

ТРИБОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ ЛЕНГМЮРА–БЛОДЖЕТТ ЦЕРОТИНОВОЙ КИСЛОТЫ С НИТРИДОМ БОРА

© А. Е. Соломянский¹, Д. В. Сапсалёв², Г. Б. Мельникова³, В. Е. Агабеков¹

¹ Институт химии новых материалов НАН Беларуси,

220141, Республика Беларусь, г. Минск, ул. Ф. Скорины, д. 36

² Белорусский государственный педагогический университет им. Максима Танка,

220030, Республика Беларусь, г. Минск, ул. Советская, д. 18

³ Институт тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова НАН Беларуси,

220072, Республика Беларусь, г. Минск, ул. П. Бровки, д. 15

E-mail: solasy@mail.ru

Поступила в Редакцию 6 июля 2020 г.

После доработки 13 января 2021 г.

Принята к публикации 27 января 2021 г.

Методом горизонтального осаждения на кремниевых и стальных поверхностях сформированы композиционные покрытия Ленгмюра–Блоджетт церотиновой кислоты с нитридом бора гексагональной аллотропной модификации (α -BN). Изучены их морфология и трибологические свойства. Показано, что введение в монослой церотиновой кислоты частиц α -BN увеличивает их износостойчивость в 3.5 и 3.0 раза на кремнии и стали соответственно. Наличие частиц α -BN, а также их агрегатов размером от ~ 600 нм до 7.0 мкм в слоях церотиновой кислоты подтверждено методом сканирующей электронной микроскопии.

Ключевые слова: пленки Ленгмюра–Блоджетт; церотиновая кислота; нитрид бора; защитные покрытия; трибометр

DOI: 10.31857/S0044461821030154

Для получения покрытий для защиты различных материалов от изнашивания и истирания используют, как правило, методы физического или химического осаждения из газовой фазы, например, ионно-плазменное азотирование, вакуумное осаждение многослойных покрытий на основе карбидов и нитридов титана, оксида алюминия [1–4]. Другие способы поверхностного и объемного упрочнения твердых поверхностей (ионно-плазменное напыление, наплавка, химико-термическая обработка, поверхностное легирование лазерным лучом) имеют недостатки, которые сдерживают применение этих способов: сложность

получения покрытий на готовых изделиях из-за высоких температур процессов, приводящих к деформации и разупрочнению; малая производительность и сложность процесса, его высокая трудоемкость и энергоемкость; дороговизна применяемого оборудования и компонентов и др. [1, 4].

Упорядоченные моно- и мультимолекулярные пленки, самоорганизованные монослои органических амфифильных соединений могут быть сформированы из растворов или активной газовой фазы для защиты поверхностей микроэлектромеханических устройств [2–4]. Одним из подходов, позволяющих улучшить

триботехнические характеристики прецизионных узлов трения, является использование в качестве защитных пленок композиционных слоев Ленгмюра–Блоджетт на основе высших жирных кислот с частицами нитрида бора гексагональной аллотропной модификации [3, 4]. Технология Ленгмюра–Блоджетт не требует вакуумирования и высоких температур [4, 5]. Ленгмюровские слои амфифильных соединений с неорганическими частицами представляют собой плотноупакованные структуры, сформированные на водной поверхности, которые после их переноса на твердую подложку методом Ленгмюра–Блоджетт образуют бездефектные моно- и мультислойные пленки [2, 3].

Для формирования композиционных монослоев Ленгмюра–Блоджетт используют в основном традиционную технологию Ленгмюра–Блоджетт — метод вертикального осаждения [2, 6]. К недостаткам процесса вертикального переноса монослоя относятся локальный коллапс и разрывы в пленке, агрегация компонентов ленгмюровского слоя и их «соскальзывание» в момент погружения подложки в субфазу [6].

Применение для получения пленок Ленгмюра–Блоджетт способа горизонтального осаждения позволяет сформировать более упорядоченные монослои по сравнению с традиционной технологией Ленгмюра–Блоджетт независимо от химической структуры амфифильных соединений и размера неорганических частиц [4–6]. Стабильность к механическому воздействию пленок Ленгмюра–Блоджетт жирных кислот, полученных способом горизонтального осаждения, возрастает при увеличении длины алкильной цепи молекул [5].

Цель работы — формирование покрытий на основе композиционных пленок Ленгмюра–Блоджетт церотиновой кислоты (ЦК) с нитридом бора гексагональной аллотропной модификации (α -BN) и исследование их трибологических свойств.

Экспериментальная часть

Монослои церотиновой кислоты и покрытия церотиновой кислоты с частицами α -BN гексагональной аллотропной модификации (ЦК– α -BN) формировали на кремниевых и стальных пластинах прямоугольной формы площадью ~ 1.5 см². Кремниевые подложки, вырезанные из пластин монокристаллического кремния с ориентацией $\langle 100 \rangle$ (ТУ РБ 200181967.026–2002, ОАО Интеграл) предварительно гидрофилизировали кипячением при 70°C в течение 15 мин в смеси H₂O₂ (30%, х.ч., ГОСТ 177–88, ООО «Химреактивкомплект») и H₂SO₄ (94.6%, х.ч., ГОСТ

4204–77, ООО «Химреактивкомплект») в соотношении по объему 1:3 соответственно и высушивали в токе азота. Стальные подложки (марка стали 12X17, ОАО «Интеграл») несколько раз промывали хлороформом (х.ч., стабилизированный, этанол 0.6–1.0%, ОАО «Вектон»).

Ленгмюровские слои C₂₅H₅₁COOH 90% (кат. № 52200, Aldrich), ЦК– α -BN формировали из суспензий α -BN в растворе церотиновой кислоты концентрацией 1 мг·мл⁻¹ в хлороформе. Наночастицы α -BN 99% (кат. № МК-hBN, Lowfriction) со средним размером ~ 70 нм диспергировали в течение 10 с в ультразвуковой ванне при частоте 35 кГц. Содержание α -BN в растворе церотиновой кислоты составляло 10, 20 и 30 мас%. Монослои церотиновой кислоты, ЦК– α -BN получали методом горизонтального осаждения при поверхностном давлении, соответствующем фазовому состоянию ленгмюровского слоя церотиновой кислоты «твердая пленка» при 25 мН·м⁻¹ [5, 6].

Износоустойчивость образцов изучали на микротрибометре возвратно-поступательного типа RPT-02 (Институт механики металлополимерных систем им. В. А. Белого НАН Беларуси) [7], регистрируя изменение коэффициента трения (k_f) стального индентора по исследуемому образцу в зависимости от числа циклов скольжения [5, 7]. В качестве индентора использовали стальной шарик диаметром 3 мм (сталь 95X18) с шероховатостью поверхности $R_a \sim 0.1$ мкм. Триботехнические испытания покрытий проводили по методике [7] при следующих условиях: приложенная нагрузка 0.5 Н; длина хода индентора в одном направлении 3 мм, в цикле 6 мм; линейная скорость 4 мм·с⁻¹. Граничными условиями проведения эксперимента являлись значения $k_f \sim 0.4$ и 0.5 для образцов на кремнии и стали соответственно [8, 9]. Для оценки воспроизводимости результатов триботехнических испытаний образцы тестировали трижды.

Морфологию полученных образцов исследовали методами атомно-силовой микроскопии (АСМ) на сканирующем зондовом микроскопе Nanoscope III D (Veeco) и сканирующей электронной микроскопии на микроскопе JSM6000 (JEOL). Условия сканирования АСМ: контактный режим, кантилевер из нитрида кремния с константой жесткости 0.32 Н·м⁻¹, скорость сканирования 1–5 Гц, опорное значение силы взаимодействия 1–10 нН, плотность информации 512 × 512 точек. Изображения сканирующего электронного микроскопа получены в режиме высокого вакуума при ускоряющем напряжении 15 кВ и увеличениях 300 и 1500. Толщину монослоя церотиновой кислоты оценивали по профилю сечения поверхности через

искусственно созданный кантилевером микроскопа дефект в структуре покрытия [10]. Шероховатость немодифицированных стальных и кремниевых пластин измеряли на профилометре M2 (Mahr).

Обсуждение результатов

Значения минимальной эффективной посадочной площадки, приходящейся на молекулу (A_0) в композиционных ленгмюровских слоях ЦК– α -BN, полученные путем экстраполяции линейных участков изотерм к нулевому поверхностному давлению, при увеличении содержания α -BN в суспензиях от 10 до 30 мас% изменяются от 0.26 до 0.28 nm^2 (рис. 1). Увеличение значений A_0 по сравнению с монослоем церотиновой кислоты, для которого $A_0 \sim 0.195 \text{ nm}^2$ (рис. 1, кривая 1), свидетельствует о встраивании частиц α -BN и их агрегатов в пленку церотиновой кислоты [5, 11].

Толщина монослоя церотиновой кислоты составляет $\sim 3.2 \text{ nm}$ (рис. 2), что свидетельствует о вертикальной ориентации гидрофобных хвостов молекул церотиновой кислоты относительно плоскости поверхности монослоя [12]. На поверхности покрытия церотиновой кислоты наблюдается небольшое количество точечных углублений, так называемых дефектов «пинхол», возникающих в процессе переноса ленгмюровского слоя насыщенных жирных кислот с поверхности водной субфазы на подложку [13].

В композиционных покрытиях ЦК– α -BN, полученных из суспензий, содержащих 10 и 20% α -BN, размер агрегатов составляет от 600 нм до 1.8 мкм и от 740 нм до 5.0 мкм соответственно (рис. 3). Изменение содержания α -BN в суспензии до 30% увеличивает размер агрегатов α -BN в покрытии до 7.0 мкм (рис. 3, в), высота агрегатов α -BN в монослоях церотиновой кислоты для всех образцов не превышает 250 нм.

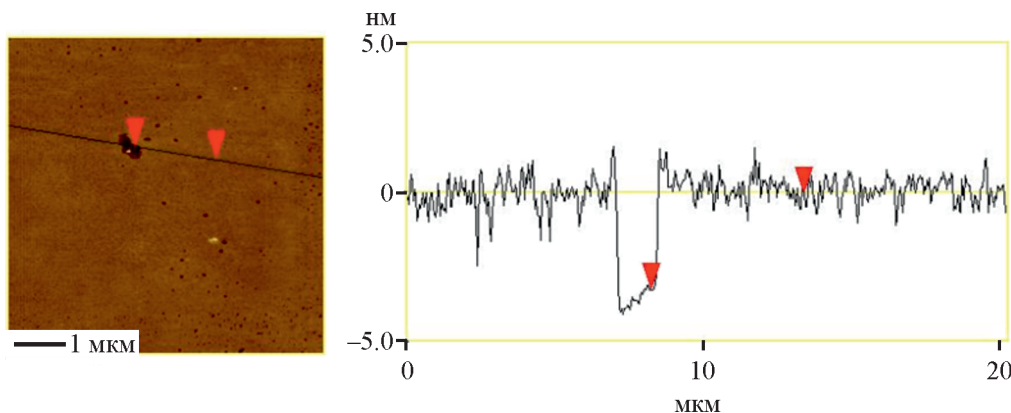


Рис. 2. Изображение дефекта, искусственно созданного в монослое церотиновой кислоты, и профиль его поперечного сечения.

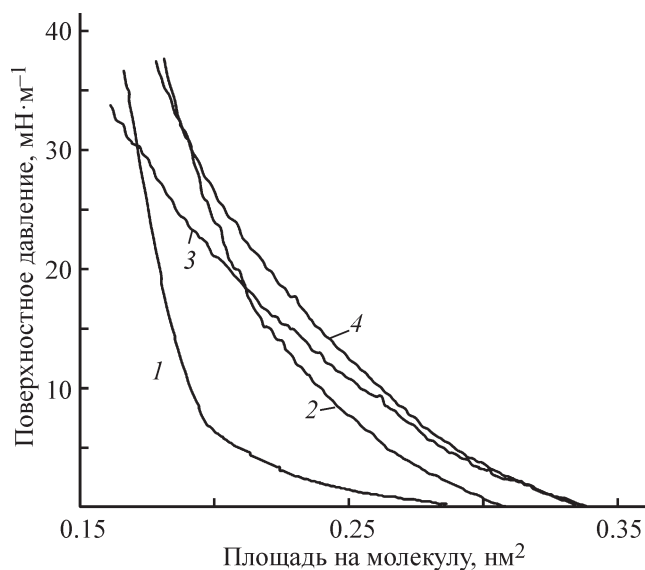


Рис. 1. Изотермы сжатия ленгмюровских слоев церотиновой кислоты (1) и композиционных монослоев церотиновой кислоты с частицами α -BN, полученных из суспензий с содержанием α -BN 10 (2), 20 (3), 30 мас% (4).

При нагрузке 0.5 Н немодифицированная кремниевая подложка изнашивается после первого цикла скольжения (рис. 4, а, кривая 1), а покрытия ЦК– α -BN, сформированные из суспензий, содержащих 10, 20 и 30 мас% α -BN, удаляются из зоны контакта поверхностей после 3595 ± 40 , 3950 ± 60 и 2950 ± 20 циклов соответственно (рис. 4, а). Структура α -BN подобна графиту [14], вследствие чего наличие частиц α -BN и их агрегатов в зоне контакта поверхностей (рис. 5) увеличивает износоустойчивость композиционных покрытий ЦК– α -BN по сравнению с монослоем церотиновой кислоты, который разрушается после 1140 ± 30 циклов (рис. 4, а, кривая 2).

Наибольшую износоустойчивость имеет покрытие ЦК– α -BN, полученное из суспензии с содержанием

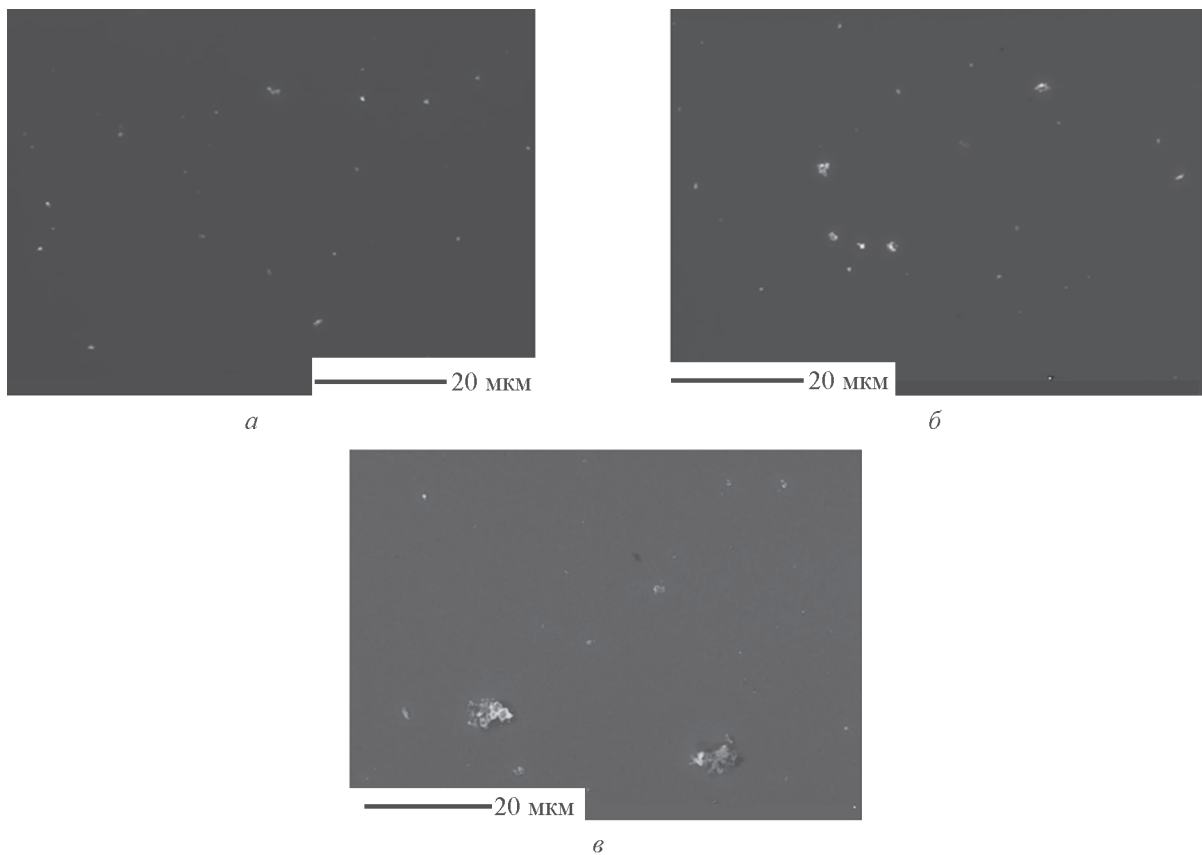


Рис. 3. Изображения покрытий цертиновой кислоты с частицами нитрида бора гексагональной аллотропной модификации, полученных на кремниевой подложке из суспензий с содержанием α -BN 10 (а), 20 (б) 30 мас% (в).

α -BN 20 мас% (рис. 4, а, кривая 4). Увеличение в нем количества α -BN приводит к уменьшению стабильности монослоя в процессе трения (рис. 4, а, кривая 5),

ввиду того что основная часть частиц α -BN и их агрегатов находится на поверхности слоя цертиновой кислоты [5].

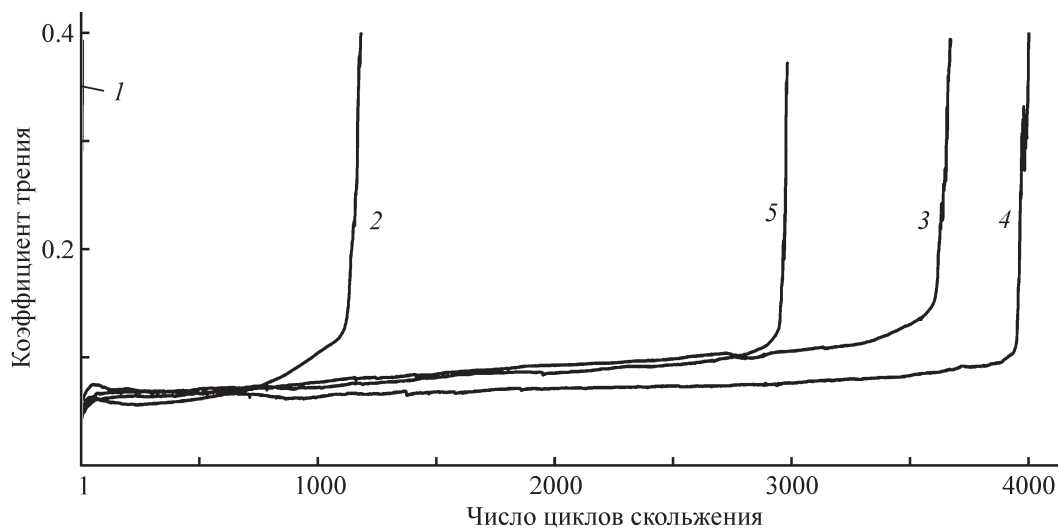


Рис. 4. Зависимость коэффициента трения от числа циклов скольжения.

1 — немодифицированная кремниевая поверхность; 2 — монослой цертиновой кислоты; композиционные монослои цертиновой кислоты с частицами α -BN, полученные из суспензий с содержанием α -BN 10 (3), 20 (4), 30 мас% (5).

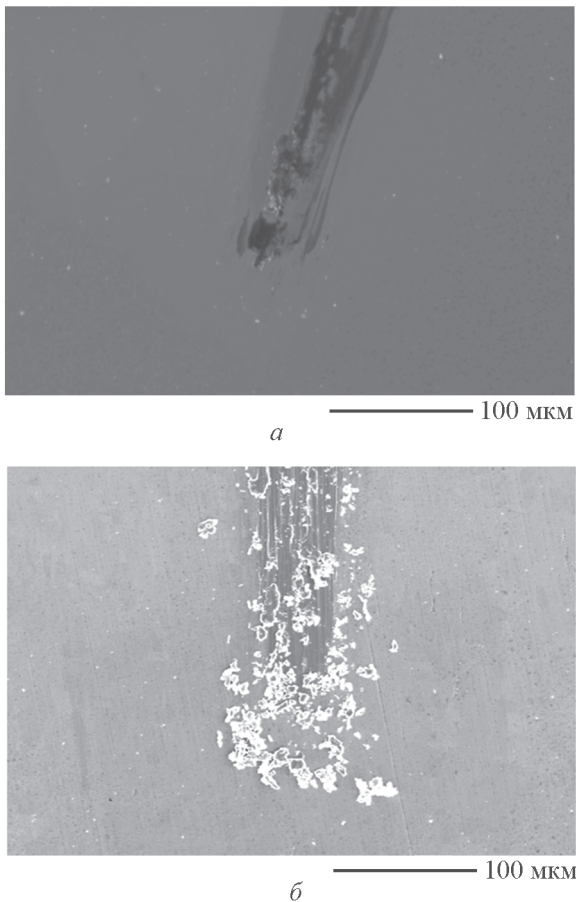


Рис. 5. Изображение трека в покрытии церотиновой кислоты с α -BN, полученного на кремниевой (*а*) и стальной (*б*) подложке из суспензии с содержанием α -BN 20 мас%.

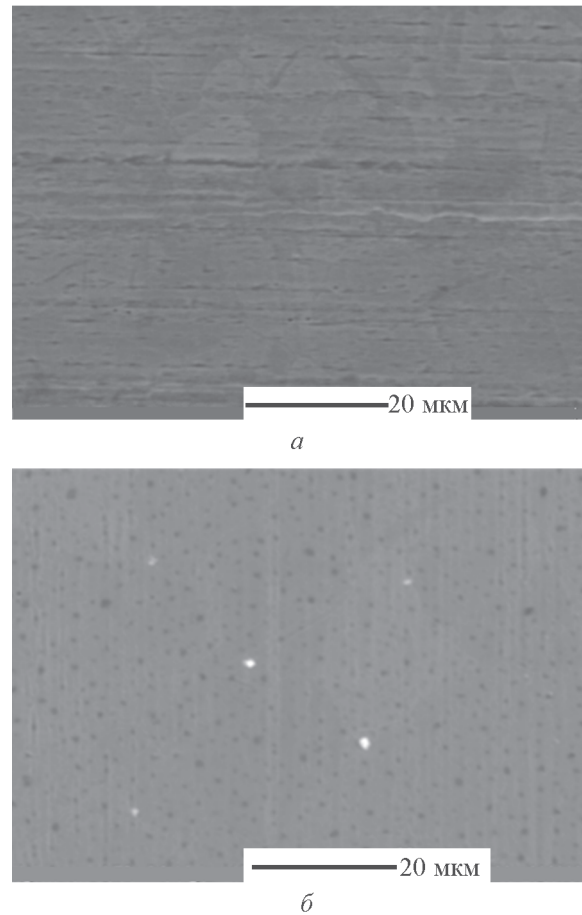


Рис. 7. Изображение стальной подложки до (*а*) и после (*б*) формирования на ее поверхности покрытия церотиновой кислоты с частицами α -BN из суспензии с содержанием α -BN 20 мас%.

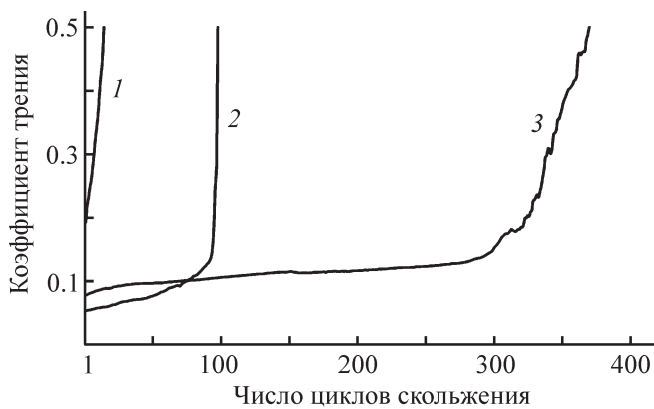


Рис. 6. Зависимость коэффициента трения от числа циклов скольжения.

1 — немодифицированная стальная поверхность; *2* — монослой церотиновой кислоты; *3* — покрытие церотиновой кислоты с частицами α -BN, полученное из суспензии с содержанием α -BN 20 мас%.

Монослой церотиновой кислоты и композиционное покрытие ЦК- α -BN, сформированное на стали из суспензии с содержанием α -BN 20%, разрушаются после 97 ± 10 и 305 ± 20 циклов скольжения соответственно (рис. 6), при этом исходная стальная подложка изнашивается после 11 ± 3 циклов скольжения (рис. 6, кривая *1*). Уменьшение износоустойчивости покрытий на стальной подложке по сравнению с кремниевой, возможно, связано с увеличением ее шероховатости (значение $R_{\max} \sim 238$ нм), в то время как у кремниевой пластины $R_{\max} \sim 48$ нм [15]. По этой же причине покрытие ЦК- α -BN на стали (рис. 7) характеризуется большим количеством дефектов, чем на кремнии.

По-видимому, увеличение износоустойчивости модифицированных монослоем церотиновой кислоты кремния и стали по сравнению с исходными подложками обусловлено обратимым переносом молекул церотиновой кислоты между трущимися поверхностями [3].

Выводы

Введение наночастиц α -BN в монослой Ленгмюра–Блоджетт церотиновой кислоты, полученные методом горизонтального осаждения, увеличивает их износостойчивость в 3.0 раза на стали и 3.5 раза на кремнии. Увеличение обусловлено наличием частиц α -BN и их агрегатов размером от 600 нм до 7.0 мкм в зоне контакта поверхностей, которые предохраняют их от изнашивания в процессе трения. Разработанные покрытия Ленгмюра–Блоджетт могут быть использованы для защиты поверхностей деталей прецизионных узлов трения (слои ЦК– α -BN) и микроэлектромеханических систем (монослой церотиновой кислоты).

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Соломянский Александр Ефимович, к.х.н., доцент,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8355-8867>

Сапсалёв Дмитрий Владимирович,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0375-6482>

Мельникова Галина Борисовна, к.т.н., доцент,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4891-7523>

Агабеков Владимир Енокович, д.х.н., проф., академик НАН Беларуси,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7218-3649>

Список литературы

- [1] Tyagi A., Walia R. S., Murtaza Q., Pandey S. M., Tyagi P. K., Bajaj B. A critical review of diamond like carbon coating for wear resistance applications // *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2018. V. 78. P. 107–122. <https://doi.org/10.1016/j.jrmhm.2018.09.006>
- [2] Жавнерко Г. К., Парибок И. В. Функциональные покрытия на твердой поверхности: структура, свойства, применение // *Весці Нац. ак. навук Беларусі. Сер. хім. навук.* 2013. № 4. С. 31–42.
- [3] Kim D.-I., Zhavnerko G. K., Ahn H.-S., Choi D.-H. Tribological properties of Langmuir–Blodgett films on silicon surface in microscale sliding contact // *Tribol. Lett.* 2004. V. 17. N 2. P. 169–177. <https://doi.org/10.1023/B:TRIL.0000032442.03009.21>
- [4] Bhushan B., Wiley J. and Sons. Principles and applications of tribology. GB: Ltd, Chichester, 2013. P. 508–510.
- [5] Salamianski A. E., Zhavnerko G. K., Agabekov V. E. Tribological behavior of composite Langmuir — Blodgett films of triacontanoic acid // *Surf. Coat. Technol.* 2013. V. 227. P. 62–64. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2013.02.024>
- [6] Пат. РБ 15411 (опубл. 2012). Устройство для получения на твердой поверхности моно- или мультислойных пленок амфифильных соединений.
- [7] Комков О. Ю. Микротрибометр возвратно-поступательного типа, работающий в области малых нагрузок: конструктивные особенности и методика испытания образцов // *Трение и износ.* 2003. Т. 24. № 6. С. 642–648.
- [8] Дубравин А. М., Комков О. Ю., Мышкин Н. К. Анализ акустической эмиссии на микротрибометре возвратно-поступательного типа // *Трение и износ.* 2004. Т. 25. № 4. С. 363–367.
- [9] Sahoo R. R., Biswas S. K. Frictional response of fatty acids on steel // *J. Colloid Interface Sci.* 2009. V. 333. P. 707–718. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2009.01.046>
- [10] Соломянский А. Е., Жавнерко Г. К., Агабеков В. Е., Марчик Н. А. Триботехнические характеристики пленок Ленгмюра–Блоджетт поливинилпиридина // *ЖОХ.* 2010. Т. 80. Вып. 6. С. 886–889 [Solomyanski A. E., Zhavnerko G. K., Agabekov V. E., Marchik N. A. Tribotechnical characteristics of the Langmuir–Blodgett polyvinylpyridine films // *Russ. J. Gen. Chem.* 2010. V. 80. N 6. P. 1056–1059. <https://doi.org/10.1134/S1070363210060034>].
- [11] Соломянский А. Е., Агабеков В. Е. Формирование и трибологические свойства композиционных пленок Ленгмюра–Блоджетт стеариновой кислоты с дисульфидом молибдена и аморфным углеродом // *ЖПХ.* 2017. Т. 90. № 5. С. 620–624 [Salamianski A. E., Agabekov V. E. Formation and tribological properties of composite Langmuir–Blodgett films of stearic acid with molybdenum disulfide and amorphous carbon // *Russ. J. Appl. Chem.* 2017. V. 90. N 5. P. 754–758. <https://doi.org/10.1134/S1070427217050147>].
- [12] Folayan A. J., Anawe P. A. L., Aladejare A. E., Ayen A. O. Experimental investigation of the effect of fatty acids configuration, chain length, branching and degree of unsaturation on biodiesel fuel properties obtained from lauric oils, high-oleic and high-linoleic vegetable oil biomass // *Energy Rep.* 2019. V. 5. P. 793–806. <https://doi.org/10.1016/j.egy.2019.06.013>
- [13] Jiang X., Zhang X., Dai S., Wang D., Li Y., Du Z. Reorganization of behenic acid monolayer on mica // *Surf. Rev. Lett.* 2005. V. 12. P. 59–66. <https://doi.org/10.1142/S0218625X05006792>
- [14] Zedlitz R., Heintze M., Schubert M. B. Properties of amorphous boron nitride thin films // *J. Non-Cryst. Solids.* 1996. V. 198–200. P. 403–406. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(95\)00748-2](https://doi.org/10.1016/0022-3093(95)00748-2)
- [15] Пасюта В. М., Голоудина С. И. Комплекс для получения моно- и мультислойных органических наноконпозиций на основе метода Ленгмюра — Блоджетт // *Петербургский журн. электроники.* 2001. Т. 4. С. 71–78.