

УДК 547.296.21:539.216.2

*А. Е. СОЛОМЯНСКИЙ<sup>1</sup>, С. А. ФИЛАТОВ<sup>2</sup>, академик В. Е. АГАБЕКОВ<sup>1</sup>*

## ТРИБОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК ЛЕНГМЮРА–БЛОДЖЕТТ ТРИАКОНТАНОВОЙ КИСЛОТЫ С УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ

<sup>1</sup>*Институт химии новых материалов НАН Беларуси, Минск, Беларусь  
solasy@mail.ru; agabekov@ichnm.basnet.by*

<sup>2</sup>*Институт тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова НАН Беларуси, Минск, Беларусь  
zhavn@ichnm.basnet.by*

Исследованы трибологические свойства композиционных монослоев Ленгмюра–Блоджетт на основе триакопановой кислоты (ТК) с углеродными нанотрубками (УНТ). Установлено, что наибольшую износостойчивость в процессе трения имеет композиционное покрытие, полученное из суспензии УНТ и ТК с их массовым соотношением 1,0 : 1,0.

*Ключевые слова:* пленки Ленгмюра–Блоджетт, триакопановая кислота, углеродные нанотрубки, износостойчивость, микротрибометр.

*A. E. SALAMIANSKI<sup>1</sup>, S. A. FILATOV<sup>2</sup>, V. E. AGABEKOV<sup>1</sup>*

## TRIBOLOGICAL PROPERTIES OF LANGMUIR–BLODGETT FILMS OF TRIACONTANOIC ACID WITH CARBON NANOTUBES

<sup>1</sup>*Institute of Chemistry of New Materials of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus  
solasy@mail.ru; agabekov@ichnm.basnet.by*

<sup>2</sup>*A. V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus  
zhavn@ichnm.basnet.by*

The tribological behavior of Langmuir–Blodgett composite monolayers of triacontanoic acid (TA) with carbon nanotubes (CNT) was studied. It was found that the highest wear stability against the mechanical influence of steel indenter was observed for the composite coating formed from the suspension of CNT and TA in the weight ratio 1.0 : 1.0.

*Keywords:* Langmuir–Blodgett films, triacontanoic acid, carbon nanotubes, wear stability, microtribometer.

**Введение.** При миниатюризации прецизионных узлов трения необходимы более эффективные износостойчивые покрытия [1]. Одним из подходов, позволяющих улучшить триботехнические характеристики таких узлов трения, является использование в качестве защитных покрытий композиционных слоев Ленгмюра–Блоджетт (ЛБ) на основе высших жирных кислот с частицами графита, аморфного углерода или дисульфида молибдена, формирование которых не требует вакуумирования и высоких температур [1; 2]. Композиционные ленгмюровские слои амфифильных соединений с неорганическими частицами представляют собой плотноупакованные структуры, сформированные на водной поверхности, которые после их переноса на твердую подложку методом ЛБ образуют бездефектные моно- и мультислойные пленки [2; 3]. Ранее было установлено, что износостойчивость монослоя триакопановой кислоты в 5,1 и 1,7 раза выше, чем у монослоев стеариновой и бегеновой кислот соответственно [3].

Цель данной работы – разработать защитные покрытия для прецизионных узлов трения на основе композиционных пленок ЛБ триакопановой кислоты (ТК) с углеродными нанотрубками (УНТ).

**Материалы и методы исследования.** Пленки ЛБ получали на кремниевой и стальной поверхностях методом горизонтального осаждения (ГО), который позволяет сформировать более

упорядоченные и бездефектные монослои по сравнению с традиционной технологией ЛБ независимо от химической структуры амфифильных соединений и размера неорганических частиц [2–4].

Монослои ТК ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{28}\text{COOH}$ , Acros Organics) и ТК–УНТ формировали на кремниевых и стальных подложках прямоугольной формы площадью  $\sim 2 \text{ см}^2$ . Кремниевые пластины предварительно гидрофилизировали при 320 К в течение 15 мин в смеси  $\text{H}_2\text{O} : \text{NH}_4\text{OH} : \text{H}_2\text{O}_2$  в объемном соотношении 5 : 1 : 1 соответственно, после гидрофиллизации их промывали бидистиллированной водой и сушили в токе азота. Стальные подложки (сталь 12X17) несколько раз промывали хлороформом. Для измерения изотерм сжатия «поверхностное давление–площадь на молекулу» ( $\pi$ -А) ленгмюровских монослоев ТК и ТК–УНТ, а также получения покрытий методом ГО при поверхностном давлении 30 мН/м использовали установку LT-201 [4]. Композиционные слои ТК с УНТ (средний диаметр 35 нм, длина 1,6–3 мкм, тип «рыбья кость», получены методом каталитического пиролиза углеводородов [5]) формировали из суспензии УНТ в хлороформенном растворе ТК. Углеродные нанотрубки диспергировали в растворе ТК с концентрацией 1,0 мг/мл в течение 15 мин в ультразвуковой ванне (Сапфир, Россия) при частоте 35 кГц. Масса навесок УНТ в полученных дисперсиях составляла 0,1, 0,5, 1,0 и 2,0 мг.

Триботехнические испытания покрытий осуществляли на микротрибометре возвратно-поступательного типа RPT-02 (ИММС им. В. А. Белого НАН Беларуси), регистрируя изменение коэффициента трения ( $k_f$ ) стального индентора по образцу в зависимости от числа циклов скольжения [3; 6]. Реализованная в приборе схема трения «сфера–плоскость» позволяет исключить влияние наклона индентора (сферы) и пластины на геометрию контакта [6]. Условия тестирования: приложенная нагрузка 0,5 Н, индентор – стальной шарик диаметром 3 мм (сталь 95X18) с шероховатостью  $R_a \sim 0,1 \text{ мкм}$ , длина хода индентора 3 мм, его линейная скорость 4 мм/с. Граничным условием проведения эксперимента являлось значение  $k_f \sim 0,4$  и 0,5 для покрытий на кремнии и стали соответственно [2; 3].

Морфологию композиционных слоев исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе Supra 55 (Carl Zeiss, Германия). Шероховатость немодифицированных стальных и кремниевых пластин измеряли на профилометре M2 (Mahr, Германия).

**Результаты и их обсуждение.** Минимальная эффективная посадочная площадка молекул ленгмюровских слоев ТК–УНТ ( $A_0$ ) составляет  $\sim 0,20, 0,21, 0,22$  и  $0,26 \text{ нм}^2$  при массе УНТ в хлороформенном растворе ТК: 0,1, 0,5, 1,0 и 2,0 мг (рис. 1). Увеличение  $A_0$  по сравнению с ленгмюровским монослоем ТК, для которого  $A_0 \sim 0,18 \text{ нм}^2$  (рис. 1, кривая 1), свидетельствует о встраивании УНТ и их агрегатов в структуру пленки ТК (рис. 2). При нагрузке 0,5 Н поверхность природного оксидного слоя разрушалась за первый цикл скольжения (рис. 3, кривая 1). Износ кремниевой подложки, модифицированной монослоями ТК и ТК–УНТ, полученными из суспензий с массовым соотношением УНТ и ТК 0,1 : 1,0, 0,5 : 1,0, 1,0 : 1,0 и 2,0 : 1,0, происходит после  $\sim 826, 1120, 1560, 2680$  и  $1270$  циклов скольжения соответственно (рис. 3). Увеличение износоустойчивости композиционного покрытия ТК–УНТ по сравнению со стабильностью в процессе трения монослоя ТК, возможно, связано с тем, что УНТ и их агрегаты остаются в зоне контакта поверхностей и предохраняют их от разрушения [2]. Наибольшую износоустойчивость имеет покрытие ТК–УНТ, полученное при массовом соотношении компонентов 1,0 : 1,0 (рис. 3, кривая 5). Увеличение в нем количества УНТ приводит к уменьшению стабильности монослоя в процессе

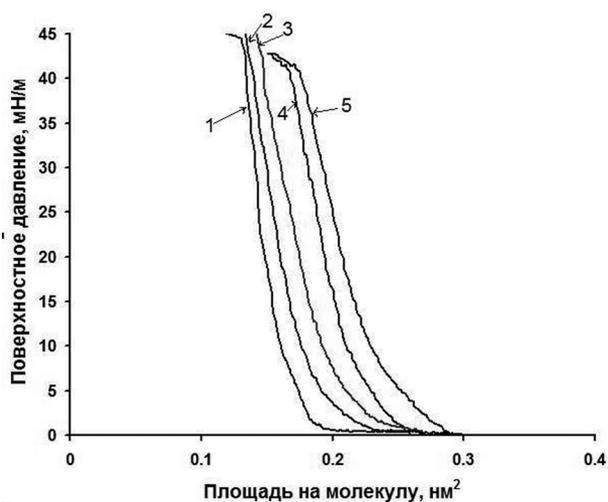


Рис. 1. Зависимость поверхностного давления от площади на молекулу на водной поверхности для исходного монослоя ТК и композиционных монослоев ТК–УНТ с соответствующим массовым соотношением: 1 – 1,0 : 0,0; 2 – 1,0 : 0,1; 3 – 1,0 : 0,5; 4 – 1,0 : 1,0; 5 – 1,0 : 2,0

природного оксидного слоя разрушалась за первый цикл скольжения (рис. 3, кривая 1). Износ кремниевой подложки, модифицированной монослоями ТК и ТК–УНТ, полученными из суспензий с массовым соотношением УНТ и ТК 0,1 : 1,0, 0,5 : 1,0, 1,0 : 1,0 и 2,0 : 1,0, происходит после  $\sim 826, 1120, 1560, 2680$  и  $1270$  циклов скольжения соответственно (рис. 3). Увеличение износоустойчивости композиционного покрытия ТК–УНТ по сравнению со стабильностью в процессе трения монослоя ТК, возможно, связано с тем, что УНТ и их агрегаты остаются в зоне контакта поверхностей и предохраняют их от разрушения [2]. Наибольшую износоустойчивость имеет покрытие ТК–УНТ, полученное при массовом соотношении компонентов 1,0 : 1,0 (рис. 3, кривая 5). Увеличение в нем количества УНТ приводит к уменьшению стабильности монослоя в процессе



Рис. 2. СЭМ изображения композиционного монослоя ТК–УНТ, полученного из суспензии с массовым соотношением компонентов 1,0 : 1,0: *а* – УНТ, *б* – агломерат УНТ

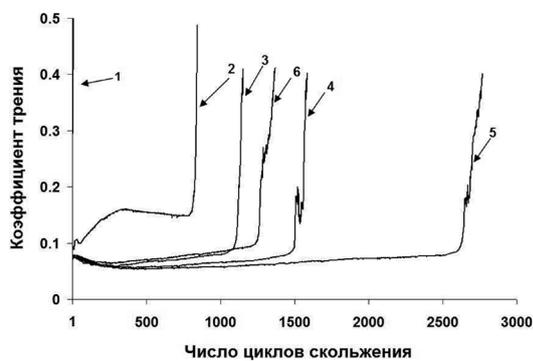


Рис. 3. Зависимость коэффициента трения от числа циклов скольжения: 1 – немодифицированная кремниевая поверхность; 2 – монослой ТК, композиционные монослои ТК–УНТ с соответствующим массовым соотношением: 3 – 1,0 : 0,1; 4 – 1,0 : 0,5; 5 – 1,0 : 1,0; 6 – 1,0 : 2,0

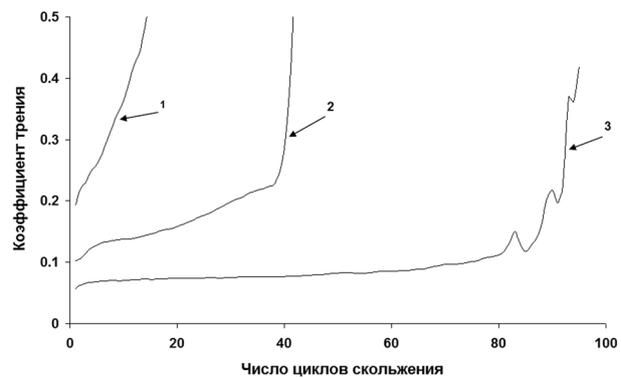


Рис. 4. Зависимость коэффициента трения от числа циклов скольжения: 1 – немодифицированная стальная поверхность, 2 – монослой ТК, 3 – покрытие ТК–УНТ, полученное из суспензии с массовым соотношением компонентов 1,0 : 1,0

трения (рис. 3, кривая *б*), ввиду того, что основная часть УНТ и их агрегатов находится вне матрицы ТК [2].

Необходимо отметить, что стабильность в процессе трения исследуемых пленок ТК–УНТ на стали значительно меньше, чем на кремнии. Так, монослой ТК и композиционное покрытие ТК–УНТ, полученное при массовом соотношении компонентов 1,0 : 1,0, разрушаются после ~41 и 90 циклов скольжения соответственно (рис. 4), при этом немодифицированная стальная подложка изнашивается после ~11 циклов скольжения (рис. 4, кривая *1*). Для формирования упорядоченной и однородной по толщине пленки ЛБ поверхность подложки должна иметь шероховатость  $R_{\max}$  не более 50 нм [1; 3]. Данное условие соблюдается для кремниевых пластин ( $R_{\max} \sim 48$  нм), в то время как шероховатость используемой стали  $R_{\max} \sim 238$  нм.

**Заключение.** Установлено, что введение углеродных нанотрубок в монослой триактано-вой кислоты значительно увеличивает его стабильность в процессе трения. Наибольшую износоустойчивость имеет композиционное покрытие, полученное при массовом соотношении компонентов 1,0 : 1,0. Тонкопленочные материалы на основе композиционных пленок триактано-вой кислоты с углеродными нанотрубками могут быть использованы в качестве твердосмазочных защитных покрытий в прецизионных узлах трения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (договор № X15M102).

## Список использованной литературы

1. *Hao, J.* Self-Assembled Structures Properties and Applications in Solution and on Surfaces / J. Hao. – London: CRC Press, 2010.
2. *Salamiński, A. E.* Tribological behavior of composite Langmuir–Blodgett films of triacontanoic acid / A. E. Salamiński, G. K. Zhavnerko, V. E. Agabekov // Surface & Coatings Technology. – 2013. – Vol. 227. – P. 62–64.
3. *Соломянский, А. Е.* Трибологические свойства пленок Ленгмюра–Блоджетт дикетонов и жирных кислот / А. Е. Соломянский, Г. К. Жавнерко, В. Е. Агабеков // Журн. прикладной химии. – 2012. – Т. 85, вып. 9. – С. 1539–1544.
4. **Устройство для получения на твердой поверхности моно- или мультислойных пленок амфифильных соединений:** Патент РБ № 15411 / Г. К. Жавнерко, В. Е. Агабеков, А. Е. Соломянский и др. – Опубл. 27.10.2011.
5. *Harris, P.* Carbon nanotubes and related structures. New materials for the twenty-first century / P. Harris. – Cambridge University Press, 2001.
6. *Комков, О. Ю.* Микротрибометр возвратно-поступательного типа, работающий в области малых нагрузок: конструктивные особенности и методика испытания образцов / О. Ю. Комков // Трение и износ. – 2003. – Т. 24, № 6. – С. 642–648.

Поступило в редакцию 23.09.2015