

МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ ПОВЕРХНОСТИ И ПЛЁНКИ

PACS numbers: 46.55.+d, 62.20.Qp, 62.23.Pq, 62.25.-g, 65.80.-g, 81.40.Pq

О механизме уменьшения трения наноразмерных многослойных покрытий

С. Н. Григорьев, А. М. Мандель, В. Б. Ошурко, Г. И. Соломахо,
С. Г. Веселко

*ФГБОУ ВПО “Московский государственный
технологический университет «СТАНКИН»”,
пер. Вадковский, 3а,
127055 Москва, Россия*

Рассмотрены возможные сценарии поведения фуллереноподобных наночастиц в матрице многослойного покрытия. Показано, что в зависимости от внешних условий и от соотношения характеристик матрицы и самой частицы может реализоваться скольжение частиц относительно индентора, проскальзывание на месте в твёрдой смазке и качение. В частности, при достаточно больших нагрузках и скоростях индентора фуллереноподобные частицы могут играть роль микроскопических подшипников, что значительно улучшает трибологические характеристики поверхностей. Анализируются механические и термодинамические условия устойчивости такого движения. Получены оценки для оптимальной поверхностной плотности и размеров наночастиц.

Розглянуто можливі сценарії поведінки фуллереноподібних наночастинок у матриці багатослойного покриття. Показано, що залежно від зовнішніх умов і від співвідношення характеристик матриці та самої частинки може реалізуватися ковзання частинок відносно індентора, проковзування на місці у твердому мастилі та кочення. Зокрема, при досить великих навантаженнях і швидкостях індентора фуллереноподібні частинки можуть відігравати роль микроскопічних підшипників, що значно поліпшує трибологічні характеристики поверхонь. Аналізуються механічні та термодинамічні умови стабільності такого руху. Одержано оцінки для оптимальної поверхневої густини та розмірів наночастинок.

The possible scenarios of the behaviour of fullerene-like nanoparticles in the multilayer coating matrix are considered. As shown, depending on external conditions and on the relationship of the matrix and particle characteristics, the sliding of particles relative to the indenter, slip in a solid lubricant, and rolling can be realized. In particular, at sufficiently high loads and speeds of the indenter, fullerene-like particles can behave as microscopic bearings,

which greatly improve the tribological properties of surfaces. The mechanical and thermodynamical conditions of such motion stability are analysed. Estimates for the optimal surface density and size of nanoparticles are obtained.

Ключевые слова: аномально низкое трение, микроподшипники, фуллереноподобные наночастицы, архитектура нанопокрывтия, многослойные покрытия.

(Получено 14 февраля 2013 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

В целом ряде относительно недавних работ обсуждается эффект ощутимого улучшения трибологических свойств смазочных материалов за счет имплантирования в них фуллереноподобных наночастиц типа дихалькогенидов вольфрама или молибдена MX_2 (M — металл, W или Mo, X — халькоген, S либо Se). Общей особенностью этих частиц является близкая к сферической форма и относительно высокие упругость и твердость. Все цитируемые авторы отмечают нетривиальность, сложность и нелинейность описываемого влияния. В работе [1], например, изучалось влияние внедренных наночастиц на трибологию полимерных матриц. Отмечается, что при вариациях объемного содержания, формы и размеров таких наночастиц трибологические характеристики поверхностей с традиционными добавками, понижающими трение, могут как улучшаться, так и ухудшаться. При этом уменьшение коэффициента трения далеко не всегда приводит, как можно было ожидать, к повышению износостойкости. В этой же работе отмечается возможность чрезвычайно любопытного эффекта — такие наночастицы могут действовать как микроскопические роликовые подшипники (three body roller bearing). Разумеется, реализация такой возможности дала бы совершенно новый и во многом неожиданный механизм трения.

Авторы работ [2, 3] изучали влияние добавок наночастиц чистых дихалькогенидов в традиционные виды машинных масел. Обнаружено, что даже небольшие добавки приводят к значительному, до 50%, уменьшению коэффициента трения. И снова отмечается, что механизм такого влияния во многом непонятен. Подтверждается вывод работы [1] — эффективность такой добавки критически и нелинейно зависит от размеров наночастиц. Рассматривается, аналогично [1], и возможность работы наночастиц в качестве наномасштабных шарикоподшипников, что должно уменьшать трение между контактирующими поверхностями. Этому способствует их форма и химическая инертность. Легко видеть, что такой режим движения более вероятен в условиях высоких нагрузок и скоростей

скольжения. Эксперименты по измерению зависимости коэффициента трения от скорости в чистом масле и масле с присадками дихалькогенидов переходных металлов показывают, что эти зависимости имеют отчетливый минимум в районе перехода от граничного к гидродинамическому режиму на кривой Штрибека.

В работах [4, 5] похожие проблемы рассматривались для твердосмазочных материалов типа дихалькогенидов переходных металлов и композитных покрытий, содержащих еще и твердый алмазоподобный углерод. В данном случае роль микроподшипников могли играть сферические частицы чистого металла (никеля), окруженные оболочкой дихалькогенида переходного металла. Установлена нетривиальная зависимость коэффициента трения и износостойкости от толщины слоев в многослойных и композитных нанопокрываниях [5, 12–16]. Например, уменьшение толщины слоев от 8 нм до 3 нм заметно улучшает трибологические характеристики системы. В различных аспектах близкие по постановке задачи теоретически и экспериментально исследовались недавно в работах [12–17].

Целью настоящей работы является качественный анализ режимов (сценариев) поведения наночастиц в интерфейсе трения, проведение оценок и выяснение принципиальных отличий характеристик режимов «скольжения» и «качения», которые можно использовать для анализа экспериментов.

2. РЕЖИМ СКОЛЬЖЕНИЯ

Геометрия типичной фуллереноподобной частицы на поверхности подложки такова: вверху частица контактирует со слайдером, а снизу погружена в твердосмазочный материал (см. рисунок). Силы, сцепляющие частицу с подложкой, — силы Ван-дер-Ваальса, обычно малые по сравнению с молекулярно-химическими [3]. Рассмотрим различные трибологические сценарии для такой частицы. Оговоримся сразу, что упругие свойства наночастиц и влияние порождаемых ими вертикальных колебаний на предлагаемые трибологические сценарии в данной работе не рассматриваются, т.е. частица предполагается твердой по сравнению с твердосмазочным слоем. Как правило, это хорошо соответствует экспериментальной ситуации.

Режим скольжения наблюдается при минимальных нагрузке на зерно и скорости слайдера — скольжение сверху, покой снизу. В этом случае сила трения недостаточно велика, чтобы «зацепить» частицу. Сила трения здесь, согласно модели Бодена–Тейбора, —

$$F_{\text{в}} \sim \tau_{\text{в}} A_{\text{гв}}, \quad (1)$$

где $\tau_{\text{в}}$ — касательное сдвиговое напряжение на верхней поверхности, $A_{\text{гв}}$ — площадь реального контакта сверху. Традиционно счита-

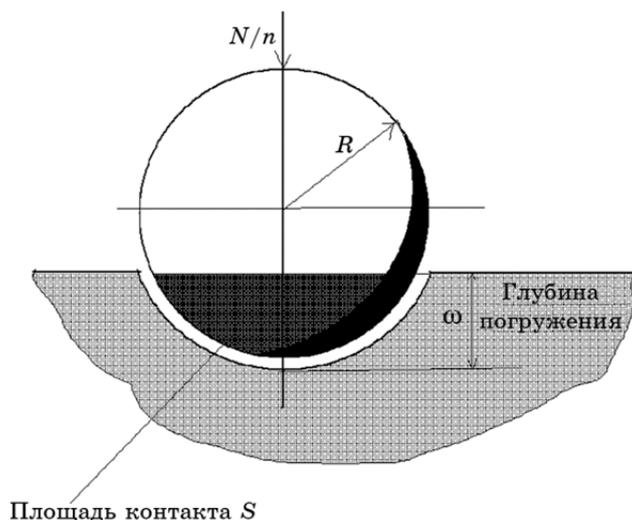


Рис. Крупное зерно MX_2 , погруженное в твердосмазочный материал.

ем (как, например, [18]), что при контакте абсолютно твердого индентора с менее жесткой подложкой зависимость от нагрузки передается через число контактных пятен, т.е. площади единичных пятен, как и их характеристики, от нагрузки практически не зависят, а само число пятен (в нашем случае n) пропорционально нагрузке N . Тогда нагрузка на одно пятно N/n в этом приближении постоянна, а рост нагрузки означает просто рост числа наночастиц, вовлеченных в контакт.

Чтобы передать в этом приближении зависимость трения от скорости v , примем, что ей пропорционально сдвиговое напряжение τ_v . Тогда условие неподвижности зерна —

$$\tau_v(v)A_{rв} / n \leq \tau_{нв-в} 2\pi r \omega, \quad (2)$$

где $A_{rв}$ — площадь контактного пятна внизу, r — его радиус, ω — глубина погружения зерна в твердую подложку, $\tau_{нв-в}$ — предельное сдвиговое напряжение касательных сил связи зерна и подложки. Очевидно, в жидком масле [3] трение покоя мало (в идеальной жидкости его вообще нет), а в твердой смазке оно может иметь ощутимое значение. Собственно, именно этим в первую очередь твердая смазка отличается от жидкой («держит форму»). Фактически последнее условие — это ограничение на скорость скольжения.

В этих условиях сверху вниз через каждое зерно идет тепловой поток. Считая геометрию потока плоской, т.е. заменяя сферу цилиндром соответствующего объема, получаем для плотности этого потока:

$$j \sim \tau_{\text{в}}(\nu) A_{\text{гб}} \nu / (n\pi r^2). \quad (3)$$

Поскольку теплопроводность металла значительно превышает теплопроводность твердосмазочного материала подложки, можно считать, что практически весь тепловой поток идет по зерну. По порядку величины он связан с перепадом температур как $j \sim \lambda \Delta T$, где λ — теплопроводность металла. Отсюда видно, что температура нагрева будет пропорциональна скорости и обратно пропорциональна площади зерна.

Коэффициент трения в такой картине совпадает, очевидно, с обычным коэффициентом трения скольжения $\mu \sim \tau_{\text{в}} S_{\text{в}} n / N$, где $S_{\text{в}}$ — площадь контактного пятна на границе зерна с индентором.

3. РЕЖИМ СКОЛЬЖЕНИЕ–КАЧЕНИЕ

Переход к такому режиму наблюдается при возрастании нагрузки и скорости, когда реализуется качение сверху и вязкое скольжение снизу. Пусть скорость индентора несколько выросла, так что условие неподвижности «микродшипника» нарушилось. Еще раз отметим — в жидкой смазке такой режим наступает практически сразу. Тогда сверху возникнет трение качения, а снизу — проскальзывание на месте в твердой смазке.

Почему не сразу качение? Дело в том, что сила вязкого трения пропорциональна скорости и, следовательно, не очень велика при малых скоростях. «Микродшипнику» энергетически выгоднее проскальзывать в окружении твердой смазки, чем «проминать» ее при поступательном движении. Сверху теперь имеет место сила трения качения, меньшая силы трения скольжения по порядку величины в $(\omega_{\text{в}}/R)^{1/2}$ раз ($\omega_{\text{в}}$ — деформация верхней части зерна). Очевидно, она гораздо меньше основной силы сопротивления — силы вязкого трения нижней части зерна, контактирующей с подложкой:

$$F_{\text{н}} \sim \pi \eta \nu r^2 / \omega, \quad (4)$$

где η — вязкость твердосмазочного материала, которая, разумеется, значительно превышает вязкость жидкой смазки. Эта сила, как и следовало ожидать, пропорциональна скорости проскальзывания, приблизительно совпадающей со скоростью ползуна. Условие проскальзывания зерна — превышение силы упругости слоя, контактирующего с зерном в сечении, нормальном сдвигу, над силой касательного напряжения:

$$N_{\text{г}} 2\omega \sqrt{2\pi r} < \pi \tau_{\text{н}}(\nu) 2\omega r, \quad (5)$$

где N_r — горизонтальное механическое напряжение на контакте зерна с подложкой.

Теперь тепло генерируется, очевидно, на границе дихалькогеновой сферической оболочки металлического зерна и графитовой подложки. Отметим, что нельзя исключать и вращение металлической сферы внутри дихалькогеновой оболочки, но это менее вероятно. Заметим, что, согласно [2, 3], в качестве «микроподшипника» работает чистое зерно дихалькогена или полое фуллереноподобное зерно. Как и ранее, считаем, что весь генерируемый тепловой поток идет через зерно, но теперь вверх. Плотность этого потока через сечение зерна

$$j \sim \frac{\pi\eta v^2 r^2}{\omega\pi r^2} = \frac{\eta v^2}{\omega} \sim \lambda\Delta T, \quad (6)$$

аналогично предыдущему разделу. Теперь максимальный нагрев зерна будет уже в нижней точке.

Коэффициент трения в этом сценарии, очевидно, составит $\mu \sim \pi\eta v n r^2 / (\omega N)$. Как уже упоминалось в предыдущем разделе, в нашем случае характеристики отдельных пятен контакта (u нас — ω) и нагрузка на одно пятно (N/n) относительно стабильны, так что коэффициент трения пропорционален скорости индентора v . Отметим также, что в этом сценарии предполагается, что вращающиеся микроподшипники достаточно разрежены и не влияют друг на друга. В свою очередь, это дает ограничение на величину нагрузки. Ясно, что с ростом ее число задействованных во вращении микроподшипников растет. Кроме того, с ростом скорости индентора растет касательное напряжение на подложку, что ведет к нарушению условия неподвижности зерна относительно подложки. Это обуславливает переход к третьему сценарию движения микроподшипников.

4. РЕЖИМ КАЧЕНИЯ («ПОДШИПНИКА»)

Еще большая нагрузка и (или) скорость могут приводить к свободному качению сверху и качению «с продавливанием» снизу. С ростом густоты микроподшипников растет их влияние друг на друга. В самом деле, слой твердосмазочного материала, граничащий с соседними подшипниками, испытывает значительные касательные напряжения из-за вращения соседних стенок зерен в разные стороны. Сила вязкого трения тоже растет с увеличением скорости, что повышает энерговыделение и создает дополнительные тепловые нагрузки на подложку. Все это способствует приведению зерен в движение относительно подложки. В этом сценарии зерна уже в полной мере соответствуют роли подшипников, движущихся между двумя поверхностями. Теперь основной механизм потерь энер-

гии — работа по деформации (промятию) подложки, совершаемая силами нормальной нагрузки.

Величина такой деформации или «промятия», аналогичного традиционному «пропахиванию» (ploughing) в теории Боудена–Тейбора, для абсолютно жесткой частицы в поверхность с модулем Юнга E и коэффициентом Пуассона m составляет

$$\omega \sim \sqrt[3]{\frac{9}{16R} \left(\frac{1-m^2}{E} \right)^2 \frac{N^2}{n^2}}, \quad (7)$$

где R — радиус внедрившейся в подложку частицы. Соответственно площадь контактного пятна в таком сценарии

$$S \sim 2\pi r \omega \sim 2\pi r \sqrt[3]{\frac{9}{16R} \left(\frac{1-m^2}{E} \right)^2 \frac{N^2}{n^2}}. \quad (8)$$

Коэффициент трения скольжения теперь оценивается как

$$\mu \sim \frac{\tau_0}{p_s} \sim 2\pi R \tau_0 \sqrt[3]{\frac{9}{16R} \left(\frac{1-m^2}{E} \right)^2 \frac{n}{N}}, \quad (9)$$

где τ_0 — сдвиговое напряжение в контртеле, p_s — давление в зоне контакта. Для перехода к трению качения он должен быть достаточно высок, чтобы создать достаточный вращающий момент. Следует отметить, данное выражение полностью совпадает с выражением для коэффициента трения в адгезионной модели из работы [19], хотя для получения его использовались гораздо более простые соображения, чем в цитируемой работе. Как следует из этой работы, справедливость (9), по крайней мере, в отношении зависимостей μ от N и R подтверждается во многих экспериментах по нанотрибологии.

Ввиду того, что данный сценарий наиболее интересен, именно в его рамках выполнено большинство численных расчетов. Рассчитывались, в частности, значения коэффициента трения скольжения в зависимости от размера наночастиц в диапазоне от 1 нм до 1000 нм при различном количестве частиц $n = 1, 5, 10$ на одну зону контакта. Последняя величина в эксперименте легко определяется путем профилометрии и построения, например, кривой Эббота и профиля поверхности. При расчете использовались характерные величины нагрузок $\sim 0,01$ Н/мкм² и традиционные величины площади контакта в стали при малой шероховатости $\sim 5-10$ мкм². Установлено, что наименьший коэффициент трения должны обеспечивать частицы наименьшего размера — порядка 1–5 нм. При этом увеличение числа частиц на площади контакта от 1 до 10 приводит к увеличению трения более чем вдвое. Очевидно, это происходит вследствие

увеличения эффективной площади контакта в использованной адгезионной модели трения. При этом, естественно, отбрасывались все частицы, погружающиеся на величину, большую собственного размера, так как они уже практически не будут участвовать в процессе трения.

Расчеты показали, что для случая одной частицы в зоне контакта ее размер должен быть более 500 нм, чтобы избежать погружения. Такой размер частицы обеспечивает коэффициент трения только $\sim 0,02$, что близко к коэффициенту трения чистого диселенида молибдена. Таким образом, для получения эффекта снижения трения концентрация наночастиц должна быть все-таки большей. При использовании уже пяти частиц на зону контакта размер еще «действующей» (не погружающейся) частицы уменьшается примерно до 50–100 нм. Этот размер обеспечивает меньший коэффициент трения ($\sim 0,01$). Дальнейшее увеличение числа частиц в зоне контакта уже не приводит к существенному улучшению картины. Таким образом, приведенные выше формулы дают возможность оценить приемлемый диапазон размеров сферических наночастиц для системы молибден/диселенид молибдена как 50–300 нм и число частиц на поверхности как 0,5–2 частиц/ $\mu\text{м}^2$.

При переходе к трению качения коэффициент трения падает пропорционально величине [19]

$$k / \mu \sim \sqrt{2\omega/R}, \quad (10)$$

где k — коэффициент трения качения. Заметим, что использование только твердых наночастиц в качестве смазки в расчете на механизм трения качения практически нецелесообразно: в этом случае за счет статистического характера осаждения всегда могут остаться значительные площади непосредственного контакта двух поверхностей с высоким коэффициентом трения. Тем самым весь эффект от перехода к трению качения пропадет. Гораздо целесообразнее использовать комбинацию твердых наночастиц и твердосмазочного покрытия типа диселенида молибдена. Тогда слой диселенида молибдена должен по возможности иметь толщину, близкую к глубине погружения наночастиц. В этом случае коэффициент трения будет достаточно высок для перехода к трению качения, а статистически свободные от наночастиц участки контактов будут иметь твердосмазочное покрытие. Расчеты показывают, что коэффициент трения качения уменьшается почти на два порядка. При этом он $\sim 1/R$, в отличие от коэффициента трения скольжения $\sim R$, что можно использовать при анализе механизмов трения с участием наночастиц в реальных экспериментах.

Термодинамические условия устойчивости зерен определяются тем, что основной приток тепла к зерну идет за счет работы деформации поверхности, по порядку равной $Q \sim \omega N/n$. Поэтому макси-

мальную температуру нагрева зерна (сохраняя предположение предыдущих разделов о том, что весь поток тепла концентрируется в зерне) можно очень грубо оценить сверху как

$$\Delta T \sim \frac{3N\omega}{4nC_p\rho\pi R^3}, \quad (11)$$

где C_p и ρ — соответственно удельная теплоемкость и плотность молибдена. С учетом температуры его плавления (2980°C) расчеты дают, что при одной частице на контакт зёрна размером ≤ 170 нм будут с высокой вероятностью расплавлены. Для 5 частиц на контакт этот размер падает до 70 нм.

5. ВЫВОДЫ

Проведенный анализ поведения фуллереноподобных частиц в матрице твердосмазочного материала позволяет сформулировать следующие предварительные выводы.

1. Возможны различные трибологические сценарии поведения твердых сферических наночастиц в окружении твердосмазочного материала.
2. Частицы традиционных для нанотехнологии размеров 1–50 нм малоприспособны для управления трением, поскольку высока вероятность их перегрева и расплавления. Оптимальным является использование частиц с размерами 50–500 нм.
3. Оптимальная поверхностная концентрация наночастиц с учетом различных сценариев их поведения составляет 5–10 наночастиц на среднюю площадь одного контакта.
4. Зависимости коэффициента трения от размера наночастиц для механизмов трения скольжения и качения противоположны: коэффициент трения скольжения растет с ростом размера частицы, трения качения — падает. Это можно использовать в экспериментах для анализа механизмов трения.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Qihua Wang and Xianqiang Pei, *The Influence of Nanoparticle Fillers on the Friction and Wear Behaviour of Polymer Matrices* (Berlin: Springer-Verlag: 2008).
2. V. Perfiliev, A. Moshkovith, A. Verdyan, R. Tenne, and L. Rapoport, *Tribology Lett.*, **21**, Iss. 2: 89 (2006).
3. R. Greenberg, G. Halperin, I. Etsion, and R. Tenne, *Tribology Lett.*, **17**, Iss. 2: 179 (2004).
4. В. Н. Неволин, В. Ю. Фоминский, А. Г. Гнедовец, Р. И. Романов, *Физика и химия обработки материалов*, № 4: 39 (2009).

5. S. Grigoriev, A. Mandel, V. Oshurko, and G. Solomakho, *Tech. Phys. Lett.*, **37**, No. 12: 1176 (2011).
6. S. N. Grigoriev, V. Y. Fominskii, R. I. Romanov, and V. N. Nevolin, *Inorg. Mater.: Appl. Res.*, **3**, Iss. 5: 347 (2012).
7. V. Y. Fominski, S. N. Grigoriev, R. I. Romanov et al., *Semiconductors*, **46**, Iss. 3: 401 (2012).
8. S. N. Grigoriev, V. Yu. Fominski, A. G. Gnedovets et al., *Appl. Surf. Sci.*, **258**, Iss. 18: 7000 (2012).
9. V. Yu. Fominski, S. N. Grigoriev, J. P. Celis et al., *Thin Solid Films*, **520**, Iss. 21: 6476 (2012).
10. V. Yu. Fominski, S. N. Grigoriev, A. G. Gnedovets et al., *Tech. Phys. Lett.*, **38**, Iss. 7: 683 (2012).
11. S. N. Grigoriev, V. Yu. Fominskii, and A. V. Gusarov, *Met. Sci. Heat Treatment*, **54**, Iss. 1–2: 34 (2012).
12. А. А. Колоколов, А. М. Мандель, В. Б. Ошурко, Г. И. Соломахо, *Вестник МГТУ «Станкин»*, № 4: 58 (2011).
13. С. Н. Григорьев, С. М. Кулиш, Е. А. Зотов, Г. И. Соломахо, В. Б. Ошурко, *Естественные и технические науки*, № 6: 337 (2011).
14. О. В. Лановой, А. И. Лоскутов, А. М. Мандель, В. Б. Ошурко, Г. И. Соломахо, В. Ю. Фоминский, А. В. Фалин, *Нанотехника*, № 2: 59 (2012).
15. С. Н. Григорьев, А. И. Лоскутов, В. Б. Ошурко, Н. В. Кошелева, А. В. Фалин, *Нанотехника*, № 1: 12 (2012).
16. С. Н. Григорьев, А. И. Лоскутов, А. М. Мандель, В. Б. Ошурко, Г. И. Соломахо, В. Ю. Фоминский, *Физическая мезомеханика*, № 6: 73 (2012).
17. А. М. Мандель, *Материалы II международной конференции «Моделирование нелинейных процессов и систем» (6–10 июня 2011 г.)* (Москва: СТАНКИН: 2011), с. 85.
18. *Основы трибологии (трение, износ, смазка). Учебник для технических ВУЗов* (Ред. А. В. Чичинадзе) (Москва: Машиностроение: 2001), с. 80.
19. A. C. Fisher-Cripps, *Nanoindentation* (New York: Springer-Verlag: 2004).