

Wpływ adhezji, szybkości przesuwu oraz siły nacisku na tarcie suche nanopowłok niskotarciowych

W niniejszej pracy, mającej charakter eksperymentalny i interdyscyplinarny, przybliżono problemy związane z zagadnieniami nanoadhezji oraz nanotarcia w warunkach niskiej wilgotności względnej ($< 4\%$). W pracy przeanalizowano wpływ szeregu parametrów na adhezję oraz tarcie nanopowłok niskotarciowych: szybkości separacji i przesuwu, siły nacisku, powierzchni kontaktu rzeczywistego, temperatury redukcji (w przypadku zredukowanego tlenku grafenu), a także tych, związanych z budową cząsteczek wykorzystanych do wytworzenia części nanopowłok. Szczególną uwagę przywiązano do analizy wpływu adhezji suchej na tarcie w nanoskali. Adhezję oraz tarcie scharakteryzowano dla wybranych materiałów, mających szansę w przyszłości znaleźć zastosowanie w roli powłok niskotarciowych, ograniczających tarcie i zużycie części ruchomych w technice. Poruszana w pracy tematyka związana z adhezją i tarcie integruje ze sobą wiele obszarów nauki, takich jak: fizyka, inżynieria materiałowa, chemia czy nanotechnologia.

W pracy, jako główne narzędzie pomiarowe, wykorzystano mikroskop sił atomowych (AFM), pracujący w trybach spektroskopii siły oraz mikroskopii sił poprzecznych. Pomiar AFM wykonano w atmosferze argonu, w komorze środowiskowej. Materiały, tworzące układy typu: nanopowłoka-tlenek krzemu (ostrze AFM niemodyfikowane) oraz nanopowłoka-nanopowłoka (ostrze AFM modyfikowane), wybrano ze względu na niski stan wiedzy o nich z zakresu nanotribologii. Łącznie, w pracy przebadano 42 unikalne układy podłoże-ostrze AFM. W rozprawie scharakteryzowano materiały, będące reprezentantami trzech rodzajów nanopowłok: nieuporządkowanych nanowarstw (cząsteczki fluorosilanów osadzone na powierzchni Si(100)), samoorganizujących się monowarstw (cząsteczki tioli osadzone na powierzchni Au(111)) oraz jednowarstwowych płatków tlenku grafenu, osadzonych na powierzchni Si(111). Cząsteczki zastosowane w roli budulca nanopowłok różnią się: długością łącznika alkilowego, jego rodzajem (alkilowy bądź pierścieniowy) oraz rodzajem grupy funkcyjnej – o charakterze hydrofobowym lub hydrofilowym. Do wytworzenia nanopowłok wykorzystano trzy cząsteczki fluorosilanów różniących się długością łącznika alkilowego (3, 6 i 10 atomów węgla). W przypadku tioli, wykorzystano pięć różnych cząsteczek o długości łącznika alkilowego od 9 do 18 atomów węgla, jak i dwie cząsteczki o łańcuchu zbudowanym z dwóch pierścieni fenylowych. Ostrza AFM zmodyfikowano za pomocą cząsteczek fluorosilanów o długości łącznika 6 atomów węgla, a także za pomocą cząsteczek tioli o następujących długościach łącznika węglowego: 9, 10 oraz 18 atomów węgla.

W związku z możliwością zabrudzenia ostrza AFM, w wielu eksperymentach każdorazowo wykorzystywano nowe ostrza. W celu możliwie wiernego pomiaru wartości sił nacisku, adhezji oraz tarcia, precyzyjnie kalibrowano mikrobekki AFM – wyznaczone niepewności względne otrzymywanych współczynników kalibracyjnych nie przekraczały 3%. W celu kalibracji ugięcia normalnego jak i skręcenia sond pomiarowych posługiwano się komercyjnymi mikrobekkami referencyjnymi. Z kolei w celu możliwie precyzyjnego określenia promieni krzywizny ostrzy AFM, kontroli ich zużycia oraz stopnia zabrudzenia na skutek przeprowadzonych eksperymentów, obrazowano je za pomocą techniki skaningowej mikroskopii elektronowej.

Wytworzone nanopowłoki scharakteryzowano, biorąc pod uwagę czynniki takie jak: topografia i jakość powierzchni, skład chemiczny oraz grubość. Charakteryzacji dokonano za pomocą szeregu technik uzupełniających: skaningowej mikroskopii tunelowej, mikroskopii optycznej, nanoindentacji, mikroanalizy rentgenowskiej, pomiaru kąta zwilżania i/lub energii

powierzchniowej, elipsometrii, spektrometrii mas jonów wtórnych oraz pomiarów ramanowskiego rozpraszania światła.

W rozprawie położono nacisk na interpretację wyników oraz analizę porównawczą danych adhezji i tarcia, a także ilościową, dotyczącą zrywania wiązań adhezyjnych w obrębie nanokontaktów. W celu przedstawienia opisu ilościowego, posłużono się wybranymi modelami termicznie aktywowanej ucieczki ze studni potencjału: Bella-Evansa, Dudko-Hummera-Szabo, Friddle'a-Noya-De Yoreo oraz Prandtla-Tomlinsona. Ostatni z wymienionych modeli służy do analizy zależności siły tarcia od szybkości przesuwu. Pozostałe modele opisują zjawisko adhezji. Dzięki zastosowanym modelom określono wielkości opisujące wiązania adhezyjne: położenie i – w przypadku niektórych modeli – wysokość barier aktywacji, czasy życia wiązań adhezyjnych oraz inne parametry. Wyznaczone wielkości pozwoliły na ilościowe porównanie poszczególnych nanokontaktów. Model Friddle'a-Noya-De Yoreo umożliwił ponadto uwzględnienie procesu odtwarzania wiązań, prawdopodobnego w przypadku niewielkich szybkości obciążania. W rozprawie podjęto również próbę opisu zależności siły tarcia od szybkości przesuwu za pomocą modelu Dudko-Hummera-Szabo, dedykowanego adhezji, zakładając termicznie aktywowane kolektywne ścinanie oraz tworzenie nowych wiązań adhezyjnych wzdłuż kierunku poślizgu. Ponadto, pokazano wyjątkowe znaczenie relacji szybkości przesuwu i siły nacisku w procesach tarcia suchego, dokonując analizy złożonych zależności dynamicznych tarcia.

Dodatkowo, wyznaczono kinetyczne współczynniki tarcia dla wszystkich badanych układów. W przypadku nanopowłok fluorosilanów oraz tioli, oszacowano liczbę molekuł w nanokontakcie wykorzystując model Johnsona-Kendalla-Roberts'a. Wobec nanopowłok fluorosilanów, ze względu na znaczne grubości otrzymanych nanowarstw, do opisu nanokontaktów dodatkowo wykorzystano model Maugis-Dugdale'a, uproszczony przez Carpicka i jego współpracowników. Pokazano także szereg nadzwyczaj interesujących zjawisk, jak na przykład anomalny (ujemny) kinetyczny współczynnik tarcia, występowanie charakterystycznego minimum siły tarcia w funkcji szybkości przesuwu i obciążenia, czy znaczenia procesu redukcji grup tlenowych w procesach tarcia. Podjęto także próbę wskazania konkretnych układów materiałów spośród zbadanych nanopowłok, stanowiących przyszłościową alternatywę dla tych obecnie stosowanych w mikro- i nanourządzeniach elektromechanicznych.