## ІНСТИТУТ ФІЗИКИ НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ

Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису

## ВАСЬКО АРТЕМ АНАТОЛІЙОВИЧ

УДК 539.25, 539.216.2, 539.612, 539.621

## ДИСЕРТАЦІЯ

## ТРИБОЛОГІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОСТРУКТУРОВАНИХ ОБ'ЄКТІВ НА АТОМНО-ГЛАДКИХ ПОВЕРХНЯХ

01.04.04 – фізична електроніка

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело.

Васько А.А.

Науковий керівник д.ф.-м.н., чл.-кор. НАНУ Марченко Олександр Анатолійович

Київ-2019

#### АНОТАЦІЯ

Васько А.А. Трибологічні властивості наноструктурованих об'єктів на атомно-гладких поверхнях. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук (доктора філософії) за спеціальністю 01.04.04 – фізична електроніка. – Інститут фізики НАН України, Київ, 2019.

Фізичні властивості інтерфейсів (електронні, трибологічні, змочувальні тощо) в значній мірі залежать від гладкості/шорсткості поверхонь, а також ступеня впорядкованості адсорбованих на них плівок. Дисертаційна робота спрямована на вирішення важливої та актуальної наукової проблеми — дослідженя електрофізичних та трибологічних властивостей інтерфейсів, створених металічними поверхнями (зокрема атомно-гладкими), розділеними надтонкими органічними плівками (в граничному випадку моношаровими).

Досі трибологічні дослідження здебільшого проводилась на недосконалих поверхнях з використанням мастильних плівок з невизначеним компонентним складом, структурою і товщиною. В дисертації вперше досліджувались трибологічні пари з визначеною в атомному масштабі геометрією контактуючих поверхонь. Однією складовою трибологічної пари були атомно-гладкі поверхні графіту або золота, іншою – сферичні металічні частинки або наночастинки у вигляді правильних нанопризм з атомно-гладкими гранями. Використанням таких наночастинок створювались умови, за яких тертя відбувається між двома атомно-гладкими поверхнями.

Суттєвими недоліками попередніх трибологічних досліджень були: (i) руйнівні режими вимірювань, (ii) відсутність наномасштабного контролю стабільності плівки в процесі вимірювань, (iii) невизначеність морфології поверхонь, (iiii) невизначеність структури і компонентного складу змащувальних плівок. Перелічені фактори унеможливлювали виокремлення інтерфейсної взаємодії в загальній картині тертя.

Здійснювався контроль стабільності моношару в процесі трибологічних вимірювань. Вперше запропоновано і реалізовано одночасне вимірювання вольт-

2

амперних характеристик (BAX) інтерфейсів. За характером поведінки виміряних ВАХ вперше стало можливим отримати інформацію щодо цілісності моношару в процесі тертя. За такої умови наномасштабний контроль структури плівок до та після вимірювань здійснювався за допомогою сучасних методів зондової мікроскопії – сканувальної тунельної і атомно-силової мікроскопії.

Запропонований підхід дозволив мінімізувати вплив шорсткості поверхонь і реологічної складової (в'язкості мастила) на загальний процес тертя. З'явилась можливість зосередитись на вивченні впливу інтерфейсної взаємодії, тобто взаємодії мастило-тверде тіло.

Метою дисертаційної роботи є встановлення впливу структури і компонентного складу змащувальних моношарових плівок на їх трибологічні властивості в інтерфейсі тертя.

В роботі вперше запропоновано, побудовано і апробовано принципово новий неруйнівний метод вимірювання коефіцієнтів тертя на основі магнітного левітаційного маятника.

Проведено калібрування приладу. Експериментально встановлено момент інерції  $I_0=1.2\cdot10^{-6}$  кг·м<sup>2</sup> маятника та параметр приладу  $K_0$ , який залежить від його магнітного поля. Результати, отримані в режимі сухого тертя, для класичних пар (сталь / Cu, сталь / Al) добре узгоджуються з відомими літературними даними.

Досліджено вплив шорсткості поверхні на коефіцієнт тертя  $\mu_{ko}$  для трибологічної пари кулька/поверхня на прикладі атомно-гладкої (відпаленої) та зернистої (невідпаленої) поверхонь золота.

Для таких поверхонь отримано та проаналізовано залежність коефіцієнта тертя  $\mu_{ko}(\tau)$  як функції часу. Для атомно-гладкої поверхні  $\mu_{ko}$  дорівнює 0.34. Для невідпаленої поверхні виявлено дві ділянки залежності  $\mu_{ko}(\tau)$ . Перша ділянка відпові-дає рунівному режиму вимірювань ( $\mu_{ko} = 0.7$ ), друга – неруйнівному ( $\mu_{ko} = 0.37$ ). Стрибок у значеннях коефіцієнта тертя (з ~ 0.7 до ~ 0.37) на початку залежності  $\mu_{ko}(\tau)$  пояснюється зміною рельєфу зернистої поверхні на атомногладку під впливом зонду. В місцях точкових контактів кульки з окремими зернами відбувається їх оплавлення на початковій стадії вимірювань. Внаслідок цього поверхня стає атомно-гладкою ("механічний відпал"). За допомогою оптичного мікроскопу та атомно-силового мікроскопу визначено радіус  $r_0$  контакту сталевої кульки з атомно-гладкою поверхнею золота. Отримано значення  $r_0 = (1.0 \pm 0.05) \cdot 10^{-5}$ м.

Встановлено кореляцію між структурою змащувальних моношарів n-алканів  $(C_n H_{2n+2})$ , адсорбованих на атомно-гладких поверхнях золота і графіта, та їх трибологічними властивостями. Реалізовано одночасне вимірювання вольт-амперних характеристик інтерфейсів, що досліджуються, з метою контролю стабільності моношару в процесі трибологічних вимірювань. Структура моношарів також контролювалась до та після трибологічних вимірювань сканувальним тунельним мікроскопом з молекулярним розділенням.

Виявлено немонотонну залежність кінетичного коефіцієнта тертя  $\mu_{ko}(L)$  для трибологічної пари n-алкан (n = 14, 16, 48, 50, 60)/золото (111) від довжини Lмолекули алкану. Для алканів з "магічною довжиною" (n кратне 16)  $\mu_{ko}$  аномально зменшується. Результат пояснено зменшенням сили ковзання молекул близьких до періоду сумірності між алкільним ланцюгом (2.51Å) та міжатомною відстанню у напрямку <110> поверхні золота (111) (2.88Å).

Встановлено, що моношари однокомпонентних  $C_{24}H_{50}$  та  $C_{48}H_{98}$  утворюють ламелеподібне пакування з перпендикулярною орієнтацією молекул відносно ламелі (смектична фаза), тоді як бінарна суміш  $C_{24}H_{50}+C_{48}H_{98}$  утворює нематичну фазу (орієнтаційний порядок) з орієнтацією молекул лише вздовж їх головних осей.

За допомогою МЛТ-вимірювань виявлено істотне зниження коефіцієнта тертя  $\mu_{ko}$  для бінарної суміші  $C_{24}H_{50}+C_{48}H_{98}$  ( $\mu_{ko} = 0.39$ ) у порівнянні з однокомпонентими моношарами  $C_{24}H_{50}$  ( $\mu_{ko} = 0.48$ ) та  $C_{48}H_{98}$  ( $\mu_{ko} = 0.81$ ). Зниження тертя пояснюється підвищеною рухливістю молекул п-алкану вздовж адсорбційних борозенок, що зумовлено несумірністю між алкільним ланцюгом та поверхнею графіту. Отримані результати пояснюються в рамах одновимірної моделі, розробленої для системи n-алкан/золото (111) і адаптованої для системи n-алкан/графіт.

Встановлено оптимальні умови формування нанопризм золота на атомно-гладких поверхнях слюди,  $MoS_2$  та графіту в умовах поліольного синтезу. Показано, що у суміші гліцерину, етиленгліколю, етанолу (7:7:6), полвінілпіролідону та  $HAuCl_4$  ([ПВП] / [ $HAuCl_4$ ] = 45) кількість нанопризм збільшується на підкладках за 48 годин в наступній послідовності: графіт, слюда,  $MoS_2$ .

Встановлено, що присутність в середовищі росту підкаладки дисульфіду молібдену спричинює ріст острівцевих плівок. Такі плівки скаладаються з окремих майже сферичних наночастинок золота. Водночас наночастинки орієнтуються вздовж трьох кристолографічних напрямків підкладки  $MoS_2 < 110>$ , <210>та <310>, формуючи правильний трикутник на поверхні.

Реалізовано метод вирощування наноструктур золота із чистою (не забрудненою стабілізатором) поверхнею на атомно-гладких підкладках.

Запропоновано і реалізовано метод вимірювання тертя (адгезії) на підкладках, що обертаються. Такий метод дозволяє оперативно оцінювати тертя спокою наночастинок золота на підкладках.

За допомогою магнітного левітаційного трибометра та атомно-силового мікроскопа, а також дослідження тертя методом обертання нанопризми, нанесеної на поверхню диску (слюди), оцінено сили адгезії трибологічних пар золото/ПВП/слюда. За таких умов полімер-стабілізатор, що адсорбується на поверхні призми, збільшує адгезійну взаємодію з підкладкою.

**Ключові слова**: наноструктуровані об'єкти, магнітний левітаційний трибометр, коефіцієнт тертя, сканувальна тунельна мікроскопія, атомно-гладкі поверхні, моношарові плівки, нанопризми золота.

#### ABSTRACT

Vasko A.A. Tribological properties of nanostructured objects on atomically flat surfaces. – Qualifying scientific work on the rights of manuscript. Thesis for the degree of a candidate of physical and mathematical sciences (doctor of philosophy) in specialty 01.04.04 – physical electronics. – Institute of Physics, National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, 2019.

Physical properties of interfaces (electronic, tribological, wetting, etc.) preferentially depend on the smoothness / roughness and the ordering state of adsorbed films on surfaces. The thesis is devoted to the solving of an important and actual scientific problem – study of electrophysical and tribological properties of interfaces created by metallic surfaces (including atomically smooth), separated by thin (in particular, monolayer) lubrifiant films.

Up to date the overwhelming majority of tribological studies were carried out with imperfect surfaces, with using the films with uncertain component composition, structure and thickness. For the first time in this thesis the tribological pairs were investigated with determined geometry of contact surfaces in atomic scale. Thus, the tribological pair consists of the atomically flat surface of graphite or gold, and spherical metallic particles or nanoparticles in the form of nanoprisms with atomically flat facets. The use of such nanoparticles has allowed to create conditions under which friction occurs between two atomically flat surfaces.

Significant shortcomings of previous tribological studies were: (i) the destructive regimes of measurements, (ii) the absence of nanoscale stability of the lubricant film during the measurements, (iii) the uncertainty of the surface morphology, (iiii) the uncertainty of the structure and component composition of the lubricant films. It made impossible to distinguish the interaction of interfaces in the general friction process.

For the first time, the control of monolayer stability was carried out directly in the process of tribological measurements. Here, the simultaneous measurements of the current-voltage spectra of the interfaces were proposed and performed. Additionally, the nanoscale control of the film structure before and after tribological measurements was carried out using the methods of probe microscopy. The proposed approach allows to minimize the impact of roughness and rheological component (viscosity of a lubricant) in the process of friction, and focuses on the study of interface interaction, that is, lubricant-solid body interaction.

The purpose of thesis is to establish the influence of structure and component composition of monolayer lubricant films on their tribological properties in friction interfaces.

For the first time a new non-destructive method of measuring friction coefficients based on a magnetic levitation pendulum has been proposed, constructed and tested.

The device was calibrated. The moment of inertia  $I_0 = 1.2 \cdot 10^{-6} \text{ kg} \cdot \text{m}^2$  and the parameter of device  $K_0$ , which depends on its magnetic field, are experimentally established. The results obtained in the dry friction mode for classical pairs (steel / Cu, steel / Al) are in agreement with the results known in the literature.

The influence of roughness on the coefficient of friction  $\mu_{ko}$  was investigated for tribological pairs ball / atomically flat (burned) gold and ball / granular (unburned) gold surfaces.

The dependence  $\mu_{ko}(\tau)$  was obtained and analyzed for the these surfaces. For atomically flat surface  $\mu_{ko}$  equals 0.34. The two plateau-like parts of the  $\mu_{ko}(\tau)$  have been found for an unburned gold surface. The first part corresponds to the destructive regime of measurements ( $\mu_{ko} = 0.7$ ), the second one presents non-destructive regime ( $\mu_{ko} = 0.37$ ). Such jump ( $\sim 0.7 \longrightarrow \sim 0.37$ ) of  $\mu_{ko}$  at the beginning emerges due to the change of the grained surface onto the atomically flat under the influence of the probe. Contacting with ball individual grains can melt at the beginning of measurements. As a result, the surface became atomically flat in the contact area ("mechanical melting").

Using optical microscope and AFM, the contact radius  $r_0$  has been obtained for the steel ball and atomically flat surface of gold. The value  $r_0$  was equal to  $r_0 = (1.0 \pm 0.05) \cdot 10^{-5}$ m.

The correlation between the structure of n-alkane  $(C_nH_{2n+2})$  monolayers, adsorbed on atomically flat surfaces (gold, graphite), and their tribological properties has been investigated. To set up non-destructive regimes the simultaneous current-voltage spectra measurements were proposed and performed. Additionally, the structure of monolayers was controlled before and after the tribological measurements by the scanning tunneling microscopy method with molecular resolution.

The non-monotonous dependence was obtained for the coefficient of friction  $\mu_{ko}(L)$ on the length L of the n-alkane (n = 14, 16, 48, 50, 60) molecule that adsorbed on gold(111). For alkanes with a "magic length"(n times 16)  $\mu_{ko}$  abnormally decreases. The difference is due to the decrease in the sliding force of molecules close to the period of incompatibility between the alkyl chain (2.51 Å) and the interatomic distance in the direction <110> of the surface of gold (111) (2.88 Å).

It has been found that monolayers of  $C_{24}H_{50}$  and  $C_{48}H_{98}$  formed lamella-like packing structure with perpendicular orientation of molecules with respect to the lamella direction, while binary mixture  $C_{24}H_{50}+C_{48}H_{98}$  was forming nematic phase with only orientational order.

Using MLT-measurements it has been revealed the substantial lowering of friction coefficient  $\mu_{ko}$  for binary mixture  $C_{24}H_{50}+C_{48}H_{98}$  ( $\mu_{ko} = 0.39$ ) in comparison with the one-component  $C_{24}H_{50}$  ( $\mu_{ko} = 0.48$ ) and  $C_{48}H_{98}$  ( $\mu_{ko} = 0.81$ ) monolayers. The lowering of friction was explained in terms of incommensurability between alkyl chain (2.51Å) and graphite surface (2.46Å).

The optimal conditions of formation of gold nanostructures on the atomically flat surfaces of mica,  $MoS_2$ , graphite were established. It was shown that in the mixture of glycerol, ethylene glycol, ethanol (7: 7: 6), polivinilpirolidone,  $HAuCl_4$  ([PVP] /  $[HAuCl_4] = 45$ ) the quantity of nanoprisms increases on the substrates during 48 hours at temperature  $80^0C$  in the next sequence mica,  $MoS_2$ , graphite.

It has been established that the presence of  $MoS_2$  in the growth medium caused the growth of islet films on it's surface. Such films consist of nearly spherical nanoparticles of gold. The nanoparticles were arranged along the three crystallographic directions of the substrate  $MoS_2 <110>$ , <210> and <310>, forming a regular triangle on the  $MoS_2$  surface.

The method of growing of gold nanostructures with a clean (free of stabilizer) surface was implemented on atomically flat substrates.

The method of measuring friction (adhesion) on rotated substrates was proposed and implemented. It allowed to estimate operatively the static friction of gold nanoparticles on the investigated substrates. The boundary values of the friction coefficients for tribological pairs gold / PVP / mica were estimated using magnetic levitation tribometer and AFM methods as well as the method of rotated substrates. It was established that the polymer-stabilizer, that adsorbed on the prism surface, increased the adhesion with the substrate.

**Keywords**: nanostructured objects, magnetic levitation tribometer, friction coefficient, scanning tunneling microscopy, atomically flat surfaces, monolayer films, gold nanoprims.

## СПИСОК НАУКОВИХ ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

- А.А. Vasko, O.M. Braun, O.A. Marchenko, A.G. Naumovets, Magnetic Levitation Tribometer: A Point-Contact Friction. Tribol. Lett., 66:74 (2018).
  (Здобувачем виготовлено та апробовано магнітний левітаційний трибометр – прилад для неруйнівного вимірювання тертя в моноконтакті. Створено програмне забезпечення для керування приладом та обробки і візуалізації експериментальних даних. Проведено калібрування приладу, розроблено методику вимірювання коефіцієнтів тертя.)
- A.A. Vasko, T.I. Borodinova, O.A. Marchenko, S.V. Snegir, Seeds mediated synthesis of giant gold particles on the glass surface, Appl. Nanosci. (2018).
  (Здобувачем разом зі співаторами отримано наночастинки золота на поверхні скла, обговорювались отримані результати, формулювались висновки.)
- T.I. Borodinova, V.I. Styopkin, A.A. Vasko, V.Ye. Kutsenko, O.A., Marchenko, Synthesis and Growth of Au Nanostructures on MoS<sub>2</sub> Interface, J. of Nano- and Electron. Phys., 10(3), 03017(6pp) (2018).
  (Здобувачем синтезовано наноструктури золота на поверхнях дисульфіду молібдену, отримано їх СЕМ-зображення.)
- T.I. Borodinova, V.I Styopkin, A.A. Vasko, V.Ye. Kutsenko, O.A. Marchenko, Growth of gold nanoprisms on atomically flat mica surface. Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii 16(2), 413-424 (2018).

(Здобувачем синтезовано наноструктури золота на поверхні слюди та отримано їх СЕМ-зображення, проаналізовано отримані результати.)

5. **А.А. Васько**, В.Є. Куценко, А.А. Марченко, О.М. Браун, А.Г. Наумовець, Дослідження трибологічних властивостей наноструктурних об'єктів на атомно-гладких поверхнях, Доповіді НАНУ, 11, 40-47 (2018).

(Здобувачем розроблено та реалізовано методику вимірювання коефіцієнтів тертя моношарових плівок n-алканів, адсорбованих на поверхнях графіту та золота (111). Виміряні та розраховані коефіцієнти тертя для моношарів n-алканів ( $C_{24}H_{50}$ ,  $C_{48}H_{98}$ ), адсорбованих на атомно-гладкій поверхні графіту. Розраховані амплітуди сил тертя в рамках одновимірної моделі, що описує адсорбцію n-алканових ланцюгів на поверхні графіту.)

- A.A. Vasko, V.Ye. Kutsenko, A.A. Marchenko and O.M. Braun, Lowering of friction in monolayers of mixed alkanes, Tribol. Lett., 67:49 (2019).
  (Здобувачем проведено вимірювання коефіцієнтів тертя та їх розрахунок для моношарів бінарної суміші п-алканів C<sub>24</sub>H<sub>50</sub>+C<sub>48</sub>H<sub>98</sub>, адсорбованої на атомно-гладкій поверхні графіту.)
- 7. А. Le Bot, J. Scheibert, A.A. Vasko, O.M. Braun, Relaxation Tribometry: A Generic Method to Identify the Nature of Contact Forces, Tribol. Lett., 67:53 (2019). (Здобувачем проведено вимірювання коефіцієнтів тертя твердих пар матеріалів та проаналізовано залежність частоти коливань МЛТ-маятника від його амплітуди.)

#### Матеріали та тези конференцій

 A.A. Vasko, V.I. Styopkin, V.V. Cherepanov, O.A. Marchenko, T.I. Borodinova, Synthesis and surface characterization of gold nanoprisms // Ukrainian-German Symposium on Physics and Chemistry of Nanosructures and on Nanobiotechnology. - September 21-25, 2015. Kyiv, Ukraine. – P. 39.

- T.I. Borodinova, V.I. Styopkin, Ya.Y. Lopatina, Kutsenko V.E., A.A Vasko, Formation of gold nanoprisms on mica surface // Ukrainian conference with international participation "Chemistry, Physics and Technology of surface". – May 17-18, 2016. Kiev, Ukraine. – P. 89.
- T.I. Borodinova, V.I. Styopkin, A.A. Vasko, Kutsenko V.Ye., A.A Marchenko, Formation and growth of gold nanostructures on atomically smooth surfaces of *MoS*<sub>2</sub>, graphite, mica in the non-aqueous medium // IV International Conference "Nanotechnologies October 24 -27, 2016, Tbilisi, Georgia. – 2016. – P. 36.
- T.I. Borodinova, V.I. Styopkin, A.A. Vasko, O.A. Marchenko, S.V. Snegir, Seed mediated synthesis of giant gold particles on a solid surface // V International conference "Nanotechnologies and nanomaterials" (NANO-2017). – August 23-26, 2017. – Chernivtsi, Ukraine. – P. 764.
- Ya.Yu. Lopatina, V.Ye. Kutsenko, A.I. Senenko, A.A. Vasko, A.A. Marchenko, Self-assembly of long chain n-alkanes (n≥50) on atomically flat surfaces// V International conference "Nanotechnologies and nanomaterials"(NANO-2017). – August 23-26, 2017. – Chernivtsi, Ukraine. – P. 21.
- T.I. Borodinova, V.I. Styopkin, A.A. Vasko, V.V. Cherepanov, A.A. Marchenko, Formation of gold nanostructures on *MoS*<sub>2</sub> surface modified by polyvinylpyrrolidone // VI International conference "Nanotechnology and nanomaterials" (NANO-2018). August 27-31, 2018. – Kyiv, Ukraine. – P. 474.
- V.Ye. Kutsenko, A.A. Vasko, O.A. Marchenko, A.I. Senenko, Lowering of friction in monolayers of C<sub>24</sub>H<sub>50</sub>/C<sub>48</sub>H<sub>98</sub> mixture // VI International conference "Nanotechnology and nanomaterials" (NANO-2018). August 27-31, 2018. Kyiv, Ukraine. P. 618.

## Зміст

Список умовних позначень			16	
Вступ				
Розділ 1. Трибологічні аспекти у фізиці поверхні			25	
1.1	Основ	вні методи дослідження тертя	27	
	1.1.1	Дослідження тертя за допомогою похилої площини	27	
	1.1.2	Сухе тертя. Емпіричні закони макротрибології	28	
	1.1.3	Контактна взаємодія Герца	29	
	1.1.4	Контактна взаємодія Боудена і Табора	30	
	1.1.5	Контактна взаємодія Джонсона-Кендала-Робертса		
		(JKR-теорія)	32	
	1.1.6	Дослідження тертя методом кулька-диск	32	
	1.1.7	Режими прилипання-ковзання	33	
	1.1.8	Від макро- до нано-: зондові методи дослідження		
		інтерфейсів тертя	35	
	1.1.9	Мастило в інтерфейсі тертя	36	
1.2	Наноструктурні об'єкти для трибологічних			
	дослід	цжень	39	
	1.2.1	Методи отримання наночастинок	40	
Вис	новки 🕽	до розділу 1	42	
Розділ	<b>2. Ma</b>	атеріали та методи дослідження	43	
2.1	Вихід	ні матеріали	44	

	2.1.1	Матеріали для отримання самоупорядкованих плівок n-алканів		
		на атомно-гладких інтерфейсах	44	
	2.1.2	Матеріали для отримання наноструктур золота	44	
2.2	Метод	ди одержання наноструктур золота на твердих підкладках	48	
2.3	Нанес	сення мастильних плівок	49	
2.4	Метод	ди досліджень	49	
	2.4.1	Метод вимірювання кута змочування	49	
	2.4.2	Сканувальна електронна мікроскопія	50	
	2.4.3	Сканувальна тунельна мікроскопія	51	
	2.4.4	Атомно-силова мікроскопія	54	
	2.4.5	Оптична мікроскопія	55	
	2.4.6	IЧ-спектроскопія	55	
	2.4.7	Метод дослідження тертя наночастинок золота на підклад-		
		ках, що обертаються	56	
2.5	Обчи	слення похибки вимірюваної величини	57	
Вис	новки ,	до розділу 2	57	
Розділ	1 3. До	ослідження тертя за допомогою магнітного левітаційного	)	
три	бомет	pa	58	
3.1	Розро	бка магнітного левітаційного трибометра	60	
	3.1.1	Принцип дії магнітного левітаційного трибометра	60	
	3.1.2	Магнітний датчик AS5045	62	
	3.1.3	Система зворотного зв'язку: датчик навантаження	66	
	3.1.4	Біполярний кроковий двигун NEMA17	67	
	3.1.5	Протокол проведення експерименту	68	
3.2	Дослі	Дослідження тертя трибологічних пар тверде тіло/тверде тіло		
	3.2.1	Коливні системи в реальних умовах. Недоліки вимірювання		
		коефіцієнтів тертя	69	
	3.2.2	Калібрування МЛТ за допомогою трибологічної пари сталева		
		кулька/скло	71	
	3.2.3	Місце контакту	73	

	3.2.4	Коефіцієнт кінетичного тертя $\mu_{k0}$	74	
	3.2.5	Тертя трибологічних пар сталева кулька/поверхня	75	
	3.2.6	Тертя пари сталева кулька / золото	77	
Bı	исновки ;	до розділу З	79	
Розд	іл 4. До	ослідження тертя моношарових плівок n-алканів, адсор	-	
бо	ваних в	на поверхні золота (111) та графіту	81	
4.1	1 Самоу	упорядкування молекул n-алканів на		
	атомн	ю-гладкій поверхні золота (111)	82	
4.2	2 Резул	ьтати вимірювань коефіцієнтів тертя		
	систе	ми CK/n-алкан/Au(111)	84	
4.3	3 Струн	ктура моношарових плівок n-алканів на поверхні графіту	86	
4.4	4 Дослі	Дослідження тертя інтерфейсу n-алкан/графіт		
4.5	5 Трибо	ологічні властивості: взаємодія молекула-підкладка	90	
4.6	б Рухли	ивість молекул в моношарі	94	
4.7	7 CTM-	контраст молекул n-алканів	96	
4.8	8 Hepyi	інівні режими досліджень	99	
Bı	исновки ,	до розділу 4	100	
Розд	іл 5. ос.	лідження трибологічних властивостей наноструктур зо	-	
лс	ота на а	томно-гладких поверхнях пошаруватих кристалів	101	
5.1	1 Форм	ування наноструктур золота на поверхні слюди	102	
5.2	2 Одерх	кання наноструктур золота на поверхні $MoS_2$ та графіту	107	
5.3	3 Кільк	існий аналіз росту нанопризм на досліджуваних підкладках .	112	
5.4	4 Форм	ування наноструктур золота з чистою поверхнею	113	
5.5	5 Трибо	ологічні дослідження наноструктур		
	золот	a	117	
	5.5.1	Дослідження тертя за допомогою МЛТ	118	
	5.5.2	Оцінка сил адгезії методом обертання частинки	119	
	5.5.3	Оцінка сил адгезії за допомогою атомно-силового мікроскопа	121	
Bı	исновки П	ло розлілу 5	122	

Висновки	123
Додаток А	125
Додаток Б	128
Додаток В	130
Додаток Г	132

## Список умовних позначень

СТМ – сканувальний тунельний мікроскоп;

АСМ – атомно-силовий мікроскоп;

СМП – самоупорядковані моношарові плівки;

ОП – органічна плівка;

НЧ – наночастинки;

НПР – нанопризми;

СК – сталева кулька;

ЗК – золота кулька;

 $C_{14}H_{30}$  – тетрадекан. В роботі молекули гомологічного ряду n-алканів  $C_nH_{2n+2}$  позначаються також як Cn. Для тетрадекану – C14.

## Вступ

Актуальність роботи. Вивчення процесів на границі поділу середовищ є однією з важливих задач фізики поверхні, зокрема фізичної електроніки. Фізичні властивості таких інтерфейсів (електронні, трибологічні, змочувальні тощо) в значній мірі залежать від гладкості/шорсткості поверхонь, а також ступеня впорядкованості адсорбованих на них плівок. Дисертаційна робота спрямована на вирішення важливої та актуальної наукової проблеми — дослідження електрофізичних та трибологічних властивостей інтерфейсів, створених металічними поверхнями (атомно-гладкими), розділеними надтонкими органічними плівками (в граничному випадку моношаровими).

Досі трибологічні дослідження здебільшого проводилась на недосконалих поверхнях з використанням мастильних плівок з невизначеним компонентним складом, структурою і товщиною. В дисертації вперше досліджувались трибологічні пари з визначеною в атомному масштабі геометрією контактуючих поверхонь. Однією складовою трибологічної пари були атомно-гладкі поверхні графіту або золота, іншою — сферичні металічні частинки або наночастинки у вигляді правильних нанопризм з атомно-гладкими гранями. Використанням таких наночастинок створювались умови, за яких тертя відбувається між двома атомно-гладкими поверхнями.

Суттєвими недоліками попередніх трибологічних досліджень були: (i) руйнівні режими вимірювань, (ii) відсутність наномасштабного контролю стабільності плівки в процесі вимірювань, (iii) невизначеність морфології поверхонь, (iiii) невизначеність структури і компонентного складу змащувальних плівок. Перелічені фактори унеможливлювали виокремлення інтерфейсної взаємодії в загальній картині тертя.

Відмінна особливість представленої роботи полягає в тому, що такі вимірювання вперше проводились на атомно-гладких поверхнях, вкритих високовпорядкованими моношаровими плівками з визначеним компонентним складом. В процесі трибологічних вимірювань здійснювався контроль стабільності моношару. Вперше запропоновано і реалізовано одночасне вимірювання вольт-амперних характеристик (BAX) інтерфейсів. За характером поведінки BAX вперше стало можливим отримати інформацію щодо цілісності моношару в процесі тертя. За такої умови наномасштабний контроль структури плівок до та після вимірювань здійснювався за допомогою сучасних методів зондової мікроскопії — сканувальної тунельної (CTM) і атомно-силової (ACM) мікроскопії.

Запропонований підхід дозволив мінімізувати вплив шорсткості поверхонь і реологічної складової (в'язкості мастила) на загальний процес тертя. З'явилась можливість зосередитись на вивченні впливу інтерфейсної взаємодії, тобто взаємодії мастило-тверде тіло.

Метою дисертаційної роботи є встановлення впливу структури і компонентного складу змащувальних моношарових плівок на їх трибологічні властивості в інтерфейсі тертя.

Для досягнення поставленої мети були виконані наступні завдання:

- розробити неруйнівний метод дослідження трибологічних властивостей наноструктурованих об'єктів на атомно-гладких поверхнях;
- розробити систему вимірювання вольт-амперних характеристик (ВАХ) в трибологічному контакті для контролю неруйнівних режимів;
- розробити механічну та електронну частини приладу: левітуючий маятник, систему наближення елементів трибологічних пар, ситему контролю навантаження (притиску зразка), програмне забезпечення для керування вузлами приладу, систему накопичення, обробки та візуалізації експериментальних даних;
- розробити технологію отримання атомно-гладких підкладок;

- розробити технологію нанесення моношарових плівок;
- адаптувати сканувальний тунельний мікроскоп (СТМ) для досліджень поверхонь складових трибологічних пар;
- розробити протокол проведення вимірювань;
- апробувати і відкалібрувати розроблений трибометр на тестових зразках;
- встановити структуру пакування моношарових плівок на атомно-гладких поверхнях золота та графіту;
- розробити технологію отримання наночастинок золота з визначеною геометрію на атомно-гладких поверхнях слюди, дисульфіду молібдену та графіту;
- розробити метод одержання наноструктур золота з незабрудненою стабілізатором поверхнею;
- на основі отриманих результатів встановити вплив структури і компонентного складу змащувальних плівок на трибологічні властивості інтерфейсів тертя.

**Об'єкти досліджень** – атомно-гладкі поверхні золота (111), графіту, слюди, дисульфіду молібдену; моношарові одно- і двокомпонентні змащувальні плівки палканів ( $CnH_{2n+2}$ , n=14, 16, 24, 48, 50, 60), тестові поверхні (алюміній, мідь, скло), сферичні сталеві кульки; наночастинки золота з атомно-гладкими поверхнями.

**Предмет досліджень** – трибологічні властивості наноструктурованих об'єктів; само-упорядкування моношарових аліфатичних сполук (n-алканів  $CnH_{2n+2}$ , n=14, 16, 24, 48, 50, 60) на атомно-гладких поверхнях золота (111) та графіту; формування нанопризм золота на поверхнях слюди, дисульфіду молібдену ( $MoS_2$ ), графіту; кореляція між структурами нанооб'єктів і їх трибологічними властивостями.

Методи дослідження: магнітний левітаційний трибометр, сканувальна електронна мікроскопія, оптична мікроскопія, сканувальна тунельна мікроскопія, адаптована до рідинного середовища, атомно-силова мікроскопія, ІЧ-спектроскопія, метод вимірювання кута змочування, метод дослідження тертя наноструктур золота на підкладках, що обертаються.

#### Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами

Дисертація виконана у відділі фізичної електроніки Інституту фізики НАН України у відповідності з робочими планами в рамках таких тем НАН України та міжнародного співробітництва:

- "З'ясування фізико-хімічних механізмів трибологічних процесів та створення засобів керування цими процесами для подовження ресурсу машин та устаткування" ("Ресурс"), грант № РЗ.З.1 (2013-2017, № держреєстрації 0113U 005222, розпорядження Президії НАН України від 14.03.13 № 168).
- "Взаємозв'язок просторових масштабів в інтерфейсі тертя: початок ковзання". Спільний проект НАНУ-CNRS (Франція) 2016-2018 грант № 151539.
- "Розробка системи вимірювання трибологічних характеристик надтонких плівок". № держреєстрації 0117U005074, 2017-2019рр.
- "Розроблення і дослідження двовимірних наноструктур із керованими властивостями на основі надтонких органічних плівок". № держреєстрації 0115U003677, 2015-2019рр.

#### Наукова новизна роботи полягає в тому, що в ній вперше:

- Запропоновано і реалізовано принципово новий неруйнівний метод вимірювання коефіцієнтів тертя моношарових органічних плівок на атомно-гладких поверхнях.
- Розроблено та апробовано трибометр на основі магнітного левітуючого маятника (МЛТ).
- Запропоновано і реалізовано одночасне вимірювання вольт-амперних характеристик інтерфейсів з метою контролю стабільності моношару в процесі трибологічних вимірювань.

- Виявлено немонотонну залежність кінетичного коефіцієнта тертя μ<sub>ko</sub> від довжини молекули n-алкану (C<sub>n</sub>H<sub>2n+2</sub>) для інтерфейсів n-алкан/золото (111) та n-алкан/графіт. Результати пояснено в рамах одновимірної моделі, яка базується на несумірності періодів алкільного ланцюга та поверхонь золота і графіту.
- Виявлено істотне зниження тертя бінарної суміші  $C_{24}H_{50} + C_{48}H_{98}$  ( $\mu_{C24+C48} = 0.39$ ) на поверхні графіту у порівнянні з однокомпонентними моношаровими плівками  $C_{24}H_{50}$  ( $\mu_{C24} = 0.48$ ) та  $C_{48}H_{98}$  ( $\mu_{C48} = 0.81$ ).
- Запроповано використання наночастинок золота як модельних об'єктів для трибологічних досліджень. Реалізовано метод формування таких наночастинок на атомно-гладких поверхнях.

Практичне значення отриманих результатів З практичної точки зору отримані результати мають важливе значення для: розробки неруйнівних методів дослідження тертя; розробки технологій отримання нанорозмірних об'єктів на атомно-гладких поверхнях. Результати дослідження тертя моношарових плівок та наноструктурних об'єктів на атомно-гладких поверхнях можуть бути використані для створення покриттів із заданими трибологічними властивостями. З фундаментальної точки зору отримані результати є важливими для досліджень нерівноважної динаміки мастильних матеріалів між ковзаючими поверхнями та фазових переходів в інтерфейсі тертя; для розвитку уявлень про механізми тертя в мікроі наномасштабах, створення підгрунтя для досліджень поляризаційних втрат в процесі тертя.

#### Особистий внесок автора

Експериментальні результати представлені в дисертаційній роботі, отримано автором. Постановку задач, інтерпретацію отриманих результатів і формулювання висновків здійснено спільно з науковим керівником та співавторами публікацій [1-7].

Здобувачем запропоновано нову концепцію дослідження тертя надтонких (в граничному випадку моношарових) змащувальних плівок [1,5]. Виготовлено та

апробовано магнітний левітаційний трибометр — прилад для неруйнівного вимірювання тертя в моноконтакті [1]. Створено програмне забезпечення для керування приладом та обробки і візуалізації експериментальних даних. Відкалібровано прилад, розроблено методику вимірювання коефіцієнтів тертя та проведено тестові вимірювання.

Для створення приладу автором власноруч зібрано устаткування для 3-вимірного друку (3D-принтер) та освоєно технологію друку. Після чого розроблено моделі деталей магнітного левітаційного трибометра та реалізовано їх виготовлення.

У роботі [2] здобувачем разом зі співаторами отримано наночастинки золота на поверхні скла, обговорювались отримані результати, формулювались висновки.

У роботах [3-4] здобувачем синтезовано наноструктури золота на поверхнях дисульфіду молібдену, слюди, графіту та отримано їх СЕМ-зображення, проаналізовано отримані результати.

У роботі [5] здобувачем розроблено та реалізовано методику вимірювання коефіцієнтів тертя моношарових плівок n-алканів, адсорбованих на поверхнях графіту та золота (111). Виміряні та розраховані коефіцієнти тертя для моношарів n-алканів ( $C_{24}H_{50}$ ,  $C_{48}H_{98}$ ), адсорбованих на атомно-гладкій поверхні графіту. Розраховані амплітуди сил тертя в рамках одновимірної моделі, що описує адсорбцію n-алканових ланцюгів на поверхні графіту.

У роботі [6] здобувачем проведено вимірювання коефіцієнтів тертя та їх розрахунок для моношарів бінарної суміші n-алканів  $C_{24}H_{50}+C_{48}H_{98}$ , адсорбованої на атомно-гладкій поверхні графіту.

У роботі [7] здобувачем проведено вимірювання коефіцієнтів тертя твердих пар матеріалів та проаналізовано залежність частоти коливань МЛТ-маятника від його амплітуди.

#### Апробація результатів дисертації

За матеріалами дисертації опубліковано 14 наукових праць, із них 7 статей у фахових виданнях та 7 матеріалів конференцій.

#### Публікації

- A.A. Vasko, O.M. Braun, O.A. Marchenko, A.G. Naumovets, Magnetic Levitation Tribometer: A Point-Contact Friction. Tribol. Lett., 66:74 (2018).
- 2. A.A. Vasko, T.I. Borodinova, O.A. Marchenko, S.V. Snegir, Seeds mediated synthesis of giant gold particles on the glass surface, Appl. Nanosci. (2018).
- T.I. Borodinova, V.I. Styopkin, A.A. Vasko, V.Ye. Kutsenko, O.A., Marchenko, Synthesis and Growth of Au Nanostructures on MoS<sub>2</sub> Interface, J. of Nano- and Electron. Phys., 10(3), 03017(6pp) (2018).
- T.I. Borodinova, V.I Styopkin, A.A. Vasko, V.Ye. Kutsenko, O.A. Marchenko, Growth of gold nanoprisms on atomically flat mica surface. Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii 16(2), 413-424 (2018).
- 5. **А.А. Васько**, В.Є. Куценко, А.А. Марченко, О.М. Браун, А.Г. Наумовець, Дослідження трибологічних властивостей наноструктурних об'єктів на атомно-гладких поверхнях, Доповіді НАНУ, 11, 40-47 (2018).
- A.A. Vasko, V.Ye. Kutsenko, A.A. Marchenko and O.M. Braun, Lowering of friction in monolayers of mixed alkanes, Tribol. Lett., 67:49 (2019).
- A. Le Bot, J. Scheibert, A.A. Vasko, O.M. Braun, Relaxation Tribometry: A Generic Method to Identify the Nature of Contact Forces, Tribol. Lett., 67:53 (2019).

#### Матеріали та тези конференцій

 A.A. Vasko, V.I. Styopkin, V.V. Cherepanov, O.A. Marchenko, T.I. Borodinova, Synthesis and surface characterization of gold nanoprisms // Ukrainian-German Symposium on Physics and Chemistry of Nanosructures and on Nanobiotechnology. - September 21-25, 2015. Kyiv, Ukraine. – P. 39.

- T.I. Borodinova, V.I. Styopkin, Ya.Y. Lopatina, Kutsenko V.E., A.A Vasko, Formation of gold nanoprisms on mica surface // Ukrainian conference with international participation "Chemistry, Physics and Technology of surface". – May 17-18, 2016. Kiev, Ukraine. – P. 89.
- T.I. Borodinova, V.I. Styopkin, A.A. Vasko, Kutsenko V.Ye., A.A Marchenko, Formation and growth of gold nanostructures on atomically smooth surfaces of *MoS*<sub>2</sub>, graphite, mica in the non-aqueous medium // IV International Conference "Nanotechnologies October 24 -27, 2016, Tbilisi, Georgia. – 2016. – P. 36.
- T.I. Borodinova, V.I. Styopkin, A.A. Vasko, O.A. Marchenko, S.V. Snegir, Seed mediated synthesis of giant gold particles on a solid surface // V International conference "Nanotechnologies and nanomaterials" (NANO-2017). – August 23-26, 2017. – Chernivtsi, Ukraine. – P. 764.
- Ya.Yu. Lopatina, V.Ye. Kutsenko, A.I. Senenko, A.A. Vasko, A.A. Marchenko, Self-assembly of long chain n-alkanes (n≥50) on atomically flat surfaces// V International conference "Nanotechnologies and nanomaterials" (NANO-2017). – August 23-26, 2017. – Chernivtsi, Ukraine. – P. 21.
- T.I. Borodinova, V.I. Styopkin, A.A. Vasko, V.V. Cherepanov, A.A. Marchenko, Formation of gold nanostructures on *MoS*<sub>2</sub> surface modified by polyvinylpyrrolidone // VI International conference "Nanotechnology and nanomaterials" (NANO-2018). August 27-31, 2018. – Kyiv, Ukraine. – P. 474.
- V.Ye. Kutsenko, A.A. Vasko, O.A. Marchenko, A.I. Senenko, Lowering of friction in monolayers of C<sub>24</sub>H<sub>50</sub>/C<sub>48</sub>H<sub>98</sub> mixture // VI International conference "Nanotechnology and nanomaterials" (NANO-2018). August 27-31, 2018. – Kyiv, Ukraine. – P. 618.

Структура та об'єм роботи. Дисертація складається з анотації, вступу, п'яти розділів, загальних висновків, переліку використаних джерел (182 найменування), та 4 додатків. Загальний об'єм роботи становить 148 сторінок, з них 124 сторінки основного тексту, що містить 10 таблиць та 52 рисунки.

# Розділ 1 Трибологічні аспекти у фізиці поверхні

"Ви гортаєте ці сторінки, бо тертя існує."

Перший розділ містить огляд літературних джерел за тематикою дослідження. У ньому висвітлено основні методи дослідження тертя, теоретичні підходи, їх недоліки та проблеми, що виникають при дослідженні інтерфейсної взаємодії. Методи дослідження тертя між контактуючими поверхнями вдосконалювались та змінювались упродовж багатьох століть. Єгиптяни застосовували механічні знаряддя, що є комбінацією блоків, важелів та валів, для спорудження пірамід. Простіші моделі механічних знарядь вони використовували як прототипи для дослідження міцності рухомих елементів та швидкості їх зношування.

Сьогодні досягнуто суттєвого прогресу в обробці контактуючих поверхонь та нанесенні на них речовин-протекторів, що кардинально вплинуло на довговічність експлуатації механізмів. Зразком неперервної роботи є годинник. Злагоджена та довговічна робота механізму годинника не можлива без досконалого розрахунку втрат, спричинених тертям та опором повітря. Так, механізм "спуск-хід"використовують для підтримання постійної середньої швидкості обертів анкерного колеса, яке компенсує втрати, спричинені тертям у шестернях, та підтримує коливний рух маятника.

Створення складних механізмів не можливе без глибокого розуміння процесів тертя. Експериментальні методи, на кшталт *брус/похила площина* або *кулькаduck* [1], стали вагомим рушієм для розвитку машинерії. Сьогодні розробка складних мультиконтактних механічних систем, що націлені на зменшення тертя, є перспективним напрямком у машинобудуванні, космічній галузі, медицині, геофізиці, енергозаощадженні тощо [2]. Сканувальна, фрикційна та атомно-силова мікроскопії є наразі основними експериментальними методами аналізу інтерфейсів тертя мультиконтактих систем на атомарному рівні [3–5]. Такий аналіз допомагає ідентифікувати появу дефектів та встановлювати неруйнівні режими дослідження тертя при визначених навантаженнях.

Однак при терті різних пар матеріалів в інтерфесі тертя завжди виникають уламки [6], спричинені деформацією більш еластичного матеріалу. Для запобігання цьому область контакту контролюється оптичними методами. На практиці контроль площі та форми контакту залишається неповністю вирішеною задачею [2]. Численні експерименти демонструють, що сила тертя не є постійною і повільно змінюється в залежності від попередньої взаємодії мікроконтактів (старіння контактів) [7–9].

Для запобігання швидкому зношуванню поверхонь область контакту покрива-

ють мастильними матеріалами. Водночас компонентний склад мастила відіграє ключову роль, як фактор додаткової протекції поверхонь. Суперпозиція взаємодій молекула-молекула та молекула-поверхня визначає довговічність експлуатації рухомих елементів механічної системи (інтерфейсу тертя).

Отже, існує ряд все ще невирішених експериментальних задач, що мають значний вплив на коректність трибологічних вимірювань, а саме усунення руйнівних режимів досліджень, контроль області контакту під час вимірювань, отримання бездефектних поверхонь, багатокомпонентність складу змащувального матеріалу.

## 1.1 Основні методи дослідження тертя

## 1.1.1 Дослідження тертя за допомогою похилої площини

Перші експериментальні дослідження тертя приписують Леонардо да Вінчі: дерев'яний брус ковзав по поверхні похилої дошки (рис. 1.1а). Використовуючи бруси з різною площею контакту, вчений визначав залежність сили тертя від площі опори. Було отримано імпіричну залежність коефіцієнта тертя, як відношення сили тертя до сили нормального тиску на поверхню:

$$\mu = \frac{F_f}{N} = tg(\theta). \tag{1.1.1}$$

В експериментальному арсеналі Леонардо були не тільки дерев'яний брус та похила площина (рис. 1.1), але й різноманітні конструкції з поєднанням роликів та наважок (рис. 1.1б).

Аналіз взаємодії між колесами і осями, різьбами і шківами в сконструйованих ним машинах дав змогу визначити, коли тертя є корисним, а коли знижує ефективність роботи. Такі експерименти заклали фундамент науки про тертя, трибології, а глибоке розуміння законів тертя дозволило створити велику кількість корисних механізмів. Однак перевідкрити і математично формалізувати закони тертя вдалось Гільяму Амонтону за 200 років по тому.



Рис. 1.1: Схематичне зображення стандартного методу дослідження тертя за допомогою похилої площини (а) та механізм для визначення ефективності тертя (швидкості зношування) (б).

### 1.1.2 Сухе тертя. Емпіричні закони макротрибології

Закони макротрибології, сформульовані ще в 1699р., встановлюють зв'язок між силою тертя та силою реакції опори. Отже, маємо:

- перший закон Амонтона свідчить, що сила тертя прямо пропорційна навантаженню, а коефіцієнт тертя (1.1.1) не перевищує μ < 1 і є незалежним від площі контакту та сили навантаження.
- коефіцієнт тертя μ не залежить від швидкості руху тіл, що перебувають в контакті.

Другий закон Амонтона відомий також як закон Кулона. Кулон досліджував залежність сили опору від швидкості руху бруса по похилій площині. Було встановлено, що при малих швидкостях сила притиску бруса до поверхні пропорційна швидкості руху даного бруса, а при великих швидкостях - пропорційна квадрату швидкості. Окрім того, було зроблено наступні висновки:

- сила тертя залежить від матеріалу та наявності дефектів на його поверхні;
- сила тертя спокою завжди більша, ніж сила тертя руху;

• збільшення часу контакту двох тіл призводить до збільшення тертя.

Узагальнення отриманих результатів дає змогу виокремити статичне та кінетичне тертя. Перше виникає між твердими тілами за відсутності руху, а друге – при відносному русі контактуючих тіл. Однак досліди Кулона продемонстрували, що статичним тертям можна також умовно називати тертя, при якому одне тіло дуже повільно рухається відносно іншого ( $\mu_s \approx const$ ). При такому русі коефіцієнт статичного тертя буде завжди більший кінетичного  $\mu_s > \mu_k$ . Особливістю кінетичного тертя є перетворення енергії руху в теплову енергію.

Інтуїтивно зрозуміло, що за умов сухого тертя важливу роль відіграють сили адгезії та деформації [10]. Для трибологічних пар з атомно-гладкими поверхнями одного і того ж матеріалу або/чи різних матеріалів сила адгезії є максимальною завдяки виникненню міцних міжатомних зв'язків, тоді як деформація є незначною. У разі неідеальних поверхонь складова деформації переважатиме. За таких умов інтерфейс тертя між двома твердими тілами можна розглядати як сукупність окремих контактів. При відносному русі двох тіл ці контакти водночас виникають та зникають, що ускладнює дослідження трибологічних параметрів в інтерфейсі тертя.

#### 1.1.3 Контактна взаємодія Герца

Визначення площі контакту між двома пружними тілами є центральною задачею механіки контактної взаємодії. Першим, хто продемонстрував розв'язок такої задачі, був Генріх Герц. У його праці [11], датованою 1882 р., показано, що взаємодія між тілами відбувається через невеликі ділянки (мікроконтакти). За цих обставин усереднене значення радіусу контакту *а* можна виразити як

$$a^3 = \frac{3FR}{4E^*},$$
 (1.1.2)

де R радіус кульки, константа  $E^*$  та прикладена сила F визначені наступним чином

$$F = \frac{4}{3}E^*R^{1/2}d^{3/2} \tag{1.1.3}$$

$$\frac{1}{E^*} = \frac{1 - \nu_1^2}{E_1} + \frac{1 - \nu_2^2}{E_2},\tag{1.1.4}$$

де  $E_1$ ,  $E_2$ ,  $\nu_1$ ,  $\nu_2$  є модулями пружності та коефіцієнтами Пуасона, d – заглиблення кульки. На рис.1.2 зображено контакт кульки з поверхнею.



Рис. 1.2: Контакт кульки з поверхнею.

#### 1.1.4 Контактна взаємодія Боудена і Табора

Усвідомлення того, що взаємодія двох різних тіл визначається їх пружністю (деформація одного тіла іншим), а контактуючі поверхні є шорсткими, суттєво поглибило розуміння механіки контактної взаємодії. Мікроскопічні виступи і западини взаємодіючих поверхонь утворюють мікроконтакти, для яких реальна площа контакту пропорційна нормальному навантаженню  $A_{contact} \sim F_{load}$ . При значних напруженнях такі контаткти будуть пластично деформуватись, що в результаті призведе до утворення міцного адгезійного зв'язку між ними.

Взявши до уваги ці припущення, Боуден і Табор розвинули теорію адгезійної взаємодії [12] та якісно пояснили закони Амонтона. При збільшенні нормального навантаження  $F_{load}$  місце контакту  $A_{contact}$  буде зростати аж доки сила  $F_{load}$  не буде скомпенсована протидіючою силою  $P_{load}^{real}$  самого контакту. Протидіючу силу можна представити як

$$P_{load}^{real} = F_{load} \frac{A_{real}}{A}, \qquad (1.1.5)$$

де А – видима площа контакту. Поступове збільшення нормального навантаження  $F_{load}$  ініціалізує перехід від еластичних режимів взаємодії поверхонь до пластичних. Умови еластичної взаємодії ( $P_{load}^{real} < P_{yield}$ ) передбачають, що кількість контактів зростає зі збільшенням навантаження, а площа кожного контакту залишається майже постійною. При значних навантаженнях за умов пластичних деформацій ( $P_{load}^{real} > P_{yield}$ ) площа одного контакту повинна лінійно збільшуватися зі збільшенням навантаження. Тоді коефіцієнт тертя  $\mu$  можна виразити як

$$\mu \sim F_{yield}^{shear} / F_{yield}^{plastic}.$$
 (1.1.6)

У такому випадку  $\mu$  не залежитиме від площі контакту ( $\mu \sim 1$ ).

Строге пояснення наведених міркувань можна знайти в [13]. Напруження в контакті  $\tau_s(p)$  можна розглядати як такі, що лінійно залежать від локального тиску p

$$\tau_s(p) = \tau_0 + \alpha p, \qquad (1.1.7)$$

де  $\tau_0$  є напруженнями за відсутності тиску в контакті. Інтегрування в межах місця реального контакту дає наступний вираз

$$F_{friction} = \tau_0 A_{real} + \alpha P_{load}, \qquad (1.1.8)$$

i

$$\mu = \alpha + \frac{\tau_0}{\langle p \rangle},\tag{1.1.9}$$

де  $\langle p \rangle = F_{load}/A_{real}$ . Зважаючи на отриманий результат, закони Амонтона застосовуються при  $\langle p \rangle \gg \tau_0$ . За умов пластичної взаємодії маємо  $\langle p \rangle = const$ ,  $\langle p \rangle = P_{yield}$ . Якщо взаємодію двох тіл розглядати як еластичну, то водночас при збільшенні навантаження  $P_{load}$  старі мікроконтакти руйнуються (або руйнуються частково і збільшується їх реальна площа) і виникають нові, що в кінцевому результаті також дає  $\langle p \rangle \approx const$  [14–16]. Нарешті, коли реальна площа контакту стає рівною видимій площі контакту, закон Амонтона більше не працює.

## 1.1.5 Контактна взаємодія Джонсона-Кендала-Робертса (JKR-теорія)

Дослідження впливу адгезії на тертя між двома тілами вперше розглянуто в JKR-теорії [17]. Джонсон, Кендал і Робертс розв'язали задачу аналогічну до задачі Герца в умовах адгезійного контакту. Водночас взято до уваги, що місце контакту залежить від накопиченої "еластичної"енергії системи  $U_E$ , механічної енергії  $U_M$ при визначеному нормальному навантаженні та поверхневої енергії  $U_S$ . Зважаючи на це, отримано вираз для радіусу a контакту двох сферичних тіл з відповідними радусами  $R_1$  та  $R_2$ :

$$a^{3} = \frac{R}{K} [P + 3\gamma \pi R + \sqrt{6\gamma \pi R P + (3\pi R)^{2}}], \qquad (1.1.10)$$

де  $\gamma$  є енергією адгезії на одиницю площі контакту, ефективний радіус R взаємодії

$$R = \frac{R_1 R_2}{R_1 + R_2},\tag{1.1.11}$$

$$K = \frac{4}{3} \left[ \frac{1 - \nu_1^2}{\pi E_1} + \frac{1 - \nu_2^2}{\pi E_2} \right].$$
(1.1.12)

Якщо  $\gamma = 0$ , то рівняння (1.1.10) перетворюється у рівняння (1.1.2), отримане Герцом. Для точного розрахунку радіуса контакту JKR-теорія потребує абсолютно гладких поверхонь. Ще одним з недоліків є вибір трибологічної пари. Тобто підібрані матеріали можуть бути такими, що справжнє місце контакту буде мати вигляд еліпса, а не кола.

#### 1.1.6 Дослідження тертя методом кулька-диск

Методи дослідження тертя не передбачають вивчення характеристик окремо взятого матеріалу, вони націлені на отримання інформації про систему взаємодіючих об'єктів. Наприклад, коефіцієнт тертя та зношування не є властивостями лише одного елементу, а є властивостями системи, в якій взаємодіє пара елементів. Універсальний експериментальний метод дослідження трибологічних властивостей за умов руйнівних або неруйнівних режимів є метод "кулька-диск". На рис.1.3 схематично зображено принцип дослідження зношування пари матеріалів кулька/диск.



Рис. 1.3: Метод дослідження тертя та зношування трибологічної пари "кулькадиск". Товщина диску та діаметр кульки позначено як D та d відповідно, r – відстань від осі обертання диску до центру кульки.

Важливими параметрами такої системи є частота обертів  $\omega$  диску та прикладене до кульки навантаження Fн [18, 19]. Наявність механічного приводу наближення/віддалення кульки до/від осі обертання диску зумовлює ще два додаткових параметри: горизонтальну та вертикальну складові обертання кульки [20]. За таких умов можна контролювати траєкторію ковзання кульки та швидкість зношування. У цьому разі тертя між кулькою та диском спричинює виникнення уламків, що стають змащувальним матеріалом [10, 21] або прилипають до контактуючих поверхонь у зв'язку з ефектом холодного зварювання (теорія Томлінсона про атомно-молекулярну взаємодію між металами, 1929р.). Об'єм уламків обох матеріалів в інтерфейсі тертя пропорційний реальній площі контакту та відстані ковзання кульки. За допомогою JKR-теорії можна розрахувати розподіл напружень уздовж місця контакту та дійсну площу контакту.

## 1.1.7 Режими прилипання-ковзання

Розглянемо ефект прилипання-ковзання (широковідомий як "stick-slip"), що спостерігається як під час сухого тертя, так і за наявності змащувального матеріалу. Режим проковзування часто спостерігається в машинерії (наприклад, дискові гальма автомобілів). У більшості випадків він є спонтанним і виникає, коли два об'єкти рухаються один відносно одного при деяких характерних швидкостях. За такої умови прилипання і ковзання між об'єктами відбувається майже одночасно [22].



Рис. 1.4: Схема експериментальної установки "повзунок на пружині".

Схема стандартної експериментальної установки дослідження режимів прилипання-ковзання зображена на рис.1.4. В такій системі не взято до уваги вплив мастила та ефект "старіння"контактів в інтерфейсі тертя, а також значення параметрів  $k_s$  та  $v_s$ , при яких відбувається перехід від режиму прилипання-ковзання до режиму гладкого тертя [9,23]. Очевидно, що механіка експерименту передбачає контроль руху повзунка за допомогою жорсткості  $k_s$  пружини, нормального навантаження на інтерфейс тертя  $F_{load} = Mg$ , де  $g = 9,81 \text{м/c}^2$  і мастила між повзунком та підкладкою. Недолік такого експерименту полягає в тому, що найважливішим елементом в системі є пружина. Це єдиний елемент, за допомогою якого вимірюється значення сили тертя, тобто  $F_s = F_{friction}$ . Цього недостатньо для повного опису поведінки фізичної системи.

Припустимо, що спочатку система на рис.1.4 перебуває в стані спокою. Коли привід починає рухатися з постійною швидкістю  $v_s$ , пружина розтягується, і навантаження F на цьому елементі збільшується аж доки воно не досягне деякого порогового значення  $F_s$  (див. вставку на рис.1.4), що відповідає статичній силі тертя. Внаслідок цього повзунок починає рухатись. З огляду на інерцію, повзунок прискорюється, щоб наздогнати систему приводу, і навантаження на пружині F зменшується до деякого  $F_{min}$ . Через деякий час повзунок сповільнюється. Однак рух системи приводу з постійною швидкістю знову спричиняє збільшення навантаження на пружині F до її початкового значення  $F_s$ . Після цього процес повторюється. Це і є режим прилипання-ковзання.

Раптові стрибки швидкості руху повзунка досліджено в [24] за допомогою системи еластичний повзунок-жорстка доріжка. Експериментально встановлено, що збільшення кількості дефектів на поверхні повзунка повністю нівелює появу режиму прилипання-ковзання. Аналогічний ефект спостерігається для двох гладких металічних поверхонь. Як показано в [25], площа реального контакту таких поверхонь складається з великої кількості місць взаємодії, і тому прилипання-ковзання не спостерігається або раптово змінюється на гладке ковзання. Однак взаємодія гладких еластичних інтерфейсів спричинює появу ефекту "stick-slip". Це зумовлено тим, що еластичні інтерфейси зазнають значних деформацій під час тертя [26], і тому ефективніше протидіють зовнішній рухомій силі.

## 1.1.8 Від макро- до нано-: зондові методи дослідження інтерфейсів тертя

Дослідження трибологічних властивостей фізичних систем (наприклад, див. puc.1.4) потребує чітко визначених початкових параметрів: шорсткість поверхонь, наявність мастила в місці контакту, умови експерименту тощо. Класичні методи неповністю або частково задовольняють переліченим вимогам. В першу чергу в класичних методах не враховано вплив шорсткості (наявності дефектів) поверхні. Це в рази ускладнює опис еволюції фізичної системи в часі, адже відгук цієї системи залежить від поведінки окремого мікроконтакту. Динаміка таких систем була теоретично досліджена в роботах Перссона та Брауна [7–9, 26–30].

Прорив у дослідженні поверхні зроблено Ісраелашвіллі із співавторами [31]. Завдяки створенню апарата поверхневих сил (АПС) стало можливим вивчати силу взаємодії двох поверхонь, які наближаються одна до одної на відстань ~ 1Å. Прецизійний підвід поверхонь реалізовано за допомогою п'єзоелектричних елементів та покрокових двигунів для грубого позиціонування. Відстань між поверхнями контролюється за допомогою інтерферометра [32]. Використання систем механічного та оптичного регулювання дозволяє оперувати навантаженнями ~  $10^{-8}$ H.

АПС ідеально підходить для вимірювання взаємодії поверхня-поверхня [33]. Для цього п'єзотрубка, що є свого роду мікроконтакт-пружина, розміщується між досліджуваними поверхнями та відповідним чином деформується при їх наближенні. В основу аналізу АСП-досліджень покладено закон Гука. Тобто,

$$\Delta F = k\Delta x = k(x_{applied} - x_{measured}), \qquad (1.1.13)$$

де k – коефіцієнт жорсткості пружини,  $x_{applied}$  – зміщення пружини, виміряне за допомогою мікрометра,  $x_{measured}$  – зміщення, що зафіксоване за допомогою інтерферометрії.

Окремої уваги заслуговують методи дослідження і відтворення топографії з точністю до 0.1Å. Таку роздільну здатність мають сканувальна тунельна мікроскопія (СТМ) [34] та атомно-силова мікроскопія (АСМ) [35]. Сканування поверхні відбувається за допомогою гострого вістря. СТМ-метод передбачає використання як провідного вістря, так і провідної поверхні, у випадку АСМ-методу поверхня може бути діелектриком.

#### 1.1.9 Мастило в інтерфейсі тертя

Змащувальні матеріали запобігають швидкому зношуванню деталей рухомих механізмів в інтерфейсі тертя. Ефективність захисту поверхні залежить від взаємодії молекула-поверхня та молекула-молекула. Сумірність розмірів молекули з кристалічною граткою поверхні, на яку мастило адсорбується, є важливим фактором для самовпорядкування молекул. У деяких випадках мастильна плівка може сформувати впорядковані 2D-структури на поверхні твердого тіла. За такої умови сили притягання адсорбованих молекул до підкладки домінують над силами їх латеральної взаємодії [38, 39, 42, 43].
За останні декілька десятиліть досліджено величезну кількість 2D-структур на основі рідин, рідких кристалів, структур, що характеризуються ближнім та дальнім порядком взаємодії [36,37]. Різноманітність досліджених 2D-структур обумовлена широким спектром пар адсорбату та адсорбенту, і як наслідок, варіюванням суперпозицією взаємодій молекула-підкладка та молекула-молекула.

Цьому напряму досліджень приділено значної уваги у багатьох роботах [38–44]. Серед них можна виокремити СТМ-дослідження молекулярної структури сульфурта силікон-вмісних самовпорядкованих моношарових плівок(СМП), хемосорбованих (ковалентний зв'язок) на поверхні золота (111) за різних експериментальних умов [38, 39]. Тоді як фізадсорбовані СМП отримали значно менше уваги через їх слабкі молекула-підкладка та молекула-молекула Ван дер Ваальсові взаємодії. Прикладом таких плівок є лінійні молекули п-алканів ( $C_nH_{2n+2}$ ), адсорбовані на атомно-гладких поверхнях золота (111) та графіту [40–43]. У [42, 43] теоретично передбачено, що взаємодія між молекулою п-алкана та поверхнею золота (111) залежить від довжини молекули. Це передбачення було підтверджено експериментально [44].

Ідеальною є ситуація, коли плівка мастила не видаляється з місця контакту. Це зумовлює зменшення впливу дефектів поверхонь на процес тертя та запобігає виникненню режиму прилипання-ковзання. Якщо мастило та поверхні підібрані вдало, то спостерігається гладке ковзання, а якщо – ні, то при деяких навантаженнях між контактуючими поверхнями виникає перехід до режиму сухого тертя (зокрема режим прилипання-ковзання), що визначається силою, необхідною для повного зсуву/видалення шару мастила з поверхонь. У цьому разі хімічний склад мастила ретельно підбирається, щоб знівелювати руйнування поверхонь за режимів сухого тертя.

В місці контакту не завжди утворюється моношар мастила. Тому потрібно розрізняти пограничне тертя (утворення моношару) та гідродинамічне (декілька шарів). Для простоти міркувань розглянемо випадок, коли мастило є однокомпонентним, і тіла, що взаємодіють, розділені товстою мастильною плівкою. Опис поведінки такої системи здійснюється за допомогою гідродинамічного рівняння Рейнольдса із врахуванням граничних умов (адсорбованого на поверхні шару мастила) та геометрії контакту. За таких обставин коефіцієнт кінетичного тертя визначається переважно в'язкістю мастила (реологічна складова тертя). Однак потрібно взяти до уваги наступне: (i) збільшення товщини плівки спричинює зменшення в'язкості змащувального матеріалу; (ii) товщина плівки залежить від прикладеного навантаження; (iii) в'язкість, швидкість ковзання молекул і температура також взаємопов'язані фактори. При підвищенні в'язкості мастила температура збільшується під час тертя, і це ж водночас зменшує в'язкість.

Для плівок, товщина яких перевищує 10 молекулярних діаметрів, статична та динамічна поведінка може наближено розглядатись в термінах об'ємного кристалічного тіла. Тонші мастильні плівки, 3-5 молекулярних діаметрів, поводять себе як твердоподібні структури [45–47]. Твердоподібний стан характеризується упорядкуванням молекул у дискретні шари. Тому деякі мастила можна розглядати як рідкі кристали, що зазнають пластичної деформації. При збільшенні нормального навантаження така система змінює орієнтацію молекул у моношарі.

Утворення твердоподібного стану плівок експериментально досліджено в [48, 49]. Встановлено, що при "заморожуванні"плівки мастила її ентропія зменшується і, як наслідок, температура плавлення зростає. Ефект "заморожування"якісно пояснено за допомогою рівняння Гінзбурга-Ландау для вільної енергії та теорії самоузгодженого поля [50]. В роботах [51, 52] продемонстровано, що на затвердіння плівки та впорядкування моношарів мастила впливає структура поверхні (адсорбент). Отже, температура є важливим фактором, що визначає трибологічні властивості мастильних плівок.

Ефект замерзання-плавлення мастильної плівки насамперед залежить від її товщини. Перше систематичне дослідження двох ковзаючих інтерфейсів тертя, розділених змащувальним матеріалом, проведено за допомогою методів молекулярної динаміки Томпсоном та Роббінсом [53, 54]. У цих роботах розглянуто випадок рідкого мастила, коли взаємодія молекула-молекула у мастильній речовині слабша, ніж взаємодія молекула-підкладка. Для 2-х моношарів мастила в інтерфейсі спостерігається прилипання одного шару до верхньої поверхні підкладки, а іншого - до нижньої. Ковзання відбувається лише на границі контакту моношарів. Якщо взаємодія молекула-підкладка є домінуючою і товщина плівки збільшується (n > 15), то спостерігається "заморожування" декількох моношарів поблизу адсорбованого (першого) шару, тоді як моношари, що знаходяться всередині, перебувають у рідкому стані. Ефект замерзання-плавлення можна спостерігати, якщо збільшити швидкість ковзання поверхонь, що взаємодіють.

Моношар мастильного матеріалу в інтерфейсі тертя демонструє суттєво відмінну поведінку. Коефіцієнт статичного тертя виявляється в декілька разів більшим, бо молекули мастила одночасно взаємодіють з двома поверхнями. Під час тертя така плівка не плавиться одразу, натомість на початку ковзання спостерігається рух двох доменних стінок, який згодом трансформується в напрямлений потік молекул мастила (формування каналів руху). Далі відбувається рух всіх молекул в моношарі [55]. Причиною утворення такого руху є висока температура плавлення, і більше того, кінетичний коефіцієнт тертя залежить від швидкості руху поверхонь.

# 1.2 Наноструктурні об'єкти для трибологічних досліджень

Дослідження тертя в мікро- і нанометровому масштабах викликало значний дослідницький інтерес до створення наноструктурних об'єктів для трибологічних досліджень [56–58]. Найпоширенішими нанооб'єктами для таких цілей є наночастинки або нанодроти. Ці нанооб'єкти можна отримати в широкому діапазоні розмірів та форм, що робить їх ідеальними кандидатами для нанотрибології.

Варто пам'ятати, що ефекти, спричинені тертям в мікромасштабі, принципово відрізняються від тих, що спостерігаються в наномасштабі. Щоб зрушити з місця нанооб'єкт більша частина енергії витрачається на подолання сил адгезії та статичного тертя. Тому необхідно, щоб досліджувані наноструктури мали чітко визначені розмір та форму [59, 60], а їх поверхня повинна бути атомно-гладкою. Для гантеле-подібних наноструктур золота було встановлено залежність площі контакту від сили тертя в наномасштабі [61].

У [56, 57] досліджено трибологічні властивості металевих наногантелей, утво-

рених лазерним наплавленням срібла на окислену кремнієву підкладку. Маніпулювання такими об'єктами відбувалось в реальному часі за допомогою сканувального електронного мікроскопа з одночасною реєстрацією сили тертя. Окрім того, геометрія наногантелей дозволяла розрізняти різні типи руху: кочення, ковзання та обертання. Площа контакту гантелі з підкладкою була розрахована із слідів, залишених після зміщення такого об'єкту.

Поверхні твердого тіла, модифіковані наноструктурними об'єктами, набули широкого застосування у сферах медицини [62–67], оптоелектроніки [68–74], каталізу [75–77], СТМ-дослідженнях та раман-спектроскопії [78–81] впродовж останньої декади. Зокрема покриття на основі наночастинок з визначеною структурою можуть бути використані як протектори поверхні та з метою моделювання контактних провідних інтерфейсів.

## 1.2.1 Методи отримання наночастинок

У літературі представлено широкий спектр методів отримання наноструктурних об'єктів у водних та неводних середовищах, в міцелах та на межі поділу фаз. Серед них є такі, що вирізняються простотою та доступністю досліджень вирощування нанопризм (НПР) золота у неводному середовищі [79]. Схожі наноструктури були синтезовані на твердих поверхнях (Si, скла, сталі, полідиметилксилоксану, слюди, графіту тощо) з використанням одностадійного термолізу ( $AuCl_4$ )- тетраметиламоніум бромідного комплексу за атмосферних умов [83,84].

Для отримання НПР золота використовують одно- та багатостадійні методи. До багатостадійних належить нуклеаційний метод вирощування НПР, який запропоновано в [85–87] та модифіковано в [88,89]. Всі етапи можна умовно розділити наступним чином: утворення зародків → варіація умов синтезу → додавання зародків НЧ до ростового середовища → утворення НПР. Однак результатом такого синтезу є суміш наноструктур, що потребують додаткового розділення на НЧ та НПР.

Серед одностадійних методів виокремлюють біосинтез, фоторедукування та поліольний методи. Продукти життєдіяльності мікроорганізмів [90,91], екстракти

рослин [92], грибів [93] використовуються для відновлення іонів Au та як стабілізатор НПР впродовж біосинтезу. Фоторедукування вимагає наявності фотокаталізатора, стабілізатора та речовини-донора електронів у ростовому середовищі [94]. Термальний та поліольний методи дозволяють контролювати форму та розміри НПР завдяки (і) варіюванню молярного співвідношення прекурсор/стабілізатор, (іі) тривалості синтезу наночастинок та (ііі) контролю температури [95]. Вищеперелічені методи не потребують високих температур, окрім поліольного методу ( $120-195^{0}C$ ). Цей метод передбачає наявність у ростовому середовищі спирту або спиртів, які є дисперсійним середовищем і водночас відновником іонів благородного металу, та полімеру-стабілізатора, що визначає форму наночастинок [96–99].

Морфологія частинок неперервно змінюється в процесі росту і залежить від дефектів [100], що утворилися у зародків, та від селективної адсорбції поверхневоактивних речовин. Отримання нанокристалів золота з використанням полімерустабілізатора ПВП детально описано в роботі Ф. Кіма із співавторами [96]. Нанокристали Au були вирощені шляхом підбору концентрацій *HAuCl*<sub>4</sub> та ПВП. Синтезовані структури мали форму плоских трикутних та гексагональних призм, тетраєдрів, ікосаєдрів, октаєдрів із чітко сформованими гранями (111) та кубів.

Встановлено, що ПВП адсорбується на гранях золота (111) і знижує швидкість росту в напрямку <111>, а вздовж <100> покращує [96]. Зворотня ситуація спостерігалась при додаванні іонів срібла, які пасивують грані (100) і сприяють формуванню частинок кубічної форми [96,101]. Моделювання методом молекулярної динаміки (МД) для мономерів ПВП, адсорбованих на наноструктурах золота, підтвердили, що адсорбція полімеру на площині (111) золота є термодинамічно вигідною у порівнянні з площиною (100) [102,174]. Взаємодія ПВП-Аu реалізується шляхом передачі вільної пари електронів атома нітрогена або карбонільного кисню піролідонового кільця повторюваної ланки ПВП гібридним орбіталям іонів золота [103].

## Висновки до розділу 1

Отже, макроскопічні закони тертя детально досліджувались впродовж останніх сторіч. Суттєвого прогресу досягнуто у дослідженні інтерфейсів тертя на атомарному рівні завдяки розвитку та використанню СТМ, АСМ, СЕМ та ФМ методів. Дослідження трибологічнх властивостей наноструктурованих об'єктів є надзвичайно важливими, адже дозволяють поглибити розуміння інтерфейсної взаємодії в мікро- і наномасштабах та використовувати отримані результати на практиці. Структура нанооб'єктів у більшості випадків є складною. Враховуючи цей аспект, створення модельних об'єктів із визначеними формою, розмірами (нанопризми, наночастинки) та структурою самоупорядкування на твердому інтерфейсі (органічний моношар-протектор), а також дослідження їх фізичних властивостей є перспективним напрямом у фізиці поверхні. Дослідження таких систем вимагає спеціальних експериментальних умов, приладів для вимірювання тертя в наномасштабі, встановлення неруйнівних режимів дослідження, контролю площі контакту під час вимірювань, визначення топографії поверхні до та після досліджень, контролю складу змащувального матеріалу.

Дисертаційна робота присвячена вирішенню цих проблем. В ній запропоновано та реалізовано ефективний неруйнівний метод дослідження трибологічних властивостей наноструктурованих об'єктів за допомогою розробленого та виготовленого магнітного левітаційного трибометра. Для трибологічних досліджень використано модельні наноструктуровані об'єкти (наночастинки, самовпорядковані моношари) на атомно-гладких поверхнях. За допомогою СЕМ, СТМ, АСМ, МЛТ вивчено їх електрофізичні та трибологічні властивості.

# Розділ 2 Матеріали та методи дослідження

## 2.1 Вихідні матеріали

## 2.1.1 Матеріали для отримання самоупорядкованих плівок п-алканів на атомно-гладких інтерфейсах

Для отримання самоупорядкованих моношарових плівок n-алканів на атомногладких інтерфейсах були використані молекули гомологічного ряду n-алканів: тетрадекан  $C_{14}H_{30}$ , цетан  $C_{16}H_{34}$ , тетракозан  $C_{24}H_{50}$ , октатетраконтан  $C_{48}H_{98}$ , пентаконтан  $C_{50}H_{102}$ , гексаконтан  $C_{60}H_{122}$ , придбані у фірми "Sigma-Aldrich".

За допомогою рентгеноструктурного аналізу встановлено, що лінійні молекули п-алканів ( $C_n H_{2n+2}$ , де п – кількість атомів карбону) мають зигзагоподібний скелет з постійним кутом  $\alpha = 109^0 28'$  між вуглецевими зв'язками  $-CH_2 - CH_2$ і постійною відстанню між атомами вуглецю 0.154 нм, які розташовані в одній площині (рис. 2.1)



Рис. 2.1: Структура молекули п-алкану  $C_n H_{2n+2}$ .

## 2.1.2 Матеріали для отримання наноструктур золота

Для синтезу НЧ/НПР Au на свіжосколотих поверхнях слюди, графіту та  $MoS_2$ були використані прекурсор золота ( $HAuCl_4 \cdot 3H_2O$ , «Shanghai Synnad Fine Chemical Co., LTD»), етиловий спирт, полівінілпіролідон (29 кДа, "Sigma-Aldrich"), етиленгліколь (Reahim, Pociя) та гліцерин ("Sigma-Aldrich").

## Підкладка золота (111)

Монокристали золота широко використовуються для дослідження самоупорядкування молекул на їх поверхні за допомогою ACM- та CTM-вимірювань. Такі монокристали є комерційно доступними (Sigma-Aldrich), і отримуються шляхом вирощування самого монокристалу або напиленням тонкого шару золота товщиною ~ 50-100 нм на поверхню слюди. Підкладки золота, отримані шляхом напилення, найчастіше застосовуються для CTM-досліджень. Це пов'язано з мінімальними витратами часу при їх отриманні, у порівнянні з вирощуванням монокристалів. Однак такі підкладки не є придатними для вивчення структури пакування молекул на їх поверхнях.



Рис. 2.2: СТМ-зображення атомно-гладкої поверхні Au (111) після процедури відпалу.

При дотриманні певної технології [104, 105], на поверхні золота можуть утворюватися протяжні атомно-гладкі тераси [106], придатні як для вакуумних, так і рідинних СТМ-досліджень. В невакуумних умовах такі дослідження ускладнюються через швидке забруднення поверхні [107–111].

Найпоширеніший спосіб отримання атомно-гладкої поверхні золота (111) - її відпалювання. Відпал підкладок проводився за допомогою газового пальника безпосередньо перед нанесенням розчинів молекул, що досліджуються, на поверхню (за ~1 хв). Пропан-бутанову суміш використано як газову суміш. Якість відпалу помітно не залежала від виду газу і його відсоткового співвідношення в суміші. Процедура відпалу полягала в короткочасному внесенні підкладки (на ~4-5 секунд) в область полум'я з температурою ~  $650 \div 50^{0}C$ .

Після відпалу на підкладці формувалися протяжні монокристалічні блоки з атомно-гладкими терасами (рис. 2.2). За допомогою СТМ виявлено, що тераси є щільно упакованими гранями золота(111). Одразу після відпалу (~ 1хв.) на такі поверхні були нанесені розчини молекул n-алканів ( $C_nH_{2n+2}$ ) за допомогою мірної піпетки.

#### Підкладка графіту

Для виконання СТМ- та МЛТ- досліджень використано моноскристали високоорієнтованого піролітичного графіту ("GoodFellow").



Рис. 2.3: СТМ-зображення атомно-гладкої поверхні графіту з атомарним розділенням. СТМ-зображення β- (a) та α-атомів (б) поверхні графіту. (в) два взаємно зсунуті атомні шари графіту. Нижній позначений пунктирною лінією.

Монокристал графіту представляють, як "стопку"взаємно зміщених одна відносно одної паралельних атомних площин (рис. 2.3в), скріплених слабкою Ван-дер-Ваальсовою взаємодією. Атоми на поверхні графіту мають різне оточення сусідів, в порівнянні з об'ємним кристалом. Тому розрізняють  $\alpha$ - та  $\beta$ -атоми (рис. 2.3а,б).  $\alpha$ -атоми розташовуються навпроти центрів гексагонів другого шару, а  $\beta$ -атоми – навпроти вершин. Дослідження структури пакування моношарових плівок n-алканів на поверхні графіту [112–114] демонструють, що внесок  $\beta$ -атомів в тунельний струм домінує, тому на СТМ-зображеннях яскравіше представлена кожна друга  $CH_2$ -група молекули. Однак у випадку нанесення тетрадеку ( $C_{14}H_{30}$ ) спостерігається лише атомна структура поверхні графіту (рис. 2.3а,б), тоді як моношар є тунельнопрозорим [115].

### Підкладки для МЛТ-досліджень

Для виконання тестових трибологічних експериментів використано сталеву кульку (R = 0.8 мм) та скляну пластину ( $L \times W \times H = 20 \times 50 \times 2$ мм). На рис.2.4 представлені зображення сталевої кульки (рис.2.4а) на маятнику левітуючого трибометра та поверхня кульки (рис.2.4б). Сталева кулька (СК) виготовлена із підшипникової конструкційної сталі марки ШХ4.



Рис. 2.4: Фотографія сталевої кульки (а), що закріплена на кінці маятника, та її поверхні (б). Вставка на (а) – фотографія СК.

Додаткові калібровочні експерименти були проведені із сталевою кулькою та пластинками Al, Cu, Ti, Ni, Mo, слюди, кремнію  $(15 \times 15 \times 0, 5 \text{мm}^3)$ . Поверхня пластинок була перевірена на наявність дефектів до та після МЛТ-вимірювань за допомогою оптичного мікроскопу "Delta Optical Biolight 200".

Для дослідження трибологічних властивостей наноструктурних об'єктів на атомно-гладких поверхнях використовувалась золота кулька (ЗК) радіусом R (0.8

MM).

#### Підкладки для вирощування наноструктур золота

Слюда  $(KAl_2(Si_3Al)O_{10}(OH, F)_2)$ , дисульфід молібдену  $(MoS_2)$  та графіт були використані як підкладки для вирощування наночастинок золота. Підкладки на основі шаруватих монокристалів дозволяють швидко отримувати пластинки потрібної товщини та розміру шляхом сколювання. У такий спосіб було приготовано свіжесколоті підкладки графіту, слюди та  $MoS_2$  розміром  $10 \times 10 \times 0,01$ мм<sup>3</sup>, які потім було занурено вертикальному положенні у ростовий розчин.

# 2.2 Методи одержання наноструктур золота на твердих підкладках

## Отримання НЧ золота у безводних розчинах

Вирощування наноструктур золота безпосередньо на атомно-гладких поверхнях графіту, слюди та  $MoS_2$  є принципово новим шляхом отримання та контролю таких структур як елементів електронних схем та приладів [116–123]. Для синтезу НЧ/НПР золота на поверхнях підкладок  $MoS_2$ , слюди та графіту (Sigma-Aldrich") запропоновано два підходи.

Перший використовувався для одержання наночастинок золота на поверхні слюди у суміші етиленгліколю, етанолу,  $HAuCl_4$  та полівінілпіролідону. За таких умов плоскі НПР Au з товщиною  $40 \div 60$  нм утворювалися при температурі  $80^{0}C$ у вільному об'ємі суміші етанола, етеленгліколя (1:3),  $HAuCl_4$  та стабілізатора ПВП [99]. Кристали набували призматичної форми (трикутна та шетикутна форма) з латеральними розмірами ~20 $\mu$ м та товщиною ~30 нм. Варіювання молярним співвідношенням [ПВП]/[ $HAuCl_4$ ] та тривалістю синтезу дозволяло контролювати розмір та форму кристалів.

15 мл етеленгліколя перемішувалось із 1.6 мл етанола, а потім додавалось 2 мл ПВП (0.45М ПВП, молярна концентрація на одну повторювану ланку полімеру) та 1.4 мл  $HAuCl_4$  ( $C_{Au} = 1600 \text{ мг/дм}^3$ ). Кристали золота вирощувались впродовж 5-48 годин при температурі ростового середовища  $80^0C$ . Такі умови синтезу сприяли ефективнішому відновленню іонів золота на відміну від синтезу представленого в [100, 124], де необхідною умою є температура середовища  $120 \div 165^0C$ .

Для збільшення ефективного виходу НПР на одиницю площі поверхні підкладок умови синтезу I було змінено: (і) в ростове середовище додано гліцерин, (іі) концентрацію золота (1мМ) та тривалість росту (48 годин) збільшено. У такий спосіб ростове середовище складалось із  $ET+E\Gamma+\Gamma\Lambda$  (6:7:7),  $HAuCl_4$  (1 мМ) та ПВП (45 мМ). Додавання гліцерину збільшувало в'язкість дисперсійного середовища.

## 2.3 Нанесення мастильних плівок

Ефективний метод нанесення органічних плівок – нанесення з розчину. За такої умови розчинник виступає у ролі середовища, з якого молекули адсорбуються на поверхню, а також виконує функцію протектора цієї поверхні. За деяких умов (концентрація, температура) на поверхні утворюється моношарова плівка.

Для нанесення мастильних плівок використовувався розчинник тетрадекан  $C_{14}H_{30}$ . Низька швидкість випаровування цієї рідини і оптимальна в'язкість забезпечують проведення довготривалих СТМ- та МЛТ-досліджень. Розчинення контрольованої кількості адсорбату в  $C_{14}H_{30}$  відбувалось впродовж 50-70хв. при кімнатній температурі з подальшою фільтрацією. Потім розчин наносився на атомногладкі поверхні золота (111) та графіту.

## 2.4 Методи досліджень

## 2.4.1 Метод вимірювання кута змочування

Дослідження впливу компонентів ростового середовища на формування наноструктур Au на свіжосколотих підкладках *MoS*<sub>2</sub>, слюди та графіту реалізовано за допомогою методу кута змочування (K3). Зображення приладу представлено на рис. 2.5.



Рис. 2.5: Пристрій для вимірювання КЗ. Зверху схематично зображено краплину розчину та поверхню.

Пристрій скаладається з (і) масивної підставки з напрамляючими по краях, (іі) рухомого столика, положення якого задається системою гвинтів, (ііі) столика для розміщення зразків та (іv) портативної відеокамери.

Краплина об'ємом 2  $\mu$ л компонентів ростового середовища наносилась на свіжосколоті підкладки та на відпалену поверхню золота (111). Значення кута змочування усереднювалось по 10 вимірюваннях. Похибка вимірювань становила  $\pm 2^0$ .

## 2.4.2 Сканувальна електронна мікроскопія

Для дослідження морфології та кількості НЧ та НПР на поверхнях дисульфіду молібдену, слюди та графіту використано сканувальний електронний мікроскоп (СЕМ). СЕМ використовує потік сфокусованих на поверхню зразка електронів (електронна гармата) для дослідження його структури. Взаємодія електронзразок реалізується за допомогою системи фокусуючих лінз та прискорюючих сканувальних котушок. Зіткнення електронів з досліджуваним зразком спричиняє утворення вторинних електронів. У такий спосіб сигнал, що відбивається від поверхні, потрапляє в детектор та надає інформацію про структуру поверхні зразка (СЕМ-зображення). Область сканування становить від 1 см до 5  $\mu$ м.

Морфологію наноструктур золота та хімічний склад досліджено за допомогою CEM JSM-6060 та рентгенівського мікроаналізатора JXA-733 з рентгенівським спектрометром. Хімічний склад встановлено за допомогою JXA-733 за такими параметрами: напруга прискорення 20 kV; струм пучка 20 нА; спектральна роздільна здатність 140 еВ на лінії MnK $\alpha$ , просторова роздільна здатність – 1-5  $\mu$ м. Контрольними зразками для слюди були: Si, Al, Mg, FeO ( $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ , MgO, FeO, біотит), Mn, Ti, Au. Метод перерахунку – ZAF (атомний номер Z, поглинання A, флуоресценція F), роздільна здатність приладу відносно інтесивності лінії елементу – 0.01-0.1%.

## 2.4.3 Сканувальна тунельна мікроскопія

СТМ дозволяє досліджувати топографію поверхні твердого тіла та наноструктурних об'єктів, що адсорбовані на цю поверхню, на атомарному рівні за допомогою ефекту тунелювання електронів між вістрям та провідною поверхнею [125–129]. При наближенні вістря до поверхні зразка на відстань в декілька ангстрем і прикладеній напрузі  $U_t$  між зазором утворюється тунельно-прозорий потенціальний бар'єр. За таких обставин тунельний струм  $I_t$  через зазор наближено визначається як

$$I_t \sim U_t \cdot exp(-\frac{4\pi}{h} \int_0^a [2m(U-E)]^{\frac{1}{2}} x dx), \qquad (2.4.1)$$

де а – відстань між вістрям та поверхнею зразка, m – маса електрона, E – енергія електрона, h – стала Планка.

## Опис експериментальної установки

Аналіз поверхонь на атомному рівні та локальних особливостей об'єктів здійснювався сканувальним тунельними мікроскопом (NT-MDT, Pociя) з використанням Pt-Ir вістер. Вістря виготовлялося з дроту діаметром 0.25 мм. Робоча відстань вістря-зразок становила ~0.1-1 нм. СТМ є електромеханічною системою керування з негативним зворотним зв'язком (рис. 2.6).



Рис. 2.6: Блок-схема СТМ. СЗЗ – система зворотного зв'язку.

СЗЗ зберігає постійне значення струму  $I_0$ . Контроль величини  $I_0$  здійснюється переміщенням вістря уздовж осі **z** за допомогою п'єзоелектричного елемента. Зміна відстані вістря-зразок впливає на величину тунельного струму  $I_t$ . СЗЗ посилює сигнал різниці  $I_t - I_0$  і подає його на z-електрод п'єзоелемента, що контролює відстань вістря-зразок за рахунок прецизійної деформації п'єзоелемента. У такий спосіб значення величини тунельного струму  $I_t$  наближається до заданого значення  $I_0$ . Впродовж сканування вістря рухається вздовж ліній сканування зразка, передаючи на перетворювач сигнал, пропорційний значенню висоти над поверхнею зразка. Потім вістря повертається у початкове положення і процес повторюється.

#### Режими роботи СТМ та характерні параметри досліджень

СТМ-дослідження виконуються у двох режимах: режимі постійного струму ( $\mathbf{I} = \mathbf{const}$ ) та режимі постійної висоти над поверхнею зразка ( $\mathbf{h} = \mathbf{const}$ ). В hрежимі підтримується постійним середнє значення висоти "вістря-зразок тоді як інформація про рельєф міститься в сигналі струму.

У режимі постійного струму вістря рухається по поверхні карти постійної про-

зорості бар'єру. Водночає сигнал напруги, що подається на z-електрод п'єзоелемента, записується у пам'ять комп'ютера як функція z = F (x, y). Функція F(x, y) є картою рельєфу поверхні. На рис. 2.7 схематично зображено режими роботи CTM.



Рис. 2.7: Режими роботи СТМ. а) – режим постійного струму (I = const), 6) – режим постійної висоти (h = const).

Кожен з режимів має характерні параметри сканування поверхні, які підбираються експериментально. До таких параметрів відносять: тунельний струм  $I_t$ , напругу  $U_t$  між поверхнею та вістрям та швидкість сканування  $\nu$ . Швидкість сканування  $\nu$  визначається розмірами ділянки поверхні, що досліджується, та величиною постійної часу зворотного зв'язку.

## СТМ-дослідження на інтерфейсі рідина-тверде тіло

СТМ-дослідження структури поверхонь здебільшого проводяться за умов надвисокого вакууму, при яких забезпечуються чисті умови експерименту. Альтернативний підхід полягає у використанні рідких речовин-протекторів. Це дає можливість виконання експериментів в атмосферних умовах. За таких обставин рідинапротектор не допускає атмосферного забруднення поверхні та водночас виступає у ролі тунельного середовища (див. рис. 2.8). У такий спосіб оперативність СТМдосліджень зростає в рази, у порівнянні із вакуумними.



Рис. 2.8: СТМ-досліддження на інтерфейсі рідина-тверде тіло.

Для отримання СТМ-зображень атомно-гладких поверхонь золота (111) та графіту за умов навколишнього середовища тетрадекан ( $C_{14}H_{30}$ ) використано як речовину-протектор [130]. До того ж тетрадекан виконував роль розчинника палканів ( $C_nH_{2n+2}$ ), що дало змогу досліджувати особливості їх самоорганізації на атомно-гладких поверхнях.

## 2.4.4 Атомно-силова мікроскопія

Атомно-силова мікроскопія дає змогу аналізувати поверхню наноструктурних об'єктів на атомному рівні. Сканування відбувається за допомого  $W_2C$ -вістря, закріпленого на кантелівері [131]. Кантелівер, переміщуючись над поверхнею зразка, піднімається та опускається, окреслюючи її мікрорельєф, подібно до того, як ковзає голка по грамплатівці патефона. Протилежна сторона кантилівера має дзеркальне покриття, на яке падає і відбивається лазерний промінь, що потім реєструється квадрантним фотодетектором. Далі різнисний сигнал фотодетектора потра-

пляє до СЗЗ, де підсилюється та порівнюється із попередньо встановленим значенням. Отримана різниця сигналів надає інформацію про відстань до поверхні. Таким способом, за допомогою вигину мікрозонда, отримується ACM-зображення поверхні.

Фрикційний режим АФМ дозволяє вимірювати силу тертя нанооб'єктів як функцію нормального навантаження. Водночає прикладене навантаження є функцією відстані кантилівера до поверхні зразка, а його прогин обумовлює нове положення лазерного променя на фотодетекторі. У такий спосіб нормальне навантаження визначається по різниці сигналу двох променів: початковим (кантилівер без прогину) та фактичним (кантилівер з прогином).

Після встановлення постійного значення притиску зонд "переміщує"об'єкт, що досліджується, у визначеному напрямку. Сила тертя, що виникає під час переміщення нанооб'єкту, напрямлена протилежно і зумовлює додаткові коливання кантилівера. Кожне нове положення лазерного променя, зафіксоване фотодетектором, знову дає різницю сигналів. У такий спосіб отримується залежність сили тертя від прикладеного навантаження.

Дослідження поверхні наноструктурних об'єктів виконано за допомогою ACM (NT-MDT, SOLVER, Pociя). Геометрія мікроскопу дозволяє монтувати відеокамеру для отриманя зображень об'єктів в реальному часі.

## 2.4.5 Оптична мікроскопія

Контроль поверхонь до і після МЛТ-досліджень здійснювали за допомогою оптичного мікроскопу "Delta Optical BioLight 200". Мікроскоп оснащено нижньою підсвіткою для освітлення тонких "прозорих"об'єктів. Для вивчення поверхні непрозорих зразків використовувався режим "на відбиття"із бічним освітленням об'єкту. Дослідження виконувались при збільшенні ×640: окуляр ×16, об'єктив ×40.

## 2.4.6 ІЧ-спектроскопія

Адсорбовані на поверхні  $MoS_2$  плівки ПВП досліджувались методом ІЧ-спектроскопії.

IЧ-спектри отримувались за допомогою IЧ-Фур'є спектрометра (VERTEX 80, Bruker FT-IR spectrometer and HYPERION Microscope) з роздільною здатністю  $4 \text{ см}^{-1}$ .

## 2.4.7 Метод дослідження тертя наночастинок золота на підкладках, що обертаються

На рис. 2.9 схематично зображено метод дослідження тертя за допомогою розкручування частинки на диску радіусом R (R = 2см). Метод був застосований для визначення сил адгезії(сили тертя спокою) нанопризм золота, які були нанесені на атомно-гладку поверхню слюди.



Рис. 2.9: Схематичне зображення нанопризми золота на поверхні свіжосколотої слюди (ліворуч). Положення нанопризми на диску (праворуч).

Частота обертання наночастинки  $\omega$  підбиралась такою, щоб вона починала ковзати по поверхні. У такому випадку силу тертя можна представити як

$$F = \mu^* mg = m\omega^2 r, \qquad (2.4.2)$$

де  $\mu^*$  – коефіцієнт тертя, m – маса частинки, g = 9,81 м/ $c^2$ , r – відстань частинки до центру диска. Очевидно, що  $\mu^*$  можна оцінити як

$$\mu^* = \frac{\omega^2 r}{g}.\tag{2.4.3}$$

## 2.5 Обчислення похибки вимірюваної величини

Середнє арифметичне значення  $\langle x \rangle$  величини  $x_i$ , що вимірюється, при кількості вимірювань п обчислюється за формулою

$$\langle x \rangle = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{n} x_i.$$
 (2.5.1)

Відхилення середнього значення < x > від істинного значення х обчислюється за допомогою середньої квадратичної похибки S<sub><x></sub>

$$S_{\langle x \rangle} = \sqrt{\frac{1}{n(n-1)} \sum_{i=1}^{n} (x_i - \langle x \rangle)^2}.$$
 (2.5.2)

Для оцінки інтервалу відхилення  $\Delta x$  від значення вимірюваної величини застосовується коефіцієнт Стьюдента  $t_{\alpha,n}$ , який залежить від ймовірності  $\alpha$  потрапляння величини х в інтервал  $2\Delta x$  та числа вимірювань п. У такий спосіб отримуємо

$$x = \langle x \rangle \pm \Delta x = \langle x \rangle \pm t_{\alpha,n} \cdot S_{}.$$
 (2.5.3)

# Висновки до розділу 2

У *розділі 2* надано опис об'єктів, що досліджуються, матеріалів та методів досліджень, які були використані у роботі, а також:

- представлено методи отримання наноструктурованих об'єктів на атомногладких поверхнях та результати досліджень їх морфології і трибологічних властивостей;
- представлено ефективну методику нанесення моношарів молекул n-алканів на атомно-гладкі поверхні;
- запропоновано метод дослідження тертя наноструктур золота на підкладках, які обертаються. Метод дозволяє оперативно оцінювати силу адгезії (силу тертя спокою) наночастинок золота на підкладках.

# Розділ 3 Дослідження тертя за допомогою магнітного левітаційного трибометра

У даному розділі надано опис принципово нового методу досліджень тертя за допомогою магнітного левітаційного трибометра. Перевагою запропонованого методу є неруйнівні режими вимірювань. Результати представлено в тезах конференцій [147] та опубліковано в [139–141, 146]. У розділі 3 використано наступні позначення:

- $\phi$  кутове відхилення маятника
- I<sub>0</sub> власний момент інерції маятника
- Ко вплив зовнішнього магнітного поля без додаткової маси
- $\omega_0$  власна частота коливань без додаткової маси

 $\Delta m$  – додаткова маса

- l відстань від осі маятника до додаткової маси
- I повний момент інерції
- К вплив зовнішнього магнітного поля
- $\omega$  власна частота коливань маятника
- $\gamma$  коефіцієнт згасання
- М повний момент сил без тертя
- N нормальне навантаження
- $\mu_k$  залежний від швидкості коефіцієнт кінетичного тертя
- $\mu_{k0}$  незалежний від швидкості коефіцієнт кінетичного тертя
- $r_0$  радіус контакту
- $\Omega$  кутова частота
- $\psi$  безрозмірне кутове відхилення маятника
- $\xi$  безрозмірний коефіцієнт згасання
- $\tilde{\omega}$  безрозмірна власна частота коливань маятника
- $\tilde{\gamma}$  загальний коефіцієнт тертя
- $M_f$  повний момент сил тертя
- т безрозмірний час

## 3.1 Розробка магнітного левітаційного трибометра

## 3.1.1 Принцип дії магнітного левітаційного трибометра

Оригінальний МЛТ був розроблений і побудований для дослідження тертя твердих матеріалів, а також впливу мастила на тертя між ними. Схему експериментальної установки зображено на рис. 3.1. Пристрій складається з маятника, датчика навантаження і магнітного датчика. Маятник складається зі стиржня, двох магнітів, розташованих на цьому стрижневі, невеликого магніту на лівій стороні і сталевої кульки (R = 0.8мм) справа.



Рис. 3.1: а) магнітний левітаційний трибометр, що складається зі стрижнеподібного маятника, магнітної подушки (система магнітів, що втримує маятник у горизонтальному положенні), магнітного датчика та датчика навантаження; б) початкове положення маятником безпосереднью перед вимірюванням; в) збільшення місця контакту СК з моношаром n-алкану.

Необхідною умовою рівноваги такої системи є наявність точки опори маятника, що водночас є місцем кріплення досліджуваного зразка. У такий спосіб поверхні, що досліджуються, встановлюються в точці дотику: перша (сталева кулька) – на кінці маятника, а інша – на вертикальній стійці з тензометричним датчиком. Датчик є чутливим елементом системи зворотного зв'язку, яка дозволяє прецизійно регулювати силу притиску N маятника до плоскої поверхні завдяки пересуванню магнітів під маятником. Дотик сталевої кульки до поверхні зразка контролюється кроковими двигунами, які поступово зменшують відстань аж доки не буде досягнуто необхідного навантаження ( $N = 4.9 \cdot 10^{-3}$ H). Процес прикріплення додатково контролюється за допомогою прикладеної напруги ~1B між кулькою і зразком (рис.3.2). Якщо з'являється сигнал струму – кулька торкається поверхні.

Початкове положення (рис. 3.1б) маятника фіксується кроковим двигуном перед початком вимірювань на 5-10 секунд, після цього маятник вільно коливається. Будь-яке положення магніта, розташованого зліва на маятнитку, захоплюється магнітним датчиком під час обертання. У такий спосіб отримується залежність кута відхилення  $\phi(\tau)$  від часу.

На рис. 3.1в зображено контакт сталевої кульки з моношаром мастила (палкану), адсорбованого на поверхні графіту (контакт кульки з досліджуваною поверхнею повернуто на 90<sup>0</sup>). Зразок встановлюється у вертикальному положенні як показано на рис. 3.1а. За такої умови надлишок розчинника зтікає вниз зразка. Деяка кількість рідини може залишатися на поверхні моношару (розділ 2, п.2.3). Однак вплив розчинника на реологічну складову тертя незначний (розділ 4, п.4.4). МЛТ-вимірювання виконувалися при кімнатній температурі (20<sup>0</sup>C).

### Неруйнівні режими досліджень

Контроль неруйнівних режимів МЛТ-досліджень здійснювався за допомогою методу вимірювання ВАХ-кривих (рис. 3.2). Такі криві неперервно записуються при плавному підведенні кульки до поверхні зразка. Підведення кульки виконується одночасно з реєстрацією тунельного струму *I* "кулька-зразок" за допомогою електромеханічної системи з від'ємним зворотним зв'язком.

Для цього на зразок подається пилкоподібний сигнал з початковими  $U_t$  та  $I_t$  параметрами (СТМ-параметри напруги  $U_t$  та струму  $I_t$ , при яких отримано СТМзображення моношарових плівок). Ці параметри плавно змінювалися при набли-



Рис. 3.2: Схема підведення кульки до поверхні досліджуваного зразка. а – відстань між кулькою та поверхнею зразка.

женні кульки до поверхні для того, щоб не пошкодити мастильну плівку. У момент дотику кульки до поверхні система зворотного зв'язку фікусує тунельний струм і підвід кульки припиняється.

Запис ВАХ-кривих повторно проводиться після МЛТ-вимірювань для виявлення пошкоджень змащувальної плівки. Результати вимірювань представлено в розділі 4.

## 3.1.2 Магнітний датчик AS5045

AS5045 – це 12-бітний магнітний датчик для прецизійного вимірювання кута повороту на 360<sup>0</sup> (рис. 3.3) [132]. Система поєднує інтегровані елементи Холла, аналогову і цифрову обробку сигналів. Для вимірювання кута використовується двополюсний магніт, що обертається над центром чіпа.

### Структура АS5045

Діаметрально намагнічений постійний магніт розміщується на відстані 1-6 мм над поверхнею чіпа AS5045 (рис. 3.3). Чіп використовує масив датчиків Холла. Площа найбільшої магнітної чутливості є кругом радіусу 1.1 мм по відношенню до центру чіпа (на рис. 3.3 масив позначений штрихованою лінією). Датчики Холла в області магнітної чутливості згруповані і налаштовані у такий спосіб, що ортогонально пов'язані компоненти магнітного поля утворюють диференціальний сигнал. Тому кутове зміщення  $\varphi$  магніту моделюється як

$$\varphi = \arctan \frac{Y1 - Y2}{X1 - X2} \pm 0.5^0. \tag{3.1.1}$$



Рис. 3.3: Схематичне зображення чіпа AS5045. Штрих-пунктирною лінією позначено область розміщення масиву датчиків Холла.

Похибка  $\pm 0, 5^0$  зумовлена самим чіпом і відповідає випадку, коли магніт оптимально розташований по центру матриці AS5045.

Схема приладу МЛТ передбачає наявність низки магнітів. Для виключення впливу зовнішніх магнітних полів в AS5045 впроваджено алгоритм диференціальної вибірки та ратіометричного розрахунку. Диференціальна вибірка ортогональних компонент магнітних полів видаляє будь-які завади, пов'язані з компонентами постійного струму, що виникають в чіпі, і з зовнішніми збурюючими магнітними полями. Тому відстань між магнітом та AS5045 можна прецизійно змінювати в діапазоні 1-6 мм.

#### Форма магніта

Алгоритм диференціальної вибірки та ратіометричного розрахунку магнітного поля передбачає використання магнітів різної форми. Для потужних магнітів та

магнітів квадратної форми відстань між чіпом та магнітом прецизійно регулюється за допомогою рухомого столика. Експериментально встановлено, що оптимальною формою магнітів є циліндрична з розмірами R = 3 мм та висотою h = 3мм.

## Схема підключення AS5045

AS5045 потребує живлення 3.3В або 5В. Для роботи в режимі 3.3В виходи чіпа VDD3V3 та VDD5V з'єднуються. Модифікація підключення (рис. 3.4) розрахована на подачу живлення 3.3В, що зменшує перегрів чіпу під час довготривалої роботи. Внутрішня напруга живлення отримується з вихідного сигналу стабілізатора напруги LDO, що працює при 3.3В.



Рис. 3.4: Схема підключення магнітного датчика AS5045 до Arduino UNO. DO(Data Output) – вихід даних синхронного послідовного інтерфейсу; CSn(Chip Select) – тригер Шмітта з внутрішнім навантажувальним резистором (~ 50kOм); CLK(Clock Input) – тактовий вхід синхронного послідовного інтерфейсу підсилення сигналу.

Підключення AS5045 до Aduino UNO [133] реалізовано у такий спосіб, що виходи PIN 9 (Data Output, DO), PIN 10 (Clock Input, CLK) та Pin 11 (Chip Select, CSn) працюють в режимі повільної моди обробки сигналів. Такий режим активує фільтр зменшення шумів аналогового сигналу при зміщенні магніту на один крок в умовних одиницях AS5045, що відповідає 0.03<sup>0</sup>.

## Транспорт даних

Абсолютне значення кута відхилення маятника визначається положенням магніту відносно чіпа AS5045 з кутовою роздільною здатністю 0.0879<sup>0</sup>. Повний оберт на 360<sup>0</sup> відповідає 4096 умовним крокам маятника.



Рис. 3.5: Код-прошивки платформи Arduino UNO для зчитування даних магнітного датчика AS5045.

Цифрові дані доступні у вигляді послідовного бітового потоку. Даний потік

містить 12 бітів, що відповідають кутовому положенню магніта, та 6 бітів, що регулюють коректність передачі даних. Нижче на рис. 3.5 зображено блок-схему коду-прошивки платформи Arduino UNO (див. додаток 1). Візуалізація експериментальних даних здійснюється за допомогою програмного забезпечення (див. додаток 3).

## 3.1.3 Система зворотного зв'язку: датчик навантаження

Система зворотного зв'язку дозволяє прецизійно керувати силою притиску маятника до поверхні. Датчик навантаження складається з тензометричного датчика, підсилювача аналогового сигналу HX711 [134], плати Arduino UNO та монітору.

### Тензометричний датчик

Принцип роботи тензометричного датчика полягає у вимірюванні деформацій, що виникають через механічні навантаження на сам датчик. На рис. 3.6 зображено схему підключення цього елемента. Сила або тиск перевотворюється в електричний сигнал. Амплітуда сигналу прямо пропорційна прикладеній силі. Осередок навантаження складається з чотирьох тензометричних датчиків, що з'єднані по принципу містка Уітстона.

### Підсилювач сигналу НХ711

Амплітуда сигналу тензометричного датчика, зазвичай, є незначною. Для підсилення сигналу до мілівольт використано 24-бітний аналого-цифровий перетворювач НХ711. Він має пару аналогових входів INA+ та INA-, що максимально підсилюють сигнал у 128 разів. У такий спосіб амплітуда сигналу тензометричного датчика підсилюється і перетворюється в цифровий сигнал, який потім подається до Arduino UNO для подальшої конвертації і виведення на екран у вигляді числового значення. Потенціометр підключено для калібровки тензометричного датчика та збільшення робочого діапазону навантаження до 5-40кг.



Рис. 3.6: Схема підключення тензометричного датчика+HX711 до Arduino UNO.

### Код прошивки плати Arduino UNO

HX711 є операційним підсилювачем аналогового сигналу. Основними робочими каналами виводу даних та контролю швидкості виводу є DOUT (цифровий вихід даних) та SCK (внутрішній годинник). Код прошивки для Arduino UNO не приводиться через його громіздкість та подібність до блок-схеми, зображеної на рис. 3.5.

## 3.1.4 Біполярний кроковий двигун NEMA17

Механічна частина МЛТ складається з двигуна NEMA17 [135], що приводить в рух столик з магнітами, та двигуна, що виводить маятник з положення рівноваги. На рис. 3.7 зображено схему підключення такого крокового двигуна.

## Драйвер крокового двигуна drv8825

Кроковий двигун NEMA17 працює завдяки драйверу drv8825 [136]. Керування напрямком та кроком двигуна здійснюється за допомогою виходів DIR та STP, відповідно. Наявність шести режимів зменшення кроку дозволяють прецезійно ке-



Рис. 3.7: Схема підключення біполярного крокового двигуна постійного струму.

рувати притиском маятника до досліджуваної поверхні. Режими розділення кроку реалізуються поданням логічної 1 або 0 на виходи MS1, MS2 та MS3 drv8825 (див. додаток 2).

## 3.1.5 Протокол проведення експерименту

Хід виконання експерименту можна поділити на чотири етапи.

**Перший** підготовчий **етап** експерименту передбачає підготовку зразків та попередню очистку поверхонь за допомогою етилового спирту або ацетону.

На **другому етапі** виконується тест механічної системи МЛТ. Перевіряється робота крокових двигунів: крокового двигуна, що приводить у рух стійки з магнітами, та двигуна, що виводить маятник з положення рівноваги.

На **третьому етапі** підбирається неруйнівний режим вимірювань. Для цього використовується пластинка з такою ж товщиною, що й зразок. Далі виконуються тест-вимірювання, за допомогою яких перевіряється плавність коливання маятника, робота магнітного датчика та датчика навантаження. Після кожного тест-вимірювання поверхня кульки та твердої пластинки перевіряються оптичним мікроскопом для виявлення пошкоджень. На **четвертому етапі** проводиться попередня перевірка зразків за допомогою оптичного мікроскопу/СТМ/ВАХ-кривих до МЛТ-вимірювань на предмет наявності дефектів. Після кожного МЛТ-вимірювання поверхні зразків знову перевіряються на наявність пошкоджень. У такий спосіб виконуються дослідження тертя для трибологічних пар.

# 3.2 Дослідження тертя трибологічних пар тверде тіло/тверде тіло

## 3.2.1 Коливні системи в реальних умовах. Недоліки вимірювання коефіцієнтів тертя

Принцип коливання маятника використовується для досліджень тертя у зв'язку з простотою та точністю вимірювань. Основа методу – явище затухання коливань маятника, викликане тертям у контакті матеріалу, що досліджується, з опорною поверхнею [137–140]. За таких обставин один з елементів такої системи є рухомим, а інший знаходиться в стані спокою. На таку систему (рис. 3.8) в реальних умовах діють сили, що спрямовані на дисипацію енергії

$$E(\tau) = \frac{1}{2} [\dot{\phi}^2 + \phi^2]. \tag{3.2.1}$$

В загальному випадку згасаючі коливання не є строго періодичними ( $T \neq const$ ) [140, 141]. Період коливань залежить від трибологічної пари, мастила чи уламків в інтерфейсі тертя, умов проведення експеременту тощо [6]. Для трибометрів, основим елементом яких є маятник, необхідно враховувати момент інерції рухомих елементів. Для звичайних об'єктів момент інерції **І** має вигляд тензора:

$$I_{ij} = \sum_{\alpha} m_{\alpha} [\delta_{ij} \sum_{k} x_{\alpha k}^2] - x_{\alpha i} x_{\alpha j}.$$
(3.2.2)

Розрахунок I за формулою (3.2.2) для такого об'єкту як маятник МЛТ не є



Рис. 3.8: Тестовий варіант МЛТ [139]. Вимірювання коефіцієнту тертя пари сталь/скло.

тривіальною процедурою. По-перше, маятник складається з окремих елементів, а, по-друге, деталі не є монолітними. Нижче показано спосіб, який дозволяє експериментально обійти формулу (3.2.2).

Варто відзначити, що коефіцієнт згасання  $\gamma_{damping}$  не тотожний коефіцієнтові тертя  $\gamma_{friction}$  ( $\gamma_{damping} > \gamma_{friction}$ ).  $\gamma_{friction}$  залежить від площі контакту, пари матеріалів, що досліджуються, шорсткості поверхонь, температури, швидкості коливань маятника тощо. Коефіцієнт тертя  $\gamma_{friction}$  можна грубо оцінити як:

$$\gamma_{friction} = \ln \frac{A_2}{A_1} / (t_1 - t_2),$$
(3.2.3)

де  $t_1 - t_2$  є часовим проміжком, на якому оцінюється коефіцієнт тертя,  $A_1$  та  $A_2$  – амплідути сигналу. Ця формула може використовуватись лише у випадку тертя пари твердих матеріалів. Інший елегантний метод полягає в застосуванні ретроградного інтегрування:

$$P(\tau) = \int_{\tau_0}^{T_f} dt E(t).$$
 (3.2.4)

Вперше дана методика була використана в роботі [142] для поліпшення передачі сигналу на значні відстані в електромережах. Усереднення енергії  $E(\tau)$  коливань системи від початку  $\tau_0$  до повної зупинки  $T_f$  дозволяє згладити осциляторну поведінку рівняння (3.2.1). Однак недоліком такого методу є досить громіздкі обчислення та похибка у визначенні коефіцієнту тертя.

При виконанні МЛТ-досліджень взято до уваги вищеперелічені недоліки, продемонстровано ефективний метод визначення параметрів **I** та **K** приладу, площі контакту та коефіцієнту тертя  $\gamma_{friction}$ .

# 3.2.2 Калібрування МЛТ за допомогою трибологічної пари сталева кулька/скло

Для калібровки МЛТ проведено експерименти по вимірюванню тертя сталевої кульки (СК) діаметром 1.6 мм по склу. Якщо знехтувати тертям кульки по склу, то для малих кутів відхилення маятника  $\sin \phi \approx \phi$  рівняння руху набуває вигляду:

$$I\ddot{\phi}^2 + \gamma\dot{\phi} = M = -K\phi, \qquad (3.2.5)$$

де I — повний момент інерції,  $\gamma$  - внутрішнє тертя, M — повний момент сил, К — вплив магнітного поля пристрою. Розв'язок цього рівняння має вигляд

$$\phi(t) = \phi_0 \sin[\omega(t+t_0)] \exp(-\gamma t/2), \qquad (3.2.6)$$

де  $\omega^2 = K/I - \gamma^2/4.$ 

Частоту  $\omega$  можна знайти експериментально. Спочатку визначаються положення максимумів (max) та мінімумів (min) залежності  $\phi_i(t)$  (рис. 3.9), а потім, знаючи інтервали між сусідніми максимумами або мінімумами, визначається значення частоти як  $\omega = 2\pi/T$ . Експериментально встановлено, що частота коливань залежить від амплітуди  $\phi_i(t)$  (рис. 3.10). Лінійна залежність  $\omega(\phi_i(t))$  вказує на те, що потенціал, створений магнітним полем пристрою, є ангармонічним і може бути представлений як

$$U(\phi) = \frac{1}{2}K\phi^2 - \varepsilon|\phi^3| + O(\phi^4), \qquad (3.2.7)$$

де  $\varepsilon$  – параметр ангармонічності.

Значення частоти  $\omega(\phi_i(t))$  отримано з використанням лінійної апроксимації експериментальних даних (рис. 3.10) та взято ліміт при  $\phi_i(t) \longrightarrow 0$ .



Рис. 3.9: Зміна амплітуди коливань як функції часу для навантаження  $N = 4.9 \cdot 10^{-2}$  Н та додаткової ваги  $\Delta m = 3 \cdot 10^{-4}$ кг,  $\gamma = 0.267^{-1}$ .  $\circ$  — положення максимумів,  $\diamond$  — положення мінімумів.

Параметри I та K приладу отримуються наступним способом. До маятника прикріплюється доважка  $\Delta m$  на відстані l (l = 8 мм) від осі маятника. За цих обставин  $I = I_0 + \Delta m l^2$ ,  $K = K_0 + \Delta m g l$ , де 9.81 м/с<sup>2</sup>, та частота:

$$\omega^{2}(\Delta m) = \frac{K_{0} + gl\Delta m}{I_{0} + l^{2}\Delta m} - \frac{1}{4}\gamma^{2}.$$
(3.2.8)

Нехтуючи згасанням коливань ( $\gamma = 0$ ), отримуємо  $\omega_0^2 \equiv \omega^2(0) = K_0/I_0$  та  $\omega^2(\infty) = g/l$ .

Використовуючи три доважки  $\Delta m = 0.3, 0.6, 0.9$  грам та апроксимуючи залежність  $\omega(\Delta m)$  згідно з формулою, 3.2.8 можна знайти параметри приладу  $I_0$  та  $K_0$  (рис. 3.11).

У такий спосіб отримано наступні результати: момент інерції маятника  $I_0 = 1.2 \cdot 10^{-6}$  кг·м<sup>2</sup>, та параметр  $K_0$ , що залежить від магнітного поля (таблиця 3.1).


Рис. 3.10: Залежність частоти від амплітуди  $\omega(\phi)$  для нормального навантаження  $N = 4.9 \cdot 10^{-2}$  Н та додаткової ваги  $\Delta m = 3 \cdot 10^{-4}$  кг.

#### 3.2.3 Місце контакту

Для розрахунку площі контакту двох твердих тіл застосовується теорія Герца (1.1.1). Розподіл тиску в контакті СК та плоскої поверхні скла описується як

$$p(r) = p_0 \left(1 - r^2 / r_0^2\right)^{1/2}, \qquad (3.2.9)$$

де  $p_0$  — значення максимального тиску в центрі контакту,  $r_0$  — радіус контакту. Навантаження N в місці контакту виражається як

$$N = \int_0^{r_0} dr \ 2\pi r p(r). \tag{3.2.10}$$

Для визначення радіусу контакту  $r_0$  при різних N використано оптичний метод (розділ 2, п. 2.4.5). У такий спосіб отримано для  $N = 3.92 \times 10^{-2}$  H,  $r_0 = (1.85 \pm 0.1) \times 10^{-4}$  м; для  $N = 4.9 \times 10^{-2}$  H,  $r_0 = (1.97 \pm 0.1) \times 10^{-4}$  м; і для  $N = 5.89 \times 10^{-2}$  H,  $r_0 = (2.1 \pm 0.1) \times 10^{-4}$  м.



Рис. 3.11: Функція  $\omega(\Delta m)$  для нормального навантаження  $N = 4.9 \cdot 10^{-2}$  Н.

Навантаження, $10^{-2}$ Н	$K_0, 10^{-5} \text{ кг·м}^2 \text{c}^{-1}$	$\omega_0, c^{-1}$
3.92	5.27	6.67
4.9	5.44	6.54
5.89	5.76	6.35

Табл. 3.1: Параметри приладу

## 3.2.4 Коефіцієнт кінетичного тертя $\mu_{k0}$

Коефіцієнт тертя визначається як

$$\mu_k(v) = \mu_{k0} + (I/N)\beta v, \qquad (3.2.11)$$

де  $v(r) = r\dot{\phi}$ . Повний момент сил тертя записується як

$$M_f = -\int_0^{r_0} [r\mu_k(v)p(r)] \cdot 2\pi r \ dr = M_{f0} + M_{fv}. \tag{3.2.12}$$

Після інтегрування отримуємо

$$M_{f0} = -\frac{3\pi}{16} r_0 \mu_{k0} N \tag{3.2.13}$$

i

$$M_{fv} = -\frac{2}{5} I r_0^2 \beta \dot{\phi} . \qquad (3.2.14)$$

Використовуючи параметри приладу та враховуючи тертя пари CK/скло, повне рівняння руху можна записати як

$$I\ddot{\phi} + \gamma I\dot{\phi} + K\phi = M_f, \qquad (3.2.15)$$

а у розгорнутому вигляді

$$I\ddot{\phi} + \tilde{\gamma}I\dot{\phi} + K\phi = M_{f0} = -\mu_{k0}N_f\operatorname{sgn}(\dot{\phi}), \qquad (3.2.16)$$

де  $\tilde{\gamma} = \gamma + (2/5)r_0^2\beta$  і  $N_f = (3\pi/16)r_0N$ .

У безрозмірному вигляді рівняння руху має вигляд:

$$\ddot{\psi} + 2\xi\dot{\psi} + \psi = -\mu_{k0}\operatorname{sgn}(\dot{\psi}),$$
 (3.2.17)

де  $\psi = K\phi/N_f$ ,  $2\xi = \tilde{\gamma}/\Omega$ ,  $\Omega^2 = K/I$ , i  $\tau = \Omega t$ .

Точний розв'язок рівняння (3.2.17) можна представити як [143]:

$$\psi + \mu_{k0} \text{sgn}(\dot{\psi}) = [\psi_0 + \mu_{k0} \text{sgn}(\dot{\psi})] e^{-\xi(\tau - \tau_0)} [\cos(\tilde{\omega}[\tau - \tau_0] + \tilde{\beta}\sin(\tilde{\omega}[\tau - \tau_0])], \quad (3.2.18)$$
  

$$\text{de } \tilde{\omega} = \sqrt{1 - \xi^2} \text{ i } \tilde{\beta} = \xi/\sqrt{1 - \xi^2}.$$

Узагальнюючи рівняння (3.2.18) на весь період коливання з  $\tau_n$  до  $\tau_{n+1} = \tau_n + \pi/\omega$  і враховуючи, що  $\psi(0) = \psi_0$ ,  $\dot{\psi}(0) = 0$ , а також  $\psi_n = \psi(\tau_n)$ , отримуємо вираз для  $\mu_{k0}$ 

$$\mu_{k0} = \frac{\psi a^{2p} - \psi_{2p}}{1 + a^2 + 2\sum_{i=1}^{2p-1} a_i} , \qquad (3.2.19)$$

де  $a = \exp(-\tilde{\beta}\pi).$ 

#### 3.2.5 Тертя трибологічних пар сталева кулька/поверхня

При отриманні коефіцієнту  $\mu_{k0}$  перші 10-15 секунд коливань ігноруються (рис. 3.12), оскільки на початковому інтервалі швидке падіння амплітуди осциляцій спричиняє істотне відхилення від істинної величини. В даному випадку реальне значення  $\mu_{k0}$  визначається з платоподібної ділянки  $\mu_{k0}(t)$  на рис.3.12.



Рис. 3.12: Еволюція коефіцієнту тертя  $\mu_{k0}(\tau)$  для навантаження  $N = 4.9 \times 10^{-2}$  Н та доважки  $\Delta m = 3 \times 10^{-4}$  кг для пари СК/скло. Інтервал, який відповідає кінетичному коефіцієнту тертя  $\mu_{k0} = 0.152$ , відмічений сірою стрілкою.

Для декількох режимів знайдено значення коефіцієнтів тертя для пари СК/скло (таблиця 3.2). Отримано коефіцієнти тертя для трибологічних пар СК/поверхня(Al, Cu, Ni, Mo, Au тощо). Результати представлені на рис. 3.13 і в таблиці 3.3 добре узгоджуються з літературними даними.

Навантаження $N, 10^{-2}$ Н				
$\Delta m, 10^{-4}$ кг	3.92	4.9	5.89	
3	$0.159 \pm 0.005$	$0.152 \pm 0.002$	$0.173 \pm 0.003$	
6	$0.153 \pm 0.005$	$0.142 \pm 0.005$	$0.148 \pm 0.003$	
9	$0.151 \pm 0.003$	$0.151 \pm 0.005$	$0.158 \pm 0.005$	

Табл. 3.2: Кінетичний коефіцієнт тертя  $\mu_{k0}$  пари сталь/скло

Табл. 3.3: Кінетичний коефіцієнт тертя  $\mu_{k0}$  для трибологічних пар сталева кулька/поверхня

Поверхня	$\mu_{k0}, MЛT$	$\mu_{k0}$ , літературні дані
Al	$0.60 \div 0.61$	0.61 [1]
Cu	$0.50 \div 0.53$	0.53 [1]
СКЛО	$0.15 \div 0.17$	-
Ni	$0.59 \div 0.62$	-
Mo	$0.65 \div 0.66$	-
Au	$0.34 \div 0.35$	-

### 3.2.6 Тертя пари сталева кулька / золото

Досліджено вплив шорсткості поверхні на тертя трибопар сталева кулька/поверхня золота. На рис. 3.14а наведено залежність коефіцієнтів тертя  $\mu_{ko}(\tau)$  для відпаленої та невідпаленої поверхонь золота при навантаженнях  $4.9 \cdot 10^{-3}$  H. На відповідних СТМ-зображеннях (рис.3.14) відпалена поверхня представлена сукупністю латерально протяжних атомно-гладких терас, тоді як структура невідпаленої поверхні "зерниста".

Для невідпаленої поверхні спостерігається сходинка на початку залежності  $\mu_{ko}(\tau)$ . Стрибок у значеннях коефіцієнту тертя (з ~ 0.7 до ~ 0.37) пояснюється зміною рельєфу "зернистої" поверхні під впливом зонду. В місцях точкових конта-



Рис. 3.13: Еволюція коефіцієнту  $\mu_{k0}(\tau)$  для трибологічних пар сталева кулька/поверхні( $\diamond$  – Al,  $\Box$  – Cu,  $\diamond$  – скло).

ктів кульки з окремими зернами відбувається їх оплавлення на початковій стадії вимірювань. Внаслідок цього поверхня стає атомно-гладкою ("механічний відпал").

На рис.3.14б схематично зображено контакт кульки з поверхнями. У разі невідпаленої поверхні кулька може деформувати (можливо, оплавляти) окремі зерна впродовж коливання маятника і заглиблюватись у зразок. Шорсткість невідпаленої поверхні в місці контакту зменшується, а значення коефіцієнта тертя  $\mu_{k0}(\tau)$ наближається до значення відпаленої поверхні, що підтверджується результатами експериментів.

Методом оптичної мікроскопії було визначено радіус контакту  $r_0$  сталевої кульки із поверхнею золота ( $r_0 = (1.0 \pm 0.05) \cdot 10^{-5}$ м). Отже, за однакових умов експерименту для невідпаленої поверхні золота процес вимірювання на початковій стадії є руйнівним, тоді як для атомно-гладкої поверхні він є неруйнівним.



Рис. 3.14: (а) Еволюція коефіцієнта тертя  $\mu_{k0}(\tau)$  для трибологічної пари СК/золото. Контакт СК з відпаленою (атомно-гладкою) (в) і невідпаленою (зернистою) (г) поверхнями золота; СТМ-зображення (д) атомно-гладкої та (е) шорсткої поверхонь золота. • — невідпалена поверхня,  $\circ$  — 4хв. після відпалу,  $\Box$  — відпалена поверхня,  $\diamond$  — слюда.

# Висновки до розділу 3

- Розроблено та виготовлено прилад для вимірювання тертя магнітний левітаційний трибометр. Створено програмне забезпечення для накопичення, обробки та візуалізації експериментальних даних.
- Запропоновано та апробовано принципово новий метод вимірювання коефіцієнтів тертя між парою матеріалів за допомогою магнітного левітаційного трибометра. Проведено калібрування приладу, експериментально встановлено його I<sub>0</sub> та K<sub>0</sub> параметри для неруйнівних режимів вимірювань. Експериментальні результати, отримані в режимі сухого тертя, для пар матеріалів (CK/Cu, CK/Al) добре узгоджуються з відомими літературними даними.
- Досліджено вплив шорсткості поверхні на коефіцієнт тертя µ<sub>k0</sub> на прикладі відпаленої (атомно-гладкої) та невідпаленої (зернистої) поверхонь золота. Стрибок у значеннях коефіцієнта тертя (з ~ 0, 7 до ~ 0, 37) пояснено зміною

рельєфу поверхні в точці контакту із "зернистої"на "атомно-гладку"під дією сталевої кульки.