



**WYDZIAŁ  
CHEMII**

Uniwersytet Łódzki



Łódź, 15 luty 2022 r.

Prof. nadzw. dr hab. Ireneusz Piwoński  
Katedra Technologii i Chemii Materiałów  
Wydział Chemii, Uniwersytet Łódzki

### RECENZJA

rozprawy doktorskiej Pana mgr. inż. Marka Weissa pt.:

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

wykonanej pod kierunkiem Pana dr. hab. Arkadiusza Ptaka, prof. Politechniki Poznańskiej (promotor)

w Zakładzie Fizyki Obliczeniowej i Nanomechaniki na Wydziale Inżynierii Materiałowej

i Fizyki Technicznej, Instytutu Fizyki Politechniki Poznańskiej.

#### Wstęp

W celu uzyskania podstawowej wiedzy na temat zjawisk adhezji, tarcia, zużycia oraz smarowania, a także procesów im towarzyszących w zakresie od atomów do mikroskali, należy dogłębnie poznać oraz zrozumieć mechanizmy i dynamikę interakcji zachodzących pomiędzy dwoma stykającymi się ciałami podczas ich ruchu względnego. W materiałach stosowanych w aplikacjach technologicznych, a zwłaszcza tribologicznych, charakterystycznym zjawiskiem zachodzącym na granicy styku obu ciał stanowiących parę tarciową jest tylko częściowe przyleganie do siebie powierzchni trących. Zachodzi ono w obrębie wielu punktów stycznych, co wynika z nierówności powierzchni. W konsekwencji rzeczywista powierzchnia styku różni się od powierzchni geometrycznej. W związku z tym od dawna dostrzega się potrzebę i znaczenie badań pojedynczych styków chropowatości, które determinują właściwości mikro/nanomechaniczne oraz mikro/nanotribologiczne oddziałujących powierzchni międzyfazowych w tarceniu granicznym.

Pojawienie się i rozpowszechnienie technik mikroskopowych takich jak mikroskopia sił atomowych (*ang. afm – atomic force microscopy*) wykorzystujących sondy skanujące oraz technik obliczeniowych do symulacji interakcji *ostrze sondy – powierzchnia* a także modeli matematycznych opisujących adhezję i tarcie, umożliwiło systematyczne badanie zjawisk międzyfazowych z wysoką rozdzielczością. Przyczyniło się także do rozwoju metod wytwarzania, modyfikacji oraz manipulowania strukturami w nanoskali. Przykładem mogą być badania realizowane z zastosowaniem wynalezionej w latach osiemdziesiątych XX w. przez Gerda Binniga i Heinricha Rohrera (IBM, Zurich) mikroskopu AFM pozwalającego na uzyskanie obrazów topograficznych w nanoskali oraz pomiar ultraniskich wartości sił (poniżej 1nN) występujących pomiędzy ostrzem zamontowanym na elastycznej belce a badaną powierzchnią.



Ciągle postępy w udoskonaleniu i poszerzaniu możliwości pomiarowych tych technik doprowadziły do dynamicznego rozwoju badań w zakresie nanotribologii, obejmujące eksperymentalne i teoretyczne aspekty procesów międzyfazowych w skali od molekularnej do mikro zachodzących podczas tarcia adhezyjnego, zarysowania, zużycia, a także smarowania powierzchni trących za pomocą cienkich warstw związków chemicznych i nanomateriałów.

W tą bardzo istotną tematykę wpisuje się rozprawa doktorska Pana mgr. inż. Marka Weissa. Głównym celem badań przedstawionych w pracy jest charakterystyka tribologiczna w nanoskali wybranych cienkich powłok oraz nanomateriałów, a w szczególności wpływ adhezji, szybkości przesuwu oraz siły nacisku na ich tarcie suche. Autor podjął próbę odpowiedzi na pytanie jak zmieniają się siły adhezji oraz siły tarcia w funkcji szybkości separacji oraz szybkości skanowania w świetle istniejących praw i modeli teoretycznych opisujących zjawiska adhezji i tarcia dla wybranych obiektów badań będących warstwami różniącymi się składem chemicznym, grubością i budową. Osiągnięcie tego celu stanowiło poważne wyzwanie badawcze i wymagało od Doktoranta przeprowadzenia bardzo szerokiego zakresu eksperymentów. Obejmował on: 1) wybór obiektu badań, którym były trzy typy powłok - warstwy fluoroalkilosilanów na krzemie, monowarstwy tioli na złocie oraz płatki tlenku grafenu na krzemie; 2) przygotowanie warstw do badań, określenie ich topografii oraz analizę struktury i podstawowych właściwości fizykochemicznych; 3) przeprowadzenie szeregu pomiarów tribologicznych i adhezyjnych z wykorzystaniem sond do mikroskopii AFM.

#### Ocena merytoryczna pracy

Układ przedstawionej do recenzji pracy doktorskiej jest tradycyjny i zawiera część wstępną, przedstawiającą zagadnienia teoretyczne dotyczące adhezji oraz tarcia, a także zastosowane techniki pomiarowe. W pierwszej części pracy znajdziemy również streszczenie w jęz. polskim i angielskim oraz bardzo pomocną w lekturze listę skrótów i symboli. Badania własne obejmują charakterystykę topograficzną i fizykochemiczną warstw fluoroalkilosilanów, tioli oraz płatek grafenu, a następnie wyniki pomiarów sił adhezji i sił tarcia dla tych powłok wraz z ich analizą za pomocą modeli teoretycznych. Zakończenie pracy stanowią: podsumowanie i wnioski, tabela parametrów mikrobelek, spis tabel i rysunków, bibliografia licząca 309 pozycji literaturowych oraz dorobek Autora. W sumie praca zawiera ponad 243 strony i jak na doktorat jest to dość znaczna objętość, zwłaszcza, że Autor dołączył do dysertacji suplement w postaci cyfrowej na płycie CD, zawierający wiele uzupełniających obrazów mikroskopowych, wykresów oraz tabel z objaśnieniami. Autor zachował odpowiednie proporcje pomiędzy częścią teoretyczną i opisem badań własnych.

W rozdziale dotyczącym zagadnień wprowadzających, Autor przytacza szereg modeli teoretycznych niezbędnych do wyjaśnienia wyników uzyskanych w części pomiarowej. Przede wszystkim dotyczą one genezy zjawiska **adhezji** wraz z charakterystyką rodzajów oddziaływań wpływających na adhezję. Opisuje zjawiska związane z deformacją ciał będących w kontakcie fizycznym pod wpływem siły zewnętrznej, wykorzystując dobrze znane modele Hertz'a, JKR, DMT wraz z ich modyfikacjami.

Autor prezentuje także szereg modeli teoretycznych rozwijanych w ostatnich latach dotyczących procesów zrywania połączenia adhezyjnego. Podobny opis znajduje się w części prezentującej zjawisko **tarcia**, w której Autor przedstawia modele teoretyczne tarcia suchego, ze szczególnym uwzględnieniem zjawiska drgań ciernych. Należy podkreślić, że zaproponowany dobór tych modeli jest uzasadniony i adekwatny do opisu otrzymanych danych eksperymentalnych co pokazuje Autor w kolejnych rozdziałach.



Przytoczony ogólny opis badanych powłok nie budzi większych zastrzeżeń z drobnymi wyjątkami. Np. Autor stwierdza, że hydrolizie ulegają atomy... W reakcjach chemicznych hydrolizie nie ulegają atomy tylko grupy funkcyjne (str. 35), choć już w innych miejscach Autor używa terminu grupy funkcyjne. Podobne zastrzeżenie budzi zdanie na str. 39, – „*Wiązania atomów węgla z grupami funkcyjnymi mają hybrydyzację sp<sup>2</sup>*”. Otóż hybrydyzacja dotyczy raczej atomów, a dokładnie ich orbitali walencyjnych. Dane wiązanie jest zatem wynikiem ich hybrydyzacji. Wydaje się również, że krótki rozdział dotyczący podstaw mikroskopii sił atomowych oraz technik uzupełniających mógłby zostać pominięty bez szkody dla dysertacji. Natomiast opis stanowiska pomiarowego, metodologia pomiarów sił tarcia i adhezji oraz metodologia kalibracji mikrobelek pomiarowych uważam za niezwykle istotną część pracy wskazującą na wysoką dojrzałość naukową i dbałość eksperymentatora o precyzyjny dobór metod badawczych. W rozdziale 5.1.3 „*Obrazowanie AFM i SEM*” Autor opisując obrazy warstw fluorosilanów zauważa tworzenie się wysp o wielkości od kilkudziesięciu do kilkuset nanometrów, przy czym stosowany jest termin średnica. Autor nie precyzuje czy termin ten odnosi się do rozmiaru obiektu mierzonego w płaszczyźnie *x-y*, czy jest to równoznaczne z wysokością obiektu mierzoną w kierunku „*z*”? Moje zastrzeżenie budzi także interpretacja wyników przedstawionych na rys. 5.8, w której Autor stwierdza, że obraz jest jednorodny, co oznacza, że po usunięciu wierzchniej warstwy adsorbentu odsłonięto ten sam materiał w postaci dobrze związanej i ciągłej monowarstwy, czego dowodem ma być brak zmian w obrazie sygnału fazowego. Z własnego doświadczenia wiem, że taka interpretacja nie zawsze jest słuszna, gdyż może być odsłonięta tylko część warstwy lub nawet część materiału podłoża.

W rozdziale dotyczącym analizy zdeponowanych na powierzchni krzemu płatków tlenku grafenu Autor stwierdza, że poddaje analizie „*zmarszczki*” na pojedynczych płatkach. Być może tak jest, ale na załączonych obrazach topograficznych raczej trudno dostrzec, że są to pojedyncze płatki, choć nie jest to oczywiście wykluczone. Niefortunne jest również stwierdzenie na str. 108, że w temperaturze przekraczającej 100°C możliwe jest usunięcie większości zaadsorbowanych grup hydroksylowych i epoksydowych. Otóż grupy te są integralną częścią struktury chemicznej płatka tlenku grafenu i są połączone z siecią atomów węgla przez wiązania kowalencyjne, a nie zaadsorbowane, przez co stwierdzenie powyższe jest pewnym uproszczeniem. Wyjaśnienia wymaga także stwierdzenie, że wyższe miejsca na próbce można powiązać z tlenowymi grupami funkcyjnymi – rys. 5.29 str. 109 plus dalszy opis. W jaki sposób jest to powiązane? Czy są jakieś dane eksperymentalne uzyskane innymi technikami potwierdzające tą tezę? Nasuwa się też pytanie dlaczego proces redukcji tlenku grafenu przebiegał do 160°C. Co działo się powyżej tej temperatury?

Zasadniczą część pracy doktorskiej stanowiącej jej największą wartość są pomiary sił adhezji i pomiary tarciove. Autor zawarł w niej liczne wyniki pomiarów adhezji, które obrazują wpływ siły nacisku i szybkości separacji na ten parametr, zaś dla tarcia wpływ siły nacisku z uwzględnieniem szybkości przesuwu ostrza. Można zauważyć, że uzyskane dane oraz ich opis zgadza się z modelami teoretycznymi bazującymi np. na powiązaniu sił tarcia z rzeczywistą powierzchnią kontaktu.

Uważam, że dla wybranych układów, zwłaszcza dla warstw o grubości 40–60 nm interpretacja uzyskanych danych mogłaby być rozszerzona. Np. w przypadku warstw fluoroalkilosilanów Autor, wyjaśniając wpływ szybkości separacji na siły adhezji, posługuje się teorią zrywania i odtwarzania się wiązań adhezyjnych – str. 131. Takie podejście jest oczywiście potrzebne do udowodnienia tezy pracy. Jednak, czy w przypadku warstw fluoroalkilosilanów o wspomnianej grubości, nie należałoby uwzględnić również innych możliwości - np. właściwości sprężysto-lepkich takich układów oraz ich



podatności na relaksację? Zwłaszcza, że na kolejnych stronach (s. 136) Autor zauważa taką możliwość pisząc o wpływie deformacji plastycznej powierzchni próbek krystalicznych w kontekście interpretacji wartości kinetycznego współczynnika tarcia. Podobnie w przypadku badań zależności sił tarcia w funkcji siły nacisku, zauważyć można wyraźne różnice w przypadku warstw fluoroalkilosilanów o grubości kilku nanometrów (warstwy „cienkie”) oraz kilkudziesięciu nanometrów (warstwy „grube”). Ciekawym zjawiskiem zaobserwowanym w kilku przypadkach przez Doktoranta jest wielozakresowość mierzonej wielkości - współczynnik nachylenia prostej zmienia się w trakcie pomiaru. Autor wiąże ten efekt z deformacją warstwy silanowej i zmianą ułożenia cząsteczek na ostrzu sondy skanującej, co wydaje się racjonalnym wyjaśnieniem.

W kolejnych eksperymentach przedstawiono bardzo cenne wyniki, w których wykazano, że dla powłok fluoroalkilosilanowych dla zależności siły tarcia od siły nacisku (dla nacisku rosnącego i malejącego) histereza prawie nie występuje, co tłumaczy się brakiem modyfikacji powłok w trakcie tarcia dla danego zakresu sił nacisku i prędkości przesuwu. Szkoda, że dane te są zawarte w suplementie i stosunkowo słabo wyeksponowane. Czy wykonywano podobne pomiary tarcia lub adhezyjne (dla różnych szybkości separacji) dla innych układów? Informacja o braku modyfikacji powierzchni spowodowanej tarcie jest niezwykle istotna z punktu widzenia aplikacji tych warstw.

W kolejnym rozdziale dotyczącym badań tioli na złocie uzyskano również bardzo wartościowe wyniki. Badania prowadzono dla siedmiu typów cząsteczek tioli różniących się długością łańcucha oraz typem grupy końcowej. W większości przypadków zaobserwowano przebiegi zależności adhezji i tarcia zbliżone do tych, które uzyskano dla warstw fluoroalkilosilanów. Wyniki eksperymentalne potwierdziły tezę o odtwarzalności wiązań adhezyjnych dla niskich obciążeń oraz ich dobrą korelację z modelami teoretycznymi - zwłaszcza z modelem DHS. W przypadku tioli zaobserwowano natomiast bardzo rzadko spotykane zjawisko - ujemny współczynnik tarcia kinetycznego. Wydaje się, że Autor trafnie wiąże pochodzenie tego efektu z oddziaływaniami adhezyjnymi do jakich dochodzi na styku *ostrze - powłoka - podłoże* oraz ze sprężystą kompresją warstw. Niemniej, efekt ten jest na tyle ciekawy, że wymaga szerszej dyskusji i komentarza. W przypadku związków długołańcuchowych tworzących monowarstwy zauważa się czasami zjawisko anizotropii tarcia. W przypadku układów molekularnych, w których łańcuchy nachylone są pod pewnym kątem w stosunku do podłoża ich ułożenie może powodować niewielkie zmiany w sile tarcia w zależności od kierunku skanowania. Czy zjawisko anizotropii w przypadku warstw tioli było badane i zaobserwowane?

W ostatniej części dysertacji przedstawiono wyniki pomiarów adhezji i tarcia dla jednowarstwowych płatków tlenku grafenu na powierzchni krzemu. W rozdziale tym Autor zauważa, że uzyskane wyniki są zbliżone do tych, które uzyskano dla warstw fluoroalkilosilanów oraz wskazuje na uniwersalność procesów tribologicznych. Największe zastrzeżenie w tym rozdziale budzi interpretacja Autora uzyskanych wyników np. pomiary siły adhezji (str. 192), którą wiąże z kompresją i reorganizacją tlenowych grup funkcyjnych tlenku grafenu. W moim odczuciu warunki eksperymentu, a także czułość metody nie pozwalają na taką interpretację. Zjawiska te przypisałbym bardziej odkształceniom fragmentów płatka tlenku grafenu. Trudno zgodzić się też z tezą postawioną na str. 201 przy opisie rys. 6.63, że materiał zgromadzony podczas skanowania powierzchni składa się z tlenowych grup funkcyjnych zerwanych z powierzchni płatka. Moim zdaniem są to części płatka, które uległy defragmentacji.



### Do mocnych stron dysertacji zaliczyłbym:

- bardzo dobry warsztat badawczy, dobór technik i obiektu badań;
- odpowiedni dobór modeli teoretycznych do wyjaśnienia zjawisk – dobra korelacja obserwowanych przebiegów (danych eksperymentalnych) z przewidywaniami modeli.
- praca z precyzyjnie wykalibrowanymi urządzeniami i belkami pomiarowymi;
- uzyskanie znacznej liczby cennych danych pomiarowych;
- niezwykła przejrzystość szaty graficznej i dbałość o czytelność rysunków i tabel.

### Słabe strony dysertacji:

- mocniejsze zaakcentowanie elementów nowości;
- brak porównania pomiarów adhezji i przebiegów tarciovych wykonanych w tych samych warunkach obciążenia oraz prędkości skanowania dla różnych typów nanowarstw;
- niewystarczająco wyczerpujący opis badań tlenku grafenu.

### Uwagi ogólne i pytania

Po wnikliwej lekturze, szczególną wartość pracy upatruję w wykorzystaniu możliwości jakie daje zastosowanie mikroskopu sił atomowych oraz innych technik eksperymentalnych, do precyzyjnego scharakteryzowania topografii otrzymanych nanowarstw, a także dokładnego określenia ich właściwości tribologicznych w nanoskali. Niezwykle wartościowym wynikiem przeprowadzonych badań są wnioski dotyczące wyjaśnienia genezy zjawisk zachodzących w strefie oddziaływań adhezyjnych, ze szczególnym uwzględnieniem aspektu odtwarzania wiązań adhezyjnych.

Należy zaznaczyć, że wiele danych z dodatkowych eksperymentów zostało ujętych w załączniku dołączonym do dysertacji. Niewątpliwą zaletą pracy jest to, że uzyskane wyniki wzbogacają ogólną wiedzę dotyczącą właściwości tarciovych cienkich powłok oraz możliwości ich praktycznego wykorzystania.

Lektura pracy zachęca także do zadania kilku pytań:

- Czy można na podstawie uzyskanych danych eksperymentalnych oraz użytych równań matematycznych skonstruować jeden uniwersalny model opisujący prezentowane zjawiska?
- Str. 91 – jak można interpretować wyniki na rys. 5.11 f?
- Str. 93 – czy w pomiarach składu warstwy FDTs za pomocą mikroanalizy rentgenowskiej widoczny był fluor?
- Str. 96-104, tiole na złocie. Czy dla krótszych czasów niż 14 godzin zauważono powstawanie depresji? Jak można wytłumaczyć, że część podłoża nie uległa modyfikacji przez cząsteczki tiolu?
- Str. 105 – czy proces redukcji płatków tlenku grafenu był odwracalny, czy też po redukcji uzyskiwano trwały efekt? Czy oprócz wilgotności kontrolowano również atmosferę?
- Bardzo proszę o ogólny komentarz dotyczący porównania uzyskanych danych kalibracyjnych sprężystości mikrobelk ze stałymi sprężystości podanymi przez producenta.
- W znakomitej większości zaprezentowane wartości sił adhezji oraz sił tarcia mierzone były dla zmieniających się rosnąco parametrów: szybkości separacji, szybkości skanowania i nacisku. Czy podjęto próbę przeprowadzenia pomiarów siły adhezji lub tarcia dla rosnących oraz malejących wartości tak jak na rysunku 6.25 str. 154, który prezentuje zależność siły tarcia od siły nacisku dla obciążenia i odciążenia?



Taka strategia pozwoliłaby na zauważenie zjawiska histerezy oraz związanych z nią ewentualnych dodatkowych zjawisk fizykochemicznych zachodzących w styku tarciovym.

Powyzsze uwagi nie wpływaja na zdecydowanie pozytywną ocenę recenzowanej rozprawy. Na uwagę zasługują ponadto osiągnięcia publikacyjne i wystąpienia konferencyjne Doktoranta. Należy zaznaczyć, że zaprezentowane wyniki badań oraz ich opisy są przedstawione w sposób czytelny i systematyczny, zaś poszczególne części łączą się ze sobą w sposób logiczny. Chciałbym podkreślić też kompletność i komplementarność badań pod względem doboru metod otrzymywania warstw, ich charakterystyki, oceny właściwości fizykochemicznych, a wreszcie określenia właściwości adhezyjnych i tarciovych w powiązaniu z modelami teoretycznymi.

### **Wnioski końcowe**

Doktorant wykonał wszystkie zaplanowane zadania badawcze tym samym realizując postawione cele. Zakres przedstawionych prac jest bardzo szeroki - uzyskano szereg cennych wyników.

Sformułowane przy podjęciu badań tezy zostały udowodnione. Udowodniono bezpośredni wpływ adhezji na procesy tarcia w nanoskali, a także wykazano doświadczalnie występowanie procesu odtwarzania wiązań. Ogólny poziom naukowy dysertacji jest bardzo dobry. Przedstawione badania wskazują na wysokie umiejętności eksperymentatorskie, zaś ich interpretacja wskazuje na dojrzałość naukową Autora dysertacji.

Przedstawiona przez Pana mgr. inż. Marka Weissa rozprawa doktorska pod tytułem „*Wpływ adhezji, szybkości przesuwu oraz siły nacisku na tarcie suche nanopowłok niskotarciowych*” stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego i spełnia wszystkie wymogi stawiane rozprawom doktorskim w art. 13 ust. 1 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. (Dz. U. Nr. 65, poz. 595 z późn. zm.) o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki. W związku z powyższym wnioskuję o dopuszczenie Pana mgr. inż. Marka Weissa do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Jednocześnie z uwagi na wysoki poziom badań przedstawiony w pracy wnioskuję o jej wyróżnienie.

Dr hab. Ireneusz Piwoński

