

doi: <https://doi.org/10.15407/dopovidi2018.11.040>

УДК 53.083, 539.6

**А.А. Васько, В.Є. Куценко,
А.А. Марченко, О.М. Браун, А.Г. Наумовець**

Інститут фізики НАН України, Київ

E-mail: artem.vasko@ukr.net

Дослідження трибологічних властивостей наноструктурних об'єктів на атомно-гладких поверхнях

Представлено академіком НАН України А.Г. Наумовцем

Розроблено і апробовано принципово новий метод для дослідження тертя в точковому контакті за допомогою левітуючого в магнітному полі маятника. Головна перевага методу полягає в тому, що він забезпечує неруйнівний режим вимірювань для надтонких (в граничному випадку моношарових) змащувальних плівок. Метод дозволяє оперативно проводити вимірювання коефіцієнтів тертя в режимах сухого тертя та в присутності змащувальної плівки. В якості змащувальних плівок використані самовпорядковані моношари n -алканів n - C_nH_{2n+2} ($n=24$, тетракозан та $n=48$, октатетракоктан), нанесені на атомно-гладкі поверхні високоорієнтованого піролітичного графіту (ВОПГ). Структура моношарів досліджена за допомогою сканувального тунельного мікроскопа (СТМ) з молекулярним розділенням. Встановлено, що коефіцієнт тертя немонотонно залежить від довжини молекули. Отримані результати пояснюються в рамках моделі, яка базується на несумірності алкільного ланцюга і підкладки графіту.

Ключові слова: коефіцієнт тертя, сухе тертя, атомно-гладкі поверхні, моношарові плівки, сила тертя ковзання.

Площа контакту двох поверхонь, їх шорсткість та шар змащувального матеріалу між ними відіграють ключову роль у визначенні трибологічних параметрів досліджуваної системи. Широкий спектр експериментальних методів дає змогу досліджувати вплив одного або декількох факторів на процес тертя. Фрикційна, сканувальна і атомно-силова мікроскопія дозволяють ідентифікувати дефекти інтерфейсів тертя на атомарному рівні [1–3]. У той час як методи похилої площини або поєднання похилої площини і маятника дозволяють виконувати швидкі вимірювання, але без врахування шорсткості досліджуваних поверхонь [4]. Окрім того, для більшості експериментальних методів існує ряд все ще невирішених задач, що мають значний вплив на коректність трибологічних вимірювань, таких як усунення руйнівних режимів досліджень, контроль області контакту, отримання бездефектних поверхонь, багатокомпонентність складу змащувального матеріалу.

Ми запропонували принципово нову концепцію дослідження тертя в точковому контакті за допомогою магнітного левітаційного трибометра. Запропонований метод виключає

© А.А. Васько, В.Є. Куценко, А.А. Марченко, О.М. Браун, А.Г. Наумовець, 2018

Рис. 1. Схема магнітного левітаційного трибометра (а) та залежність кутового відхилення маятника як функції часу $\phi(t)$ (б) для пари сталь/відпалена поверхня золота для нормального навантаження $N = 4,9 \cdot 10^{-2}$ Н (б). Положення максимумів позначено червоним кольором

руйнування досліджуваних поверхонь в процесі вимірювання [5], що досягається за допомогою зменшення області контакту та прецизійного контролю навантаження між контактуючими поверхнями. Оптимальний режим вимірювань контролюється оптичним методом. У якості змащувальної плівки використовували самовпорядковані моношарові плівки нормальних алканів $C_{24}H_{50}$ та $C_{48}H_{98}$ адсорбовані на атомно-гладких поверхнях графіту.

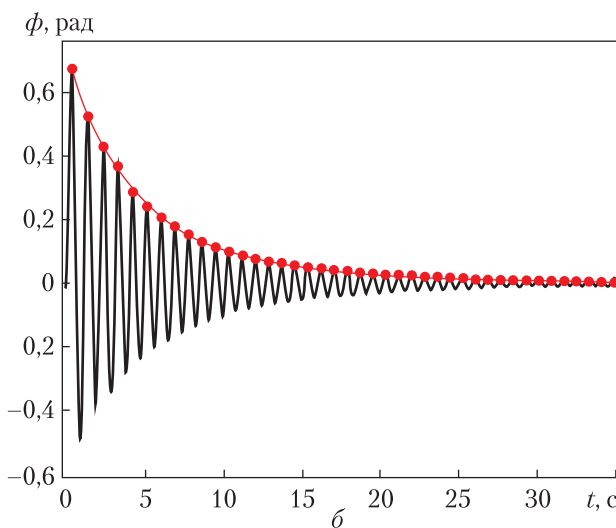
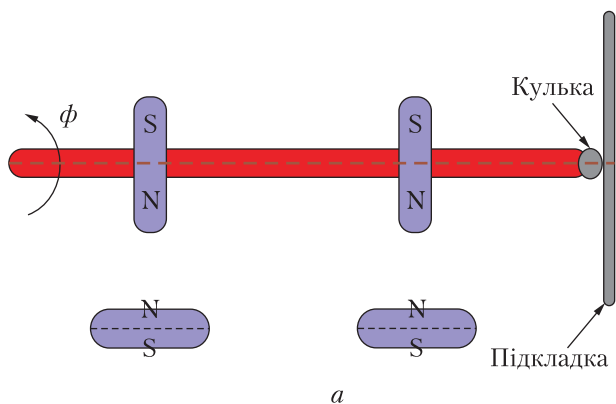
Було отримано значення коефіцієнтів тертя в режимах сухого тертя та за наявності змащувального матеріалу.

Експериментальне устаткування. Матеріали. В якості підкладок використовували свіжесколоти поверхні монокристалу високоорієнтованого піролітичного графіту ("GoodFellow"). Моношарові плівки наносили шляхом осадження із розчинів. У якості розчинників використовували *n*-тетрадекан ($C_{14}H_{30}$). Концентрацію і об'єм розчину (у перерахуванні на одиницю площі підкладки) підбирали експериментально так, що після повного осадження досліджуваних молекул на поверхні ВОПГ формувалася моношар. Нанесення проводилось на підкладки кімнатної температури з підігрітих до ~ 50 °С розчинів. Контроль товщини покриття проводили по СТМ зображеннях з субнанометровим розділенням.

Структуру моношарів досліджували методом СТМ на інтерфейсі рідина/тверде тіло комерційним СТМ (NT-MDT, Росія). Вістря виготовляли методом механічного заточування Pt–Ir дроту діаметром 0,25 мм. СТМ зображення записували в режимі постійного струму при тунельних напругах 50–300 мВ та тунельних струмах 30–100 пА. Будь-яке фільтрування СТМ зображень не проводили, окрім віднімання середнього нахилу площини сканування.

Магнітний левітаційний трибометр. Принципову схему експериментальної установки для вимірювання коефіцієнтів тертя між двома твердими матеріалами представлено на рис. 1.

Левітаційний трибометр складається з двох основних елементів: стрижнеподібного маятника з двома магнітами на ньому і магнітної подушки під ним. Магніти забезпечують зависання маятника. Металева кулька розташована на кінці маятника. Досліджуваний зразок



закріплюється на вертикальному тримачі перед кулькою. В процесі вимірювань маятник виводиться з положення рівноваги і коливається навколо своєї вісі з затухаючою амплітудою. Кутове відхилення маятника реєструється як функція часу $\phi(t)$ (рис. 1, б). Коефіцієнт тертя μ визначається з кривої затухання коливань маятника.

Нормальне навантаження в трибологічній парі контролюється кутом нахилу опорної поверхні маятника α по відношенню до горизонту. При зменшенні кута нахилу досягається неруйнівний режим вимірювань. Поверхні в області контакту до і після МЛТ вимірювань досліджували за допомогою оптичного мікроскопа та СТМ.

Теоретична частина. Повне рівняння руху може бути записано у вигляді

$$I\ddot{\phi} + \gamma I\dot{\phi} + K\phi = -\mu_{k0} N \text{sign}(\dot{\phi}), \quad (1)$$

де ϕ – кутове відхилення маятника; I – повний момент інерції; K – вплив зовнішнього магнітного поля; γ – коефіцієнт згасання; N – нормальне навантаження; μ_{k0} – коефіцієнт кінетичного тертя (незалежний від швидкості). Точне рішення рівняння (1) можна знайти в [6]:

$$\psi + \mu_{k0} \text{sign}(\dot{\psi}) = [\psi_0 + \mu_{k0} \text{sign}(\dot{\psi})] \cdot e^{\xi(\tau - \tau_0)} [\cos(\omega(\tau - \tau_0)) + \beta \sin(\omega(\tau - \tau_0))], \quad (2)$$

де $\psi = \frac{K\phi}{N}$; $\xi = \frac{\tilde{\gamma}}{2Q}$; $Q^2 = \frac{K}{I}$; $\tau = Qt$; ψ – безрозмірне кутове відхилення маятника; ξ – безрозмірний коефіцієнт згасання; γ – загальний коефіцієнт тертя; ω – безрозмірна власна частота коливань; Ω – кутова частота; τ – безрозмірний час.

У нашій попередній роботі [7] було показано, що вираз μ_{k0} виведено з рівняння (2) шляхом його узагальнення на повний період коливань:

$$\mu_{k0} = \frac{\Phi_0 a_p^2 - \Phi_{2p}}{1 + a^2 + 2 \sum_{i=1}^{2p-i} a_i} \quad (3)$$

де $a = e^{-\tilde{\beta}\pi}$; $\tilde{\beta} = \frac{\xi}{\sqrt{1 - \xi^2}}$ індекс p номерує положення максимумів. Типова експериментальна залежність представлена на рис. 1, б.

Результати та обговорення. *Сухе тертя.* Коефіцієнти тертя було визначено для трибологічних пар сталеві кулька та поверхонь Al, Cu, Ni, Mo та Au:

Трибологічна пара	Коефіцієнт тертя, μ_{k0}
кулька / слюда	0,18
кулька / невідпалена поверхня золота	0,63
кулька / відпалена поверхня золота	0,34
кулька / Cu	0,50 – 0,53 [4]
кулька / Al	0,60 – 0,61 [4]
кулька / Ni	0,59 – 0,62
кулька / Mo	0,65 – 0,66
кулька / скло	0,15 – 0,17

Отримані результати добре узгоджуються з наведеними в літературі експериментальними даними [4].

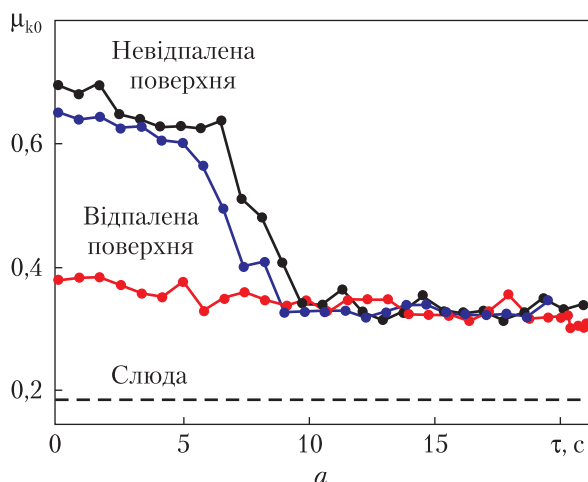
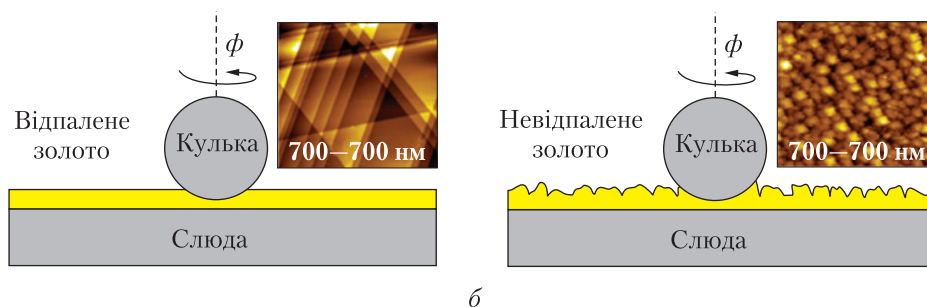


Рис. 2. Еволюція коефіцієнта тертя $\mu_{k0}(\tau)$ для трибологічної пари сталь/золото (а): червоні точки + лінія — відпалена поверхня золота, сині точки + лінія — поверхня золота після відпалу (4 хв), чорні — невідпалена поверхня золота; б — контакт сталеві кульки з відпаленою (атомно-гладкою) і невідпаленою (шорсткою “зернистою”) поверхнями золота



На рис. 2, а зображено залежність коефіцієнта тертя $\mu_{k0}(\tau)$ для відпаленої та невідпаленої поверхонь золота. Як видно на відповідних СТМ зображеннях, відпалена поверхня золота представляє собою сукупність латерально протяжних атомно-гладких терас, у той час як структура невідпаленої поверхні “зерниста”.

Звертає на себе увагу наявність чітко вираженої сходинки на початку вимірювань на кривій для невідпаленої поверхні. Стрибок у значеннях коефіцієнта тертя (з $\sim 0,7$ до $\sim 0,37$) можна пояснити зміною рельєфу “зернистої” поверхні під впливом зонду. Ми вважаємо, що точкові контакти кульки з окремими зернами призводять до їх оплавлення на початковій стадії вимірювань, і таким чином поверхня стає атомно-гладкою (“механічний відпал”, див. рис. 2, б, вставки СТМ зображень).

На рис. 2, б схематично зображено контакт кульки з досліджуваними поверхнями. У випадку невідпаленої поверхні кулька може деформувати (можливо, оплавляти) окремі зерна впродовж коливання маятника і заглиблюватись у зразок. Таким чином, шорскість невідпаленої поверхні в зоні контакту зменшується, а значення коефіцієнта тертя μ_{k0} наближається до значення відпаленої поверхні, що підтверджується результатами експерименту.

За допомогою оптичного методу було визначено радіус контакту сталеві кульки і величину заглиблення, які відповідно становлять $r = (9,75 \pm 0,4) \cdot 10^{-6}$ м і ~ 40 нм, товщина плівки золота складає 150 ± 50 нм.

Таким чином, можна підсумувати, що при обраних умовах експерименту для невідпаленої поверхні процес вимірювання на початковій стадії є руйнівним, у той час як для атомно-

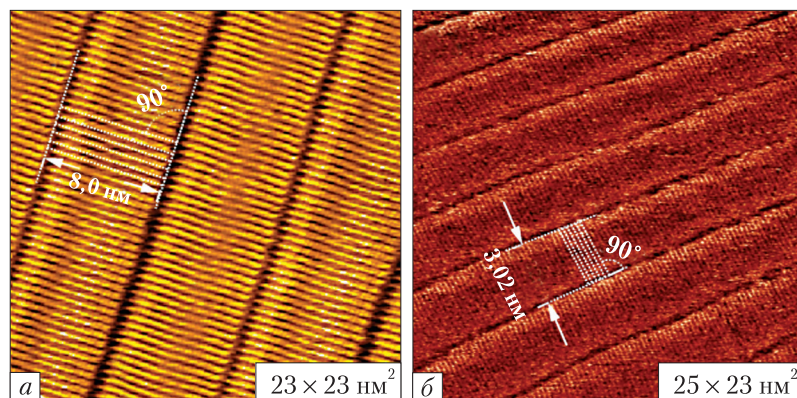


Рис. 3. СТМ зображення моношару: *a* – $n\text{-C}_{48}\text{H}_{98}$; *б* – $n\text{-C}_{24}\text{H}_{50}$ на поверхні графіту. Кожна яскрава пляма відповідає окремим CH_2 -групам молекул. Параметри тунелювання: $U_t = 100$ мВ; $I_t = 50$ пА

гладкої поверхні він неруwnівний. Останнє має принципове значення для трибологічних досліджень моношарових плівок.

Тертя моношарових плівок алканів. Структура моношарів. Молекули $\text{C}_{48}\text{H}_{98}$ формують високовпорядковані моношари з ламелеподібною структурою. Пакування молекул у ламелях не відрізняється від раніше запропонованого для n -алканів [8]. Головні вісі молекул орієнтовані перпендикулярно до борозенок між ламелями та вздовж напрямку $\langle 100 \rangle$ поверхні графіту. Відстань між молекулами в ламелях становить близько 0,48 нм, а між сусідніми яскравими плямами вздовж головних осей молекул – 0,25 нм, що добре узгоджується з періодом алкільного ланцюга. Оскільки, контраст СТМ зображень визначається як підкладкою, так і CH_2 -групами молекул, модуляція контрасту вздовж осі молекули спричинена несумірністю між періодами алкільного ланцюга та решітки ВОПГ. Кількість яскравих плям з підвищеним контрастом вдвічі менша, ніж кількість атомів вуглецю у молекулах, що зумовлено нееквівалентністю розташування CH_2 -груп молекул відносно α -, β -атомів підкладки графіту. Аналогічну структуру ми отримали для моношарів $\text{C}_{24}\text{H}_{50}$ (рис. 3, б).

Трибологічні властивості. Ми провели також МЛТ вимірювання коефіцієнта тертя μ_{k0} для трибологічної пари сталева кулька ($R = 0,8$ мм) та моношару n -алканів, що адсорбований на атомно-гладку поверхню графіту. Таким чином, адсорбована плівка відіграла роль мастила. Беручи до уваги можливість руйнування моношару n -алкану, ми також отримали значення μ_{k0} для пари кулька/графіт при постійному нормальному навантаженні, $N = 4,9 \cdot 10^{-3}$ Н.

Трибологічні пари	μ_{k0}
кулька / C_{24} / графіт	0,48
кулька / C_{48} / графіт	0,81
кулька / графіт	0,05

Для пояснення істотної відмінності в отриманих значеннях μ_{k0} , ми використали одновимірну модель, розроблену в наших попередніх роботах для адсорбційної системи n -алкан/ $\text{Au}(111)$ [9, 10]. Модель була адаптована для випадку n -алкан/графіт з урахуванням періодичності підкладки графіту вздовж напрямку $\langle 100 \rangle$ ($T_{\text{гр}} = 0,246$ нм). Нагадаємо, що в цій моделі молекули алканів розглядаються як сукупність періодично розташованих центрів у відповідності з позиціями CH_2 -груп, включаючи метильні групи $-\text{CH}_3$. Головна

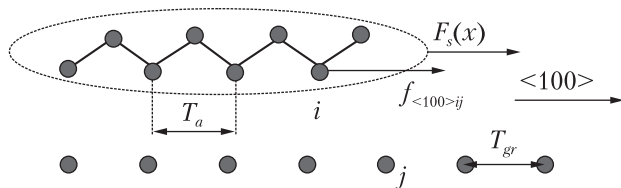
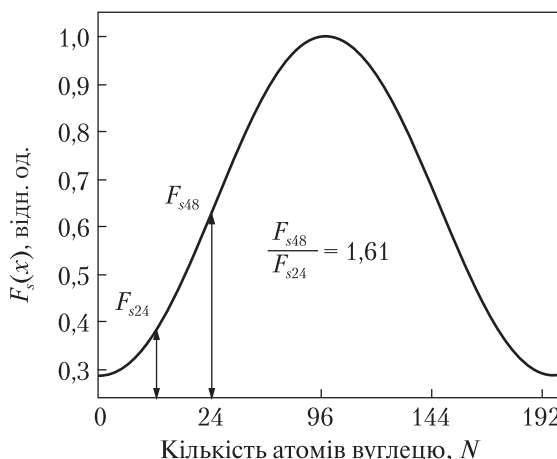


Рис. 4. Варіація сили тертя ковзання $F_s(x)$ як функція довжини молекули n -алкану (кількість атомів вуглецю в ланцюзі). Зверху: схематичне зображення молекули, що рухається уздовж атомної борозенки графіту



вісь молекули паралельна напрямку $\langle 100 \rangle$. Довжини зв'язків та кути між ними вважаються незмінними (жорстка молекула). Підкладка графіту розглядається як система періодичних лінійних центрів у відповідності з позиціями атомів вуглецю вздовж $\langle 100 \rangle$. Обидві взаємодії молекула—підкладка та молекула—молекула описуються стандартним потенціалом 6–12 Ленарда–Джонса. Вирази для сили взаємодії між центрами отримуються з цього потенціалу. Розглянемо спочатку варіацію сили між однією молекулою та підкладкою, коли ця молекула рухається уздовж напрямку $\langle 100 \rangle$ в межах періоду T_{gr} (рис. 4).

Підсумовування компонент $f_{\langle 100 \rangle ij}$ дає силу ковзання $F_s(x)$ (див. [10]). Очевидно, що амплітуда $F_s(x)$, як і μ_{k0} , залежить від довжини молекули. Варіація $F_s(x)$ як функції довжини молекули представлена на рис. 4.

Співвідношення амплітуд сил ковзання для $C_{48}H_{98}$ і $C_{24}H_{50}$, оцінених з рис. 4, становить 1,61. Отримані значення коефіцієнтів тертя для цих алканів рівні $\mu_{48} = 0,81$ і $\mu_{24} = 0,48$, відповідно. Співвідношення $\mu_{48}/\mu_{24} = 1,68$ добре узгоджується з розрахованим для відповідних сил ковзання ($F_{s48} / F_{s24} = 1,61$).

У роботі запропоновано та реалізовано принципово новий метод вимірювання коефіцієнтів тертя між парою матеріалів за допомогою магнітного левітаційного трибометра. Метод дозволяє оперативно здійснювати точні вимірювання в точковому контакті. Головна перевага методу полягає в тому, що він забезпечує неруйнівний режим вимірювань для надтонких (в граничному випадку моношарових) змащувальних плівок. Експериментальні результати, отримані в режимі сухого тертя, для пар матеріалів (сталь / Cu, сталь / Al та ін.) добре узгоджуються з відомими табличними даними.

Використовуючи розроблений трибометр, ми дослідили тертя моношарових плівок тетракозану ($C_{24}H_{50}$), октатетракозану ($C_{48}H_{98}$), адсорбованих на атомно-гладку поверхню графіту. Виявлено, що моношарові плівки обох алканів мають однакове пакування, але істотно різні коефіцієнти тертя. Відмінність трибологічних властивостей пояснюється в рамках одновимірної моделі, яка базується на сумірності алкільного ланцюга і підкладки графіту.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Binnig G., Quate C.F., Gerber C. Atomic Force Microscope. *Phys. Rev. Lett.* 1986. **56**. doi: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.56.930>
2. Mate C.M., McClelland G.M., Erlandsson R., Chang S. Atomic scale friction of a tungsten tip on a graphite surface. *Phys. Rev. Lett.* 1987. **59**, P. 1942–1945.
3. Mate C.M. Atomic Scale Friction, in: B. Bhushan (Ed.). *Handbook of Micro/Nano Trib.* Boca Raton: CRC Press. 1995
4. Serway R.A., Beichner R.J. *Physics for Scientists and Engineers.* Saunders College Publishing. Orlando, FL. 5th Ed. 2000.
5. Denape J. Third body concept and wear particle behavior in dry friction sliding conditions. In: *Tribological aspects in modern aircraft industry. Trans. Tech. Pub.* 2015. **640**. P. 1–12.
6. Rigaud E., Perret-Liaudet J., Belin M., Joly-Pottuz L., Martin J.-M. An original dynamic tribotest to discriminate friction and viscous damping. *Trib. Inter.* 2010. **43**. P. 320–329.
7. Vasko A.A., Braun O.M., Marchenko O.A. et al. Magnetic Levitation Tribometer: A Point-Contact Friction. *Tribol. Lett.* 2018. **66**. P. 74. doi: <https://doi.org/10.1007/s11249-018-1024-z>
8. Askadskaya L., Rabe J.P. Anisotropic molecular dynamics in the vicinity of order-disorder transitions in organic monolayers. *Phys. Rev. Lett.* 1992. **69**(9). P. 1395–1398.
9. Marchenko O., Cousty J. Molecule length-induced reentrant self-organization of alkanes in monolayers adsorbed on Au(111). *Phys. Rev. Lett.* 2000. **84**. P. 5363–5366.
10. Marchenko A., Cousty J. “Magic size” effect in the packing of n-alkanes on Au(111): evidence of lowered sliding force for molecules with specific length. *Wear.* 2003. **254**. № 10. P. 941–944.

Надійшло до редакції 16.08.2018

REFERENCES

1. Binnig, G., Quate, C. F. & Gerber, C. (1986). Atomic Force Microscope. *Phys. Rev. Lett.* 56. doi: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.56.930>
2. Mate, C. M., McClelland, G. M., Erlandsson, R. & Chang, S. (1987). Atomic scale friction of a tungsten tip on a graphite surface. *Phys. Rev. Lett.* 59, 1942-1945.
3. Mate, C.M. (1995). Atomic Scale Friction, in: B. Bhushan (Ed.), *Handbook of Micro/Nano Trib.*, Boca Raton: CRC Press.
4. Serway, R. A. & Beichner, R. J. (2000). *Physics for Scientists and Engineers.* Saunders College Publishing, Orlando, FL, 5th Ed.
5. Denape, J. (2015). Third body concept and wear particle behavior in dry friction sliding conditions. *Tribological aspects in modern aircraft industry. Trans. Tech. Pub.*, 640, pp. 1-12.
6. Rigaud, E., Perret-Liaudet, J., Belin, M., Joly-Pottuz, L. & Martin, J.-M. (2010). An original dynamic tribotest to discriminate friction and viscous damping. *Trib. Inter.* 43, pp. 320-329.
7. Vasko, A. A., Braun, O. M., Marchenko, O. A. et al. (2018). Magnetic Levitation Tribometer: A Point-Contact Friction. *Tribol. Lett.* 66: 74. doi: <https://doi.org/10.1007/s11249-018-1024-z>
8. Askadskaya, L. & Rabe, J. P. (1992). Anisotropic molecular dynamics in the vicinity of order-disorder transitions in organic monolayers. *Phys. Rev. Lett.* 69(9), pp. 1395-1398.
9. Marchenko, O. & Cousty, J. (2000). Molecule length-induced reentrant self-organization of alkanes in monolayers adsorbed on Au(111). *Phys. Rev. Lett.* 84, pp. 5363-5366.
10. Marchenko, A. & Cousty, J. (2003). “Magic size” effect in the packing of n-alkanes on Au(111): evidence of lowered sliding force for molecules with specific length. *Wear*, 254(10), pp. 941-944.

Received 16.08.2018

А.А. Васько, В.Е. Куценко,
А.А. Марченко, А.Н. Браун, А.Г. Наумовец

Институт физики НАН Украины, Киев
E-mail: artem.vasko@ukr.net

ИССЛЕДОВАНИЕ ТРИБОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НАНОСТРУКТУРНЫХ ОБЪЕКТОВ НА АТОМНО-ГЛАДКИХ ПОВЕРХНОСТЯХ

Разработан и апробирован принципиально новый метод для исследования трения в точечном контакте с помощью левитирующего в магнитном поле маятника. Главное преимущество метода заключается в том, что он обеспечивает неразрушающий режим измерений для сверхтонких (в предельном случае монослойных) смазочных пленок. Метод позволяет оперативно проводить измерения коэффициентов трения в режимах сухого трения и в присутствии смазочной пленки. В качестве смазочных пленок использовали самоупорядоченные монослои n -алканов $n\text{-C}_n\text{H}_{2n+2}$ ($n = 24$ тетракозан и $n = 48$, октатетракоктан), нанесенные на атомно-гладкие поверхности высокоориентированного пиролитического графита (ВОПГ). Структура монослоев исследовалась с помощью сканирующего туннельного микроскопа (СТМ) с молекулярным разрешением. Установлено, что коэффициент трения немонотонно зависит от длины молекулы. Полученные результаты объясняются в рамках модели, основанной на несоизмеримости алкильной цепи и подложки графита.

Ключевые слова: коэффициент трения, сухое трение, атомно-гладкие поверхности, монослойные пленки, сила трения скольжения.

A.A. Vasko, V.Ye. Kutsenko,
A.A. Marchenko, O.M. Braun, A.G. Naumovets
Institute of Physics of the NAS of Ukraine, Kiev
E-mail: artem.vasko@ukr.net

INVESTIGATION OF TRIBOLOGICAL PROPERTIES OF NANOSTRUCTURED OBJECTS ON ATOMIC-SMOOTH SURFACES

A fundamentally new method for the study of the friction in a point contact with the help of a pendulum levitated in a magnetic field has been developed and tested. The main advantage of the method is non-destructive regimes of measurements for the ultrathin (e.g., monolayers) lubricant films. The method allows us to provide fast measurements of friction coefficients in regimes of dry friction and in the presence of a lubricant film. Self-assembled monolayers of n -alkanes $n\text{-C}_n\text{H}_{2n+2}$ ($n = 24$ tetracosan, and $n = 48$, octatetracontan) deposited on the atomic-smooth surfaces of highly oriented pyrolytic graphite (HOPG) are used for these purposes. The structure of monolayers is investigated, by using a scanning tunneling microscope (STM) with molecular resolution. The obtained results are explained in the frame of a simple one-dimensional model, which considers n -alkane chain adsorbed on the graphite substrate. Using this model, we have found that the sliding force acting on an n -alkane molecule depends on the molecular length in non-monotonic manner.

Keywords: friction coefficient, dry friction, atomically flat surfaces, monolayer films, friction sliding force.