculty, National Aviation University, 1, Liubomyr Huzar Str., Kyiv, Ukraine, 03058, tel.: +38 044 406 70 10, e-mail: [sidoral@ukr.net](mailto:sidoral@ukr.net) <https://orcid.org/0000-0002-3051-8703>

**Borodiy Viktor Mykolayovych** - PhD, Associate Professor, Deputy Dean of the Aerospace Faculty, National Aviation University, 1, Liubomyr Huzar Str., Kyiv, Ukraine, 03058, tel.: +38 044 406 70 10, e-mail: [victir.borodii@npp.nau.edu.ua](mailto:victir.borodii@npp.nau.edu.ua) <https://orcid.org/0009-0001-2019-7483>

**Khyzhnyak Serhiy Vasylovych** - PhD, Associate Professor, Associate Professor of the Department of Aircraft Design, National Aviation University, 1, Liubomyr Huzar Str., Kyiv, Ukraine, 03058, tel.: +, e-mail: [khz.serg@gmail.com](mailto:khz.serg@gmail.com) <https://orcid.org/0000-0002-2540-3493>

**Свирід Михайло Миколайович** - канд.техн.наук, доцент, доцент кафедри конструкції авіаційних апаратів Національний авіаційний університет, Любомира Гузара, 1, м. Київ, Україна, 03058, тел.: +38 044 406 72 30, E-mail: [svirid\\_mn@net](mailto:svirid_mn@net) <https://orcid.org/0000-0003-1300-0192>

**Сидоренко Олександр Юрійович** - канд.техн.наук, доцент, заступник декана Аерокосмічного факультету Національний авіаційний університет, Любомира Гузара, 1, м. Київ, Україна, 03058, тел.: +38 044 406 70 10, E-mail: [sidoral@ukr.net](mailto:sidoral@ukr.net) <https://orcid.org/0000-0002-3051-8703>

**Бородій Віктор Миколайович** - канд.техн.наук, доцент, заступник декана Аерокосмічного факультету Національний авіаційний університет, Любомира Гузара, 1, м. Київ, Україна, 03058, тел.: +38 044 406 70 10, E-mail [victir.borodii@npp.nau.edu.ua](mailto:victir.borodii@npp.nau.edu.ua) <https://orcid.org/0009-0001-2019-7483>

**Хижняк Сергій Васильович** - канд.техн.наук, доцент, доцент кафедри конструкції авіаційних апаратів Національний авіаційний університет, Любомира Гузара, 1, м. Київ, Україна, 03058, тел.: +, E-mail: [khz.serg@gmail.com](mailto:khz.serg@gmail.com) <https://orcid.org/0000-0002-2540-3493>