

УДК 539.621

Механизм смазочного действия модельных систем с присадками углеродных наноструктур в условиях жесткого режима трения

М.А. Шилов^{1,2}, А.И. Смирнова¹, С.Ю. Купреенко³, А.А. Гвоздев⁴, Н.Н. Рожкова⁵,
Т.П. Дьячкова⁶, Д.Н. Столбов^{1,3}, С.В. Савилов^{3,7}, Н.В. Усольцева¹

¹НИИ наноматериалов Ивановского государственного университета,
ул. Ермака, 39, г. Иваново 153025, Россия

²Ивановский государственный энергетический университет им. В.И. Ленина,
ул. Рабфаковская, д. 34, г. Иваново 153003, Россия

³Химический факультет Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова,
г. Москва 119991, Россия

⁴Верхневолжский государственный агробиотехнологический университет,
ул. Советская, д. 45, г. Иваново 153012, Россия

⁵Институт геологии Карельского центра РАН,
ул. Пушкинская, д. 11, г. Петрозаводск 185910, Россия

⁶Тамбовский государственный технический университет,
ул. Советская, д. 106, г. Тамбов 392000, Россия

⁷Институт нефтехимического синтеза им. Топчиева РАН,
г. Москва 119991, Россия

Поступила в редакцию 27.08.2024.

После доработки 30.11.2024.

Принята к публикации 10.12.2024.

Рассмотрен механизм смазочного действия двух модельных смазок на основе вазелина медицинского с присадками 0,5 мас. % оксида графена (GO) и шунгитового наноуглерода (Sh) в условиях жёсткого режима трения (машина трения 2070 СМТ-1, нагрузка 2000 Н) при трении пары «диск–ролик» из закалённой стали ШХ15. Проведен анализ вклада химической компоненты в противоизносный процесс. Отмечено, что в случае использования обеих модельных смазок в зоне контакта формируются защитные оксидные плёнки, состоящие из оксидов железа (FeO, Fe₂O₃, Fe₃O₄), при этом тип данных двух присадок УНС практически не оказывает влияния на химический состав оксидной плёнки и количественное соотношение образующихся оксидов железа. Полученные результаты показывают, что определяющий вклад в противоизносный процесс вносит механическая компонента, связанная с пространственной организацией присадок УНС.

Ключевые слова: трибология, трение, износ, углеродные наноструктуры, оксид графена, шунгитовый наноуглерод, вазелин, смазочные материалы.

DOI: 10.32864/0202-4977-2024-45-6-493-502

Адрес для переписки:

Н.В. Усольцева
НИИ наноматериалов Ивановского государственного университета,
ул. Ермака, 39, г. Иваново 153025, Россия
e-mail: nv_usoltseva@mail.ru

Для цитирования:

М.А. Шилов, А.И. Смирнова, С.Ю. Купреенко, А.А. Гвоздев,
Н.Н. Рожкова, Т.П. Дьячкова, Д.Н. Столбов, С.В. Савилов,
Н.В. Усольцева.
Механизм смазочного действия модельных систем с присадками
углеродных наноструктур в условиях жесткого режима трения.
Трение и износ.
2024. — Т. 45, № 6. — С. 493—502.
DOI: 10.32864/0202-4977-2024-45-6-493-502

Address for correspondence:

N.V. Usol'tseva
Nanomaterials Research Institute, Ivanovo State University,
Ivanovo 153025, Russia
e-mail: nv_usoltseva@mail.ru

For citation:

M.A. Shilov, A.I. Smirnova, S.Yu. Kupreenko, A.A. Gvozdev,
N.N. Rozhkova, T.P. Dyachkova, D.N. Stolbov, S.V. Savilov, and
N.V. Usol'tseva.
[Mechanism of Lubricating Action of Model Systems with Additives
of Carbon Nanostructures under Hard Friction Conditions].
Trenie i Iznos.
2024, vol. 45, no. 6, pp. 493—502 (in Russian).
DOI: 10.32864/0202-4977-2024-45-6-493-502

Mechanism of Lubricating Action of Model Systems with Additives of Carbon Nanostructures under Hard Friction Conditions

M.A. Shilov^{1,2}, A.I. Smirnova¹, S.Yu. Kupreenko³, A.A. Gvozdev⁴, N.N. Rozhkova⁵,
T.P. Dyachkova⁶, D.N. Stolbov^{1,3}, S.V. Savilov^{3,7}, and N.V. Usol'tseva¹

¹Nanomaterials Research Institute, Ivanovo State University,
Ivanovo 153025, Russia

²Ivanovo State Power Engineering University named
after V.I. Lenin,
Ivanovo 153003, Russia

³Department of Chemistry, Lomonosov Moscow State
University,
Moscow 119991, Russia

⁴Verkhnevolzhsk State University of Agronomy and Biotechnology,
Ivanovo 153012, Russia

⁵Institute of Geology Karelian Center of Russian
Academy of Sciences,
Petrozavodsk 185910, Russia

⁶Tambov State Technical University,
Tambov 392000, Russia

⁷Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis of Russian
Academy of Sciences,
Moscow 119991, Russia

Received 27.08.2024.

Revised 30.11.2024.

Accepted 10.12.2024.

Abstract

The mechanism of the lubricating effect of two model lubricants based on medical vaseline with 0.5 wt. % additives of carbon nanostructures (CNS), namely graphene oxide (GO) and shungite nanocarbon (Sh), under hard friction conditions (friction machine 2070 SMT-1, “disc–roller” friction pair made of hardened steel ShKh15, load 2000 N) has been established. The friction surfaces were examined by confocal laser microscopy and scanning electron microscopy. The elemental composition of the friction surfaces was determined with the help of energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The contribution of the chemical component (formation of iron oxides) to the anti-wear process was analyzed. It was found that despite the difference in the spatial structure of the used CNSs, the processes occurring in the friction zone are chemically similar. It has been demonstrated that with the use of both model lubricants, protective oxide films consisting of iron oxides (FeO , Fe_2O_3 , Fe_3O_4) are formed in the contact zone. The chemical composition of the oxide film and the quantitative ratio of the formed iron oxides are not significantly affected by the type of CNS additives used. The obtained results, together with the studies we performed earlier, demonstrate that the mechanical component, associated with the spatial organization of CNS additive, makes the decisive contribution to the anti-wear process under hard friction conditions.

Keywords: tribology, friction, wear, carbon nanostructures, graphene oxide, shungite nanocarbon, vaseline, lubricants.

DOI: 10.32864/0202-4977-2024-45-6-493-502

Адрес для переписки:

Н.В. Усольцева
НИИ наноматериалов Ивановского государственного университета,
ул. Ермака, 39, г. Иваново 153025, Россия
e-mail: nv.usoltseva@mail.ru

Для цитирования:

М.А. Шилов, А.И. Смирнова, С.Ю. Купреенко, А.А. Гвоздев,
Н.Н. Рожкова, Т.П. Дьячкова, Д.Н. Столбов, С.В. Савилов,
Н.В. Усольцева.
Механизм смазочного действия модельных систем с присадками
углеродных наноструктур различной пространственной
организации в условиях жесткого режима трения.
Трение и износ.
2024. — Т. 45, № 6. — С. 493—502.
DOI: 10.32864/0202-4977-2024-45-6-493-502

Address for correspondence:

N.V. Usol'tseva
Nanomaterials Research Institute, Ivanovo State University,
Ivanovo 153025, Russia
e-mail: nv.usoltseva@mail.ru

For citation:

M.A. Shilov, A.I. Smirnova, S.Yu. Kupreenko, A.A. Gvozdev,
N.N. Rozhkova, T.P. Dyachkova, D.N. Stolbov, S.V. Savilov, and
N.V. Usol'tseva.
[Mechanism of Lubricating Action of Model Systems with Additives
of Carbon Nanostructures of Different Spatial Organization under Hard
Friction Conditions].
Trenie i Iznos.
2024, vol. 45, no. 6, pp. 493—502 (in Russian).
DOI: 10.32864/0202-4977-2024-45-6-493-502

Введение

Трение, износ и усталость это три наиболее часто встречающиеся проблемы, приводящие к выходу из строя узлов трения в машиностроении [1].

Разрушение материалов пары трения при износе является сложным процессом повреждения поверхности трения, на который влияет ряд внутренних и внешних факторов. К внутренним факторам относятся: микроструктура и механические свойства материалов пары трения, а также наличие абразива (которым могут быть микрочастицы материалов пары трения, уносимые с поверхности за счёт микрорезания, или определённые присадки к смазочным материалам). Внешними факторами являются условия нагружения узла трения, воздействие окружающей среды и т.д. [2, 3].

Одним из путей снижения абразивного износа является образование эффективных защитных смазочных плёнок с высокой износостойкостью на поверхности трибосопряжений. Такие плёнки могут возникать в ходе трибо-химических процессов [4].

В научной литературе представлены попытки изучения механизмов абразивного износа, в том числе в зависимости от типа присадок к пластичным смазочным материалам [5, 6]. Анализировали противоизносные порошковые присадки твердых смазочных материалов (MoS_2 [7, 8], WS_2 и др.), а также углеродные наноструктуры (графит [9, 10], углеродные нанотрубки) и др. [11]. Однако в исследованиях, как правило, не ставилась задача определить вклады химической и структурной компонент присадок в механохимический процесс изнашивания [12, 13].

Ранее нами были изучены трибологические характеристики модельных смазочных систем на основе вазелина медицинского (VM) с присадками различных аллотропных модификаций углерода: 0D (фуллерен C60, шунгитовый наноглерод Sh), 1D (многостенные углеродные нанотрубки «Таунит-М») и 2D (многослойный оксид графена GO) [5]. Было показано, что при жёстком режиме трения снижение противоизносного эффекта за счёт введения присадок углеродных наноструктур (УНС) может быть представлено следующим рядом: $2D > 1D > 0D$. Следует отметить, что в условиях жёсткого режима трения свой вклад может вносить разрушение исходной микроструктуры УНС с последующим формированием новой микроструктуры. Было установлено, что при использовании дисперсии VM/GO

(0,5 мас. %) контактное давление в паре трения имеет максимальное значение (1789 МПа) при минимальной площади пятна износа (1,188 мм²). В этом случае GO проявляет наилучшие противоизносные свойства по сравнению со всеми указанными выше дисперсиями, то есть обладает высокой несущей способностью. Дисперсии VM/Sh обладают самой низкой несущей способностью и проявляют наихудшие противоизносные свойства. В этом случае площадь пятна износа составляла 2,159 мм², и на его поверхности наблюдалось большое количество глубоких царапин. Причина такого различия была рассмотрена с точки зрения разрушения или сохранения структуры присадки УНС. Однако вклад химической составляющей (образование оксидов железа) в процесс изнашивания не рассматривался [5].

Целью работы является установление механизма смазочного действия двух модельных смазочных материалов на основе вазелина медицинского с присадками оксида графена (GO) и шунгитового наноглерода (Sh) в концентрации 0,5 мас. %. При этом задачей исследования являлся анализ вклада химической (образование оксидов железа) и механической (разрушение/сохранение структуры УНС) компонент в противоизносный процесс в случае использования присадок GO и Sh.

Материалы и методы исследований

Дисперсии вазелина с углеродными наноструктурами готовили в следующей последовательности. Вазелин переводили в изотропное состояние, затем механически перемешивали с углеродными наноструктурами и гомогенизировали с помощью ультразвука (УЗДН-2Т, 45 минут при частоте 44 кГц) [3, 5].

Трибологические испытания проведены на машине трения 2070 СМТ-1 (Россия), пара трения «диск — ролик» (стандарт ASTM-D-2782-88, площадь пятна износа роликов определяли методом оптической микроскопии с точностью до 0,05 мм², рассчитанной по формуле $i = \pi ab$. Погрешность измерения не превышала 5 %) из закалённой стали ШХ15 с ротапринтным способом подачи смазки в зону трения, условия испытаний аналогичны описанным в [5] (скорость скольжения — 0,75 м/с, нормальная нагрузка 2000 Н, проработка 5 минут при 1000 Н, путь трения 1350 м).

Элементный состав стали ШХ15 (таблица 1) определён методом эмиссионного автоматического спектрального анализа с возбуждением

Таблица 1 / Table 1

Элементный состав стали ШХ15

The composition of the friction pairs steel

Элемент / Element	Fe	C	Si	Mn	Ni	S	P	Cr	Cu
Содержание, мас. % / Content, wt. %	96,84	0,97	0,25	0,23	0,20	0,01	0,015	1,345	0,14

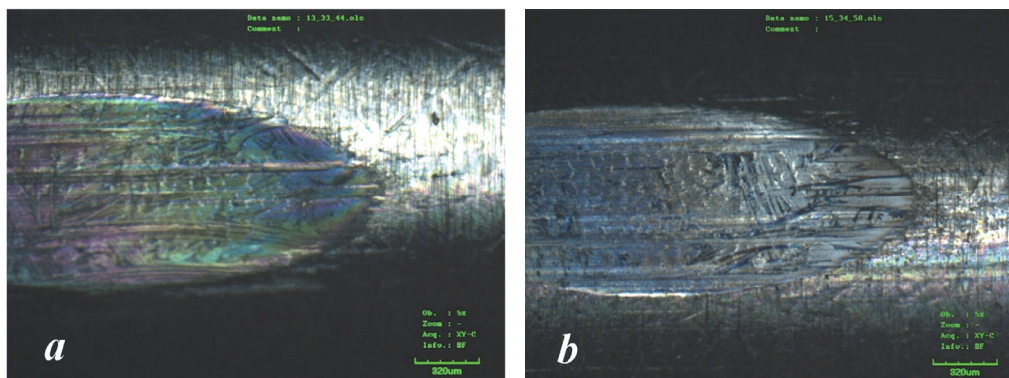


Рисунок 1 — Двумерные КЛСМ-изображения пятен износа на поверхности роликов при применении смазок: *a* — VM/GO (0,5 мас. %); *b* — VM/Sh (0,5 мас. %)

Figure 1 — Two-dimensional CLSM images of the wear spot on the surface of rollers tested with (a) VM/GO (0.5 wt. %) and (b) VM/Sh (0.5 wt. %)

пробы (исследуемого металла) с помощью искры по ГОСТ 18895–97 при помощи оптического эмиссионного спектрометра OBLF GS 1000.

Определение коррозионной стойкости смазок VM/GO и VM/Sh проводили по стандарту ASTM D130 (ГОСТ 32329–2013). Лёгкое потускнение медной пластинки после тестов с изученными смазками свидетельствуют о том, что присадки УНС коррозионно-неактивны в составе VM.

Изображения поверхностей пятен износа на роликах до и после испытаний получали с помощью конфокального лазерного сканирующего микроскопа OLYMPUS LEXT OLS-3000 («OLYMPUS», Япония), а также с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-6390 LV (JEOL, Япония), оснащённого энергодисперсионным рентгеновским анализатором (EDX). Состав поверхности роликов внутри и снаружи пятна износа, а также химическое состояние элементов анализировали методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) с использованием рентгеновского фотоэлектронного спектрометра Axis Ultra DLD (Kratos Analytical, Великобритания). Применялось монохроматическое излучение Al K α (1486,7 эВ) с энергией пропускания анализатора 160 эВ для обзорных спектров и 40 эВ — для спектров высокого разрешения. Для деконволюции спектров высокого разрешения использовалась программа CasaXPS.

Результаты исследований и их обсуждение

Ранее нами было показано, что в экспериментах в условиях мягкого трения важную роль в эффективности процессов смазки играет тип аллотропной модификации УНС, использованной в качестве присадки как к промышленно выпускаемым пластичным смазочным материалам, так и к модельной смазке (вазелину медицинскому) [3].

В условиях жёсткого трения в модельной смазке из ряда изученных УНС наилучшие противозносные свойства проявил GO, а наихудшие — Sh, добавленные к вазелину в концентрации 0,5 мас. % [5].

С целью установления механизма смазочного действия этих двух модельных смазочных систем в условиях жёсткого трения были изучены рельеф и химический состав трущихся поверхностей до и после трения с использованием ряда оптических и структурных методов.

Конфокальная лазерная сканирующая микроскопия. Конфокальная лазерная сканирующая микроскопия (КЛСМ) позволяет получать как двумерные изображения поверхности пятна износа с фокусом на разной глубине (рисунок 1), так и трёхмерный профиль поверхности (рисунок 2).

Для дисперсий VM/Sh больший размер пятна износа и более глубокие царапины по сравнению

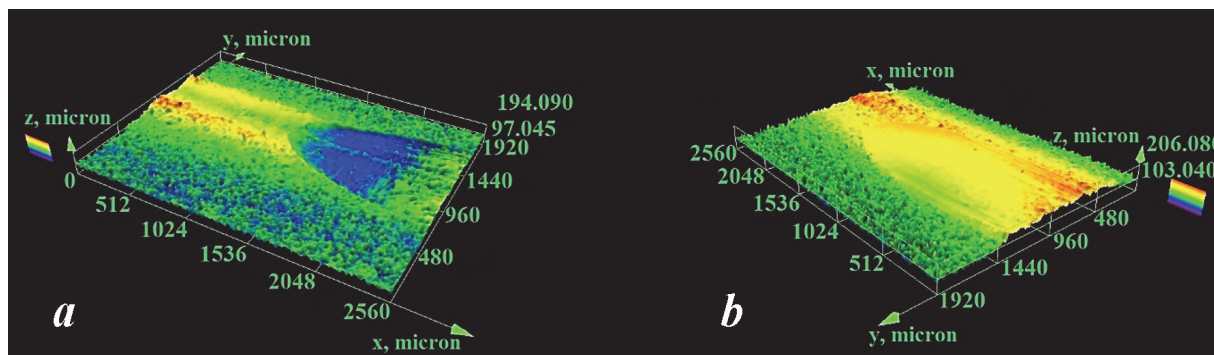


Рисунок 2 — Трёхмерные КЛСМ-изображения пятен износа на поверхности роликов с использованием смазок: *a* — VM/GO (0,5 мас. %); *b* — VM/Sh (0,5 мас. %)

Figure 2 — Three-dimensional CLSM reconstruction of the wear spot on the surface of rollers tested with (a) VM/GO (0.5 wt. %) and (b) VM/Sh (0.5 wt. %)

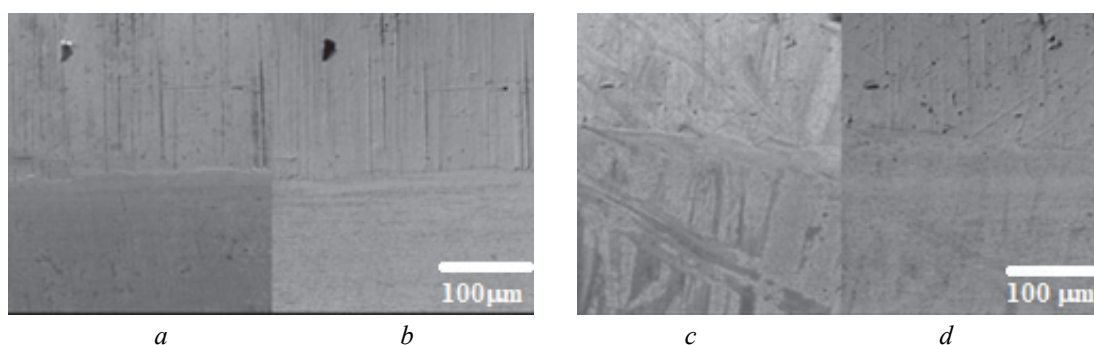


Рисунок 3 — СЭМ-изображения поверхности ролика (вверху) и пятна износа (внизу) после триботехнических испытаний с использованием смазочных систем: VM/GO (0,5 мас. %) (*a* — в режиме SE; *b* — в режиме BSE); VM/Sh (0,5 мас. %) (*c* — в режиме SE; *d* — в режиме BSE)

Figure 3 — SEM images of roller surface (at the top of the image) and wear spot (at the bottom of the image) after tribotechnical tests with VM/GO (0.5 wt. %) (*a* — in SE mode; *b* — in BSE mode); VM/Sh (0.5 wt. %) (*c* — in SE mode; *d* — in BSE mode)

с VM/GO обусловлены эффектом пространственной организации УНС. Вероятно, мелкие графеновые фрагменты первичной нанокристаллической структуры шунгитового нанокристаллического углерода легко разрушаются под нагрузкой, не обеспечивая скольжения трущихся поверхностей, а их более крупные упаковки (пачки и глобулы) могут действовать как абразивы на поверхности металла.

Для дисперсии VM/GO на первом этапе трибологического процесса 2D-наночастицы GO заполняют бороздки и царапины шероховатых трущихся поверхностей. На втором этапе постепенно накапливающиеся нанослои GO сглаживают трущуюся поверхность, образуя тонкую трибоплёнку. При этом две сопрягаемые трущиеся металлические поверхности разъединяются и расстояние между ними увеличивается, что приводит к уменьшению поверхностного износа. В этом процессе возможен вклад и химической составляющей — усиление межчастичных взаимодействий GO, стабилизирующих эту углеродную

плёнку. Аналогичная тенденция ранее была описана для масляных смазок, содержащих наноструктуры оксида графена или углеродных сфер (carbon spheres), при аналогичных концентрациях [15].

Сканирующая электронная микроскопия. Разрешающая способность сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) значительно превосходит разрешение оптического микроскопа, а его аналитические функции дают дополнительную информацию в зависимости от типа съёмки. Изображения, полученные регистрацией вторичных электронов (SE) (рисунок 3, *a*, *b*) несут преимущественно топографический контраст, поскольку выходят из тонкого приповерхностного слоя с глубины в несколько нанометров.

Так, глубокие царапины на поверхности пятна износа после триботехнических испытаний с использованием смазки VM/Sh (0,5 мас. %) лучше видны при детектировании вторичных электронов (рисунок 3, *c*). Изображения, формируемые отражёнными электронами (BSE)

Таблица 2 / Table 2

Элементный состав поверхности роликов до и после триботехнических испытаний с использованием смазок VM/GO (0,5 мас. %) и VM/Sh (0,5 мас. %)

EDX data of elemental composition of roller surface before and after tribotechnical tests using VM/GO (0.5 wt. %) and VM/Sh (0.5 wt. %)

Элемент / Element	E, кэВ	VM/GO (0,5 мас. %)				VM/Sh (0,5 мас. %)			
		Мас. %		Атом. %		Мас. %		Атом. %	
		вне пятна износа / outside of wear spot	внутри пятна износа / inside of wear spot	вне пятна износа / outside of wear spot	внутри пятна износа / inside of wear spot	вне пятна износа / outside of wear spot	внутри пятна износа / inside of wear spot	вне пятна износа / outside of wear spot	внутри пятна износа / inside of wear spot
C	0,277	6,81	4,45	24,85	15,92	10,37	9,05	33,93	28,40
O	0,525	0,90	5,27	2,46	14,13	1,25	5,90	3,07	13,89
Al	1,486	—	—	—	—	0,73	—	1,06	—
Si	1,739	0,26	0,55	0,40	0,85	0,31	0,35	0,43	0,47
S	2,307	—	0,09	—	0,12	—	—	—	—
Cr	5,411	1,55	1,97	1,31	1,62	1,52	1,77	1,15	1,28
Fe	6,398	90,47	87,46	70,97	67,21	85,82	82,93	60,36	55,95
Ni	7,471	—	0,20	—	0,15	—	—	—	—
Total		100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

(рисунок 3, *b, d*), несут преимущественно композиционный контраст, поскольку детектор отражённых электронов расположен под объективом и собирает электроны, вылетающие под малыми углами выхода. Видно, что на поверхности стального ролика имеются включения частиц углерода, которые выглядят как тёмные участки, поскольку лёгкие элементы образует меньшее количество отражённых электронов, чем более тяжёлые.

Энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия (ЭДС). Рентгеноспектральный микроанализ позволил определить элементный состав поверхности ролика внутри и снаружи пятна износа (таблица 2). Полученные данные коррелируют с составом стали (таблица 1), однако внутри пятна износа отмечено повышенное содержание кислорода, что может быть связано с окислением поверхности. В условиях жёсткого режима трения (нагрузка 2000 Н), исследуемого в данной работе, сложные механохимические процессы развиваются в углеводородных средах. Среди них наибольшее значение имеют окислительные процессы, в которых участвуют как смазочная среда, так и металл. Ранее было показано, что окислительные процессы в зоне трения обеспечивают образование защитных оксидных слоёв на рабочих поверхностях, которые снижают трение и износ взаимодействующих трущихся деталей и предотвращают задиры пар трения. Эти процессы связаны с наличием

молекулярного кислорода в зоне трения, а также окисляемостью смазок и трущихся деталей в трибологическом процессе. Наблюдаемое увеличение содержания кислорода внутри пятна износа свидетельствует об окислении поверхности металла.

Данные таблицы 2 свидетельствуют о том, что содержание кислорода как в случае использования VM/GO, так и VM/Sh практически одинаково.

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС). Поверхность ролика внутри и снаружи пятна износа дополнительно исследовали методом РФЭС. Поскольку спектр C1s для УНС (рисунок 4) оказался малоинформативен из-за присутствия следов вазелина и приводит к неоднозначной интерпретации данных, мы в основном сосредоточились на состояниях окисленного железа.

Fe2p РФЭС-спектры внутри и снаружи пятна износа обоих образцов достаточно схожи (рисунок 5). Небольшое различие между ними заключается лишь в том, что для спектров вне пятна износа лучше разрешается спутанная полоса, характерная для иона Fe³⁺. Этот факт может свидетельствовать о большой доле Fe³⁺ в области вне пятен износа. Для определения доли железа в разных состояниях Fe2p-спектры образцов были разложены на компоненты, соответствующие разным окисленным состояниям железа. Результаты деконволюции представлены на рисунке 6, а

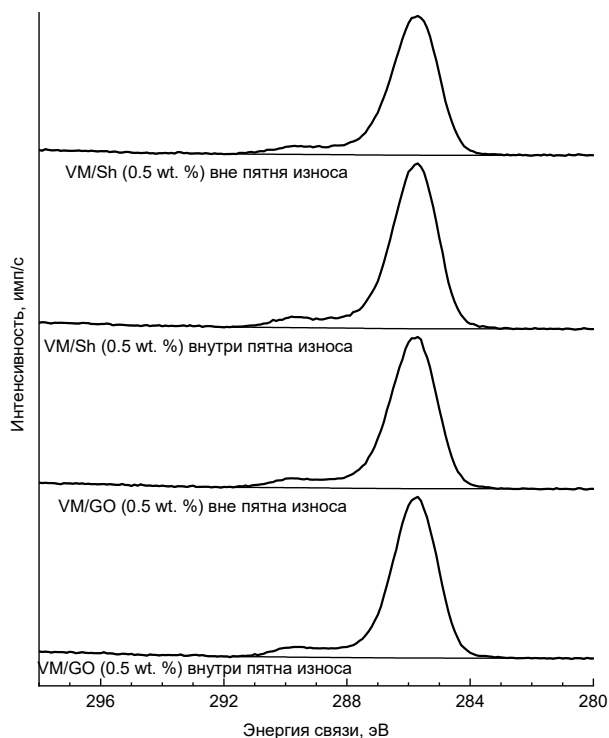


Рисунок 4 — C1s РФЭС-спектры

Figure 4 — XPS C1s spectra

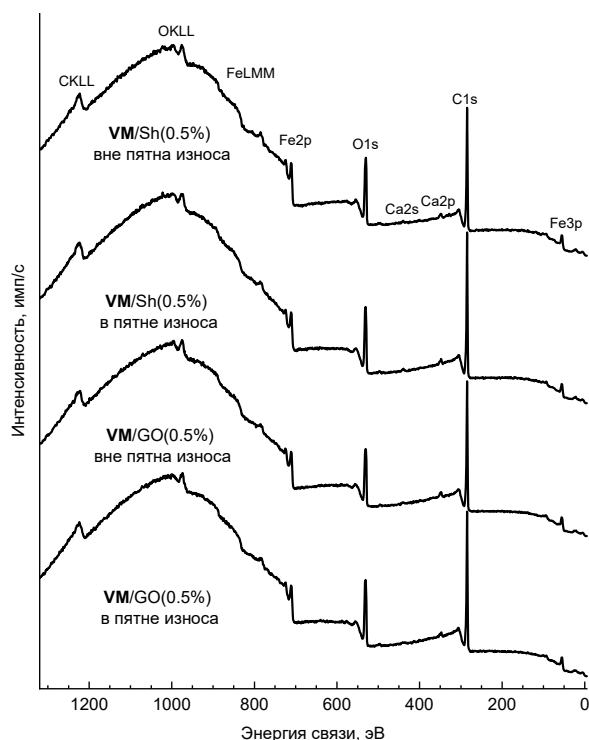


Рисунок 5 — РФЭС-спектры роликов внутри и снаружи пятна износа

Figure 5 — Survey XPS spectra of the roller samples

доли атомов железа в разных состояниях показаны в таблице 3. По результатам деконволюции

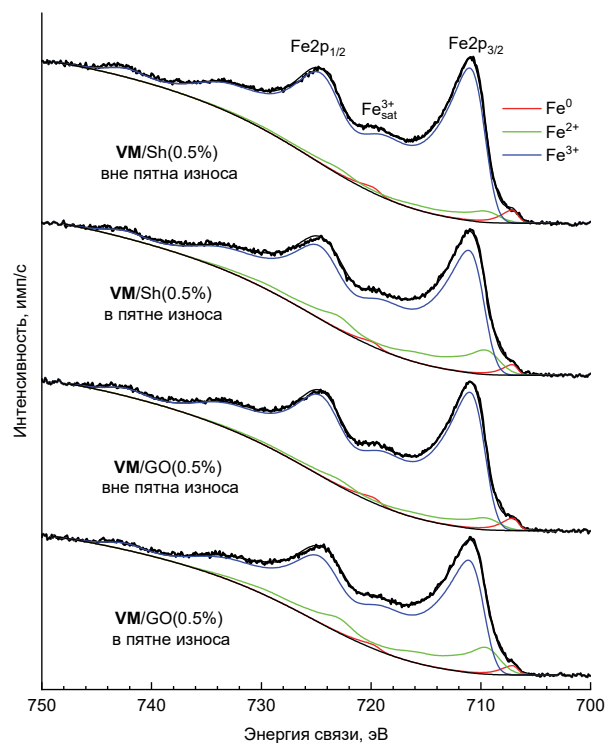


Рисунок 6 — Fe2p РФЭС-спектры роликов внутри и снаружи пятна износа

Figure 6 — Fe2p XPS spectra of roller samples

Таблица 3 / Table 3

Доля атомов железа с разными степенями окисления на поверхности роликов по данным РФЭС

Fraction of iron atoms in different oxidation states on the surface of the studied roller samples according to XPS data

Смазка	Ролик	v (Fe), %		
		Fe ⁰	Fe ²⁺	Fe ³⁺
VM/GO(0,5 %)	внутри пятна износа	2	17	81
	вне пятна износа	3	7	90
VM/Sh(0,5 %)	внутри пятна износа	2	14	84
	вне пятна износа	2	6	92

спектров внутри пятна износа по сравнению с областями вне пятна износа наблюдается несколько больший вклад двухвалентного железа и несколько меньший вклад трёхвалентного железа.

Таким образом, установлено, что модельная смазка VM/GO (0,5 мас. %) при нагрузке 2000 Н проявляет лучшую смазывающую способность,

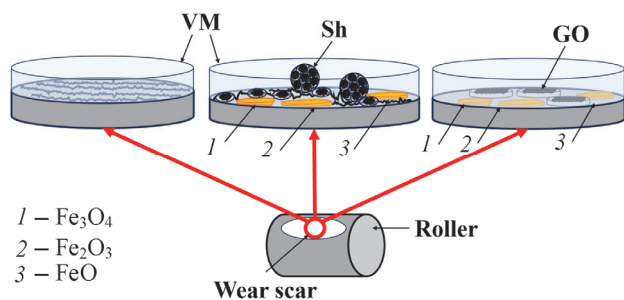


Рисунок 7 — Модель смазочного действия

Figure 7 — Model of lubricating action

чем VM/Sh (0,5 мас. %). Это определяется 2D структурой GO, способствующей оптимизации трения. Возможен также вклад и химической составляющей — межчастичным взаимодействиям у окисленного графена. Используемые методы не дают ответа на вопрос о таком типе взаимодействия, который позволяет сохранять нанокуглеродные слои на трибоповерхности.

Модельные представления о механизме смазочного действия

Механохимический характер смазочного действия пластичных смазок побудил нас проанализировать по отдельности вклад как механической, так и химической составляющих. Описанные выше данные в совокупности с результатами, опубликованными нами ранее [3, 5], позволили нам представить модель механизма смазочного действия исследуемых систем VM/GO и VM/Sh с учётом вклада химической (образование оксидов железа FeO, Fe₂O₃, Fe₃O₄) и механической составляющих (разрушение/сохранение структуры УНС, образование «канавок», заполнение шероховатостей поверхности и «канавок» углеродными наноструктурами) (рисунок 7).

Механизм смазочного действия модельных смазочных систем VM/GO и VM/Sh. Анализ экспериментальных данных в части механической составляющей показывает следующее. В процессе трения находящиеся в вазелине УНС (GO или Sh) за счёт абразивного действия [16] формируют на трущихся поверхностях направленный рисунок в виде царапин, бороздок и др. дефектов (рисунок 7). Наряду с этим происходит разрушение УНС, что приводит к заполнению микронеровностей как самими УНС, так и продуктами их деструкции, снижая шероховатость трущихся поверхностей. Реализация всех вышеуказанных процессов зависит от пространственной организации УНС.

В случае шунгитового нанокуглерода (Sh), onion-like структура которого склонна к агрегированию, в начале процесса трения (режим приработки) приводит к выраженному абразивному действию [5, 3]. За счёт разрушения onion-like структуры появляются первичные графеновые фрагменты, размерами не более 1 нм. Эти фрагменты могут заполнять дефекты (царапы, бороздки и др.) на трущихся поверхностях, но они плохо задерживаются на трущихся поверхностях и не образуют адсорбированной плёнки.

В противоположность этому, GO, имеющий слоистую структуру с большей удельной поверхностью, в процессе трения подвергается экслокации, при этом многослойные графеновые структуры превращаются в малослойные [15, 16]. Это способствует увеличению площади углеродной наноплёнки, которая адсорбируется на трущихся поверхностях и повышает несущую способность смазки [5]. В результате, за счёт выравнивания поверхности трения происходит уменьшение фактического давления при взаимодействии поверхностей и износ уменьшается. Рельеф пятна износа значительно меняется: чем выше содержание GO, тем глаже поверхность. Как показали наши предыдущие исследования, несущая способность системы VM/GO интенсивно возрастает при повышении концентрации GO до 0,5 мас. %. Дальнейшее повышение концентрации GO не приводит к изменению несущей способности. При исследуемой нагрузке 2000 Н у модельного смазочного композиционного материала VM/GO (0,5 мас. %) наблюдается микросхватывание [3], которое, согласно [16], не приводит к разрыву масляной плёнки, поскольку скорость её образования выше, чем скорость её разрушения.

Химическая составляющая появляется при нарушении поверхности металла в процессе трения как компонентами смазки, так и при соприкосновении шероховатостей трущихся тел в ходе реакции пассивации [4]. При этом появляются дополнительные вакансии и дислоцированные атомы железа в поверхностном слое материала пары трения, что повышает физико-химическую активность трущихся поверхностей и сопровождается увеличением энергии активации. Этот процесс длится недолго и быстро прекращается из-за интенсивного течения реакций пассивации.

Изучение химического состава пятен износа для обеих исследуемых смазочных систем VM/GO и VM/Sh показало, что в процессе трения

образуются оксиды железа FeO (вюстит), Fe_2O_3 (гематит), Fe_3O_4 (магнетит) и их соотношение (таблица 3) практически не зависит от пространственной организации УНС. Особенностью их образования является пониженная температура реакции окисления, связанная с механической активацией поверхностного слоя контактирующих тел. Появление оксидов приводит к снижению износа поскольку защищает поверхности трения. Образование защитных оксидных плёнок является одним из важнейших механизмов снижения износа. Однако, в случае системы VM/GO, наряду с образованием плёнок оксидов железа также формируются и плёнки оксида графена, повышающие несущую способность смазочного материала [5], что согласуется с данными [16].

Заключение

Проведенный анализ вклада химической (образование оксидов железа) и механической (разрушение/сохранение структуры УНС) компонент в противоизносный процесс в случае использования присадок GO (0,5 мас. %) и Sh (0,5 мас. %), показал, что трение и изнашивание контактирующих пар металлов имеет механохимический характер. Несмотря на различие пространственной структуры использованных УНС, с химической точки зрения процессы, протекающие в зоне трения, имеют схожую природу. Показано, что как в случае использования модельной смазочной системы VM/GO, так и системы VM/Sh в зоне контакта формируются защитные оксидные плёнки, состоящие из FeO (вюстита), Fe_2O_3 (гематита), Fe_3O_4 (магнетита). Пространственная организация присадок УНС практически не оказывает влияния на химический состав оксидной плёнки и количественное соотношение образующихся оксидов железа. Таким образом, результаты данной работы в совокупности с исследованиями, проведенными нами ранее, доказывают, что определяющий вклад в противоизносный процесс в условиях жёсткого режима трения вносит механический компонент, связанная с пространственной организацией присадок УНС.

Финансирование

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ (проект № FZZM-2023-0009) и в рамках Государственной бюджетной темы № АААА-А21-121011990019-4 «Физикохимия поверхности, адсорбция и катализ».

Список использованных источников

1. Unal H. and Mimaroglu A. Friction and Wear Behaviour of Unfilled Engineering Thermoplastics // Materials and Design. — 2003 (24), no. 3, 183—187. DOI: 10.1016/S0261-3069(03)00018-9
2. Hu J., Li D.Y., and Llewellyn R. Computational Investigation of Microstructural Effects on Abrasive Wear of Composite Materials // Wear. — 2005 (259), 6—17. DOI: 10.1016/J.WEAR.2005.02.017
3. Парфенов А.С., Шилов М.А., Смирнова А.И., Берёзина Е.В., Ткачев А.Г., Бурков А.А., Рожкова Н.Н., Усольцева Н.В. Влияние различных аллотропов углерода на трибологические и реологические характеристики модельных смазочных систем // Трение и износ. — 2021 (42), № 3, 338—349. DOI: 10.32864/0202-4977-2021-42-3-338-349
4. Fink M. Wear Oxidation, a New Component of Wear // Trans. Am. Soc. Steel Treating. — 1930 (18), 1026—1034. DOI: 10.3389/fmats.2021.787729
5. Шилов М.А., Смирнова А.И., Жукова Л.Н., Гвоздев А.А., Рожкова Н.Н., Дьячкова Т.П., Усольцева Н.В. Влияние пространственной организации углеродных наноструктур на противоизносные характеристики модельных смазочных систем при жестком режиме трения // Трение и износ. — 2023 (44), № 3, 225—232. DOI: 10.32864/0202-4977-2023-44-3-225-232
6. Nagare P. and Kudal H. A Taguchi Approach on Influence of Graphite as an Anti-Wear Additive on the Performance of Lithium Grease // Proc. Manuf. — 2018 (20), 487—492. DOI: 10.1016/j.promfg.2018.02.072
7. Zhang Y., Li P., Li, Liu X., Wan H., Chen L., Li H., and Jin Zh. Tribological Properties of MoS_2 Coating for Ultra-Long Wear-Life and Low Coefficient of Friction Combined with Additive g-C $_{3}\text{N}_4$ in Air // Friction. — 2021 (9), no. 4, 789—801. DOI: 10.1007/s40544-020-0374-3
8. Hou K.M., Han M.M., Liu X.H., et al. In situ Formation of Spherical MoS_2 Nanoparticles for Ultra-low Friction // Nanoscale. — 2018 (10), no. 42, 19979—19986. DOI: 10.1039/C8NR06503A
9. Джонс Э.И., Падгурскас Ю., Жунда А., Купчинскас А., Ковалева И.Н. Исследование трибологических свойств говяжьего жира модифицированного графеном и терморасширенным графитом // Трение и износ. — 2018 (39), № 4, 428—432. DOI: 10.3103/S1068366618040049
10. Choa M.H., Jeong J., Kima S.J., and Jang H. Tribological Properties of Solid Lubricants (Graphite, Sb_2S_3 , MoS_2) for Automotive Brake Friction Materials // Wear. — 2006 (260), 855—860. DOI: 10.1016/J.WEAR.2005.04.003
11. Fan X., Xia Y., Wang L., and Li W. Multilayer Graphene as a Lubricating Additive in Bentonite Grease // Tribol. Lett. — 2014 (55), 455—464. DOI: 10.1007/s11249-014-0369-1

12. **Scardi P., Leoni M., Straffellini G., and De Giudici G.** Microstructure of Cu–Be Alloy Triboxidative Wear Debris // *Acta Mater.* — 2007 (**55**), no. 7, 2531—2538. DOI: 10.1016/j.actamat.2006.11.046
13. **Mischler S.** Triboelectrochemical Techniques and Interpretation Methods in Tribocorrosion: a Comparative Evaluation // *Tribology International.* — 2008 (**41**), no. 7, 573—58. DOI: 10.1016/j.triboint.2007.11.003
14. **Song H., Wang Zh., and Yang J.** Tribological Properties of Graphene Oxide and Carbon Spheres as Lubricating Additives // *Appl. Phys. A.* — 2016 (**122**), article no. 933, 9 p. DOI: 10.1007/s00339-016-0469-x
15. **Ali I., Basheer A.A., Kucheroва A., Memetov N., Pasko T., Ovchinnikov K., Pershin V., Kuznetsov D., Galunin E., Grachev V., and Tkachev A.** Advances in Carbon Nanomaterials as Lubricants Modifiers // *Journal of Molecular Liquids.* — 2019 (**279**), 251—266. DOI: 10.1016/j.molliq.2019.01.113
16. **Yunusov F.A., Brteki A.D., Vasilyeva E.S., and Tolochko O.V.** The Influence of Nano Additives on Tribological Properties of Lubricant Oil // *Materials Today: Proceedings.* — 2019 (**30**), 632—634. DOI: 10.1016/j.matpr.2020.01.447

Funding

This work was supported by the Ministry of Education and Science of the Russian Federation (project no. FZZM-2023-0009) and it was performed within the framework of the State budget theme No. AAAA-A21-121011990019-4 “Physical chemistry of surfaces, adsorption and catalysis”.

References

1. **Unal H. and Mimaroglu A.** Friction and Wear Behaviour of Unfilled Engineering Thermoplastics // *Materials and Design.* — 2003 (**24**), no. 3, 183—187. DOI: 10.1016/S0261-3069(03)00018-9
2. **Hu J., Li D.Y., and Llewellyn R.** Computational Investigation of Microstructural Effects on Abrasive Wear of Composite Materials // *Wear.* — 2005 (**259**), 6—17. DOI: 10.1016/J.WEAR.2005.02.017
3. **Parfenov A.S., Berezina E.V., Shilov M.A., Smirnova A.I., Usol'tseva N.V., Tkachev A.G., Burkov A.A., and Rozhkova N.N.** Influence of Various Carbon Allotropes on Tribological and Rheological Characteristics of Model Lubricating Systems // *Journal of Friction and Wear.* — 2021 (**42**), no. 3, 217—224. DOI: 10.32864/0202-4977-2021-42-3-338-349
4. **Fink M.** Wear Oxidation, a New Component of Wear // *Trans. Am. Soc. Steel Treating.* — 1930 (**18**), 1026—1034. DOI: 10.3389/fmats.2021.787729
5. **Shilov M.A., Smirnova A.I., Zhukova L.N. et al.** The Influence of the Spatial Organization of Carbon Nanostructures on Antiwear Characteristics of

- Model Lubricating Systems under a Hard Friction Mode // *Journal of Friction and Wear.* — 2023 (**44**), no. 3, 144—149. DOI: 10.3103/S1068366623030091
6. **Nagare P. and Kudal H.** A Taguchi Approach on Influence of Graphite as an Anti-Wear Additive on the Performance of Lithium Grease // *Proc. Manuf.* — 2018 (20), 487—492. DOI: 10.1016/j.promfg.2018.02.072
7. **Zhang Y., Li P., Li, Liu X., Wan H., Chen L., Li H., and Jin Zh.** Tribological Properties of MoS₂ Coating for Ultra-Long Wear-Life and Low Coefficient of Friction Combined with Additive g-C₃N₄ in Air // *Friction.* — 2021 (**9**), no. 4, 789—801. DOI: 10.1007/s40544-020-0374-3
8. **Hou K.M., Han M.M., Liu X.H., et al.** In situ Formation of Spherical MoS₂ Nanoparticles for Ultra-low Friction // *Nanoscale.* — 2018 (**10**), no. 42, 19979—19986. DOI: 10.1039/C8NR06503A
9. **Johns E.I., Padgurskas J., Zunda A., Kupcinskis A., and Kavaliova I.N.** Study of Tribological Properties of Tallow Modified by Graphene and Expanded Graphite // *Journal of Friction and Wear.* — 2018 (**39**), no. 4, 341—344. DOI: 10.3103/S1068366618040049
10. **Choa M.H., Jeong J., Kima S.J., and Jang H.** Tribological Properties of Solid Lubricants (Graphite, Sb₂S₃, MoS₂) for Automotive Brake Friction Materials // *Wear.* — 2006 (**260**), 855—860. DOI: 10.1016/J.WEAR.2005.04.003
11. **Fan X., Xia Y., Wang L., and Li W.** Multilayer Graphene as a Lubricating Additive in Bentone Grease // *Tribol. Lett.* — 2014 (**55**), 455—464. DOI: 10.1007/s11249-014-0369-1
12. **Scardi P., Leoni M., Straffellini G., and De Giudici G.** Microstructure of Cu–Be Alloy Triboxidative Wear Debris // *Acta Mater.* — 2007 (**55**), no. 7, 2531—2538. DOI: 10.1016/j.actamat.2006.11.046
13. **Mischler S.** Triboelectrochemical Techniques and Interpretation Methods in Tribocorrosion: a Comparative Evaluation // *Tribology International.* — 2008 (**41**), no. 7, 573—58. DOI: 10.1016/j.triboint.2007.11.003
14. **Song H., Wang Zh., and Yang J.** Tribological Properties of Graphene Oxide and Carbon Spheres as Lubricating Additives // *Appl. Phys. A.* — 2016 (**122**), article no. 933, 9 p. DOI: 10.1007/s00339-016-0469-x
15. **Ali I., Basheer A.A., Kucheroва A., Memetov N., Pasko T., Ovchinnikov K., Pershin V., Kuznetsov D., Galunin E., Grachev V., and Tkachev A.** Advances in Carbon Nanomaterials as Lubricants Modifiers // *Journal of Molecular Liquids.* — 2019 (**279**), 251—266. DOI: 10.1016/j.molliq.2019.01.113
16. **Yunusov F.A., Brteki A.D., Vasilyeva E.S., and Tolochko O.V.** The Influence of Nano Additives on Tribological Properties of Lubricant Oil // *Materials Today: Proceedings.* — 2019 (**30**), DOI: 10.1016/j.matpr.2020.01.447