

REZUMAT

al *Tezei de Abilitare*:

STUDIUL PROPRIETĂȚILOR TRIBOLOGICE ALE STRATURILOR SUBȚIRI FORMATE LA INTERFAȚA CUPLELOR DE FRECARĂ ÎN TIMPUL FUNCȚIONĂRII, PE CALE FIZICO-CHIMICO-MECANICĂ

Autor: Filip ILIE

Lucrarea, elaborată ca teză de abilitare în domeniul fundamental ȘTIINȚE INGINEREȘTI, specialitatea INGINERIE MECANICĂ, prezintă principalele activități de cercetare științifică, profesionale și didactice realizate în cadrul Departamentului Organe de Mașini și Tribologie al Facultății de Inginerie Mecanică și Mecatronica din Universitatea POLITEHNICA din București, după obținerea titlului de „doctor inginer” în anul 1996. Aceste activități au în vedere problemele teoretice și practice privind aspectele tribologice, tribo-fizico-chimice ale straturilor superficiale, subțiri formate pe cale mecanică în procesul de frecare a două materiale diferite și în prezența unui lubrifinan adecvat (prin transfer selectiv), precum și performanțele lor tribologice în cuplele de frecare ale diferitelor organe de mașini.

Teza de abilitare, continuă cercetările fundamentale și experimentale din punct de vedere tribologic ale straturilor superficiale, subțiri (straturi selective) obținute prin transfer selectiv, întreprinse de autor, la scară micro-nanometrică pe diferite cuple de frecare. Este structurată pe șase capitole și se bazează pe lucrările și proiectele de cercetare cele mai importante, publicate și realizate de autor, după susținerea tezei de doctorat și s-au utilizat 240 surse bibliografice.

În capitolul 1 intitulat **Mecanismul transferului selectiv în cuplele de frecare** se definesc bazele fizice ale mecanismului transferului selectiv privind performanțele tribologice luând în considerare presiunea reală din zona de contact a cuplelor de frecare. Reducerea presiunii reale din zona de contact a cuplelor de frecare este o cerință pentru orice cuplă de frecare de randament ridicat. Dintre cuplele de frecare care îndeplinesc această cerință fac parte și cuplele de frecare, ce au la bază fenomenul transferului de masă selectiv prin difuzie (transfer de material de pe un element al cuplei de frecare pe celălalt, formându-se un strat (peliculă-film) foarte subțire (micro-nanometric), antifricțiune pe cale mecanică, în procesul de frecare, care se comportă foarte bine la frecare și uzare, și conduce sigur la reducerea frecării și uzurii.

Suprafețele cuplelor de frecare sunt protejate împotriva oxidării prin straturi compacte de substanțe încărcate pozitiv cu suprafețe active și adsorbante, care se formează în procesul frecării și evită astfel pătrunderea oxigenului, în pelicula denumită *servowitte*. Lipsa peliculelor de oxizi duce la apariția proceselor de chemisorbție, ceea ce conferă peliculei rezistență suplimentară la uzare.

Implicațiile prezenței stratului format prin transfer de masă la interfața elementelor cuplelor de frecare, asupra frecării și uzurii sunt puse în evidență prin tratarea analitică și experimentală a proceselor de frecare și uzare, care apar în cuplele de frecare ce funcționează în condițiile transferului selectiv de material prin difuzie, precum și prin analiza topografică a suprafeței stratului micro/nanometric, cu ajutorul unor instalații de cercetare și metode moderne.

Mecanismul fizico-chimic de reducere a frecării și uzurii la transferul selectiv și cercetarea acelor factori care măresc rezistența la uzură au condus la concluzia că reducerea frecării și uzurii este un rezultat al acțiunii fenomenelor de autoreglare a proceselor de echilibru, perturbate în procesul de frecare, precum și un rezultat al forței de frecare. Parametrii cu cea mai mare influență asupra formării de straturi, cu proprietăți optime, la frecare și uzură sunt: presiunea, viteza, temperatura și durată contactului. Totodată cercetările realizate prin analiza structurală cu raze X pe suprafețele de frecare din aliaj de cupru/oțel, lubrifiate cu glicerină și în mișcare relativă, după o solicitare prin frecare fac posibilă elucidarea modificărilor structurale și obținerea de informații privind mecanismul comportamentului unui metal în condițiile transferului selectiv.

Capitolul 2, intitulat **Fenomene specifice transferului selectiv în cuplele de frecare**, unde se arată că un transfer selectiv poate fi realizat cu siguranță într-o cuplă de frecare lubrifiată cu glicerină sau ulei special dacă în zona de frecare există un material realizat dintr-un aliaj pe bază de cupru. Procesele care au loc în zona de contact, ca urmare a frecării, cu o suprafață de pe elementul opus al cuplei de frecare, sunt foarte complicate, iar fenomenele care însoțesc transferul de material sunt difuzia și fenomenul de transfer de masă difuz.

S-a analizat mecanismul difuziei și transferul de masă difuz într-o cuplă de frecare oțel/bronz, pe bază legilor care permit estimarea cantitativă și calitativă a difuziei și transferului de masă difuz. Acest transfer se realizează în condiții de mișcarea relativă și o anumită energie locală, care favorizează procesul și reprezintă o cerință pentru orice cuplă de randament ridicat și, deasemenea un proces normal pentru fenomenele de auto-reglare. În timpul frecării prin alunecare, în afară de oxidarea, ca fenomen determinat al procesului de transfer selectiv (care este un fenomen întâmplător), au loc și alte fenomene, care favorizează dinamica procesului.

Posibilitatea ca în cuplele de frecare să aibă loc un proces de transfer al unor elemente de pe o suprafață pe alta, care să favorizeze reducerea frecării și uzurii este în funcție de elementele componente ale materialelor din zona de contact și energia locală. Mecanismul difuziei în solide este un mecanism de salt, transportul masă difuz se face prin salturi succesive și matematic, este exprimată prin legile lui Fick, care descriu cantitativ, la nivel microscopic transferul de masă difuz.

Se exemplifică difuzia în cuplul oțel/aliaj de cupru, care este similară difuziei în soluțiile solide de substituție, dar diferă de soluțiile solide interstițiale prin aceea că participă la difuzie două sau

mai multe tipuri de atomi. Cuplul considerat este format din două corpuri (unul este fabricat din oțel, iar celălalt din bronz), cu compoziție diferită, fiind în contact și cu mișcare relativă.

Transferul de masă selectiv prin difuzie într-o cuplă de frecare este însoțit de o serie de aspecte termo-mecanice. Gradientul de temperatură poate duce la transferul de masă de pe o suprafață pe alta, atunci când sunt asigurate condițiile energetice necesare din zona de contact.

Zona locală formată poate fi considerată ca o "membrană" a transferului de masă prin difuzie, care poate fi complet opacă și transferul nu apare sau absolut permeabilă și transferul este maxim. Deasemenea s-a dovedit ca există corelație între grosimea stratului transferat și gradul de saturație.

Apoi s-a exemplificat, câteva aspecte privind regimul termic în condițiile transferului selectiv pentru cuplele fus-cuzinet și fus-sabot în condiții de presiune de contact constantă și caracteristică mecanică constantă, exemplificate prin rezultate experimentale, care au concluzionat corelația între rezultatele analitice, prelucrate cu ajutorul calculatorului și cele obținute experimental.

Capitolul 3 Studii și cercetări privind planarizarea (lustruirea-planarizarea) suprafețelor cu strat selectiv, analizează procesul chimico-mecanic de planarizare (CMP) a stratului selectiv, simulat cu microscopul de forțe atomice (AFM). Mecanismul CMP permite înlăturarea degradării chimice și/sau uzura suprafețelor straturilor formate prin transfer de material în procesul frecării. Cu toate acestea, sinergia interacțiunilor electrochimice, mecanice, și tribochimice este importantă să fie înțeleasă. CMP este tehnologia care asigură formarea specimenelor cu rezoluție ridicată și suprafețe cu planeitate ridicată. Șlefuirea și microprelucrarea este de interes considerabil pentru diferite domenii de inginerie, cum ar fi și cuplele de frecare care funcționează cu transfer selectiv.

Pentru a înțelege mecanismul de planarizare (lustruire), prin îndepărtare chimico-mecanică, un AFM este utilizat pentru a caracteriza suprafețele stratului lustruit format prin transfer, după o serie de experimente de lustruire. Îndepărtarea oxidului se întâmplă considerabil mai repede decât îndepărtarea stratului selectiv prin CMP. Acest lucru este în concordanță cu modelul de CMP al cuprului, general acceptat. Atât forța de încărcare cât și forța de frecare, care acționează între vârful AFM și suprafață în timpul procesului de lustruire, au fost măsurate, iar corelația între aceste forțe și rata de îndepărtare sunt discutate.

Pentru a optimiza procesul CMP al stratului selectiv, diverse suspensii chimice, abrazive, șlefuitoare etc. au fost investigate. Cu toate acestea, din cauza numeroșilor parametrii, care pot influența procesul de CMP, optimizarea CMP prin mijloace experimentale a fost dificilă. Modelarea CMP a stratului selectiv poate ajuta la raționalizarea optimizării CMP. Prin aplicarea suspensiei chimice pe suprafața stratului selectiv pentru o anumită perioadă de timp și apoi îndepărtarea agentului oxidant din suspensie, putem studia acțiune mecanică a abrazivului pe stratul oxidat separat de acțiunea chimică.

Un vârful AFM a fost utilizat pentru a imita o singură particulă abrazivă din dioxid de siliciu (SiO_2) a suspensiei, lipită de capul de lustruit. Această induce "zgârieturi (răzuiri)" pe suprafață, asemănătoare cu procesul CMP. Avantajul utilizării vârfului AFM ca particulă abrazivă de SiO_2 este că putem măsura forțele care acționează între particula-vârful și suprafața de lustruit. Astfel, s-au făcut măsurători ale forței de frecare în timpul zgârierii (răzuirii) și lustruirii.

Experimental s-a dovedit că frecarea și uzura vârfului AFM afectează frecare și uzura a substratului de bază, fiind monitorizate în soluția de bază. Astfel, o înțelegere a frecării și uzurii la scară nanometrică trebuie să includă îndepărtarea reciprocă a materialului din asperitate și substrat. Deasemenea, pentru a optimiza procesul CMP, este nevoie de a obține informații cu privire la interacțiunea dintre particulele abrazive din suspensia de planarizare/lustruire și suprafața lustruită. Studiul acestor interacțiuni, s-a făcut tot cu AFM. S-a constatat că scanarea AFM îndepărtează stratul de oxid de la suprafața stratului în diferite rate, în funcție de adâncimea de îndepărtare prin lustruire și pH-ul soluției. Mecanismul de îndepărtare depinde de chimia suspensiei, procentul potențial de oxidant și de sarcina aplicată. Rezultatele studiilor fundamentale de aplicare simultană a agenților chimici și tensiunii mecanice, folosind modelul unei singure asperități și o suprafață solidă sunt prezentate. În același timp, se arată consecințele combinării tensiunii extreme localizată mecanic (din cauza contactului cu vârful AFM) și expunerea la soluții cu pH cunoscut. Experimentul simulează mai multe caracteristici ale interacțiunii particulă-sustrat-suspensie în procesul CMP. Prin scanarea liniară și scanarea raster (pătratică) se afișează în mod semnificativ diferite rate de îndepărtare a materialului.

În capitolul 4 intitulat **Mișcarea nanoparticulelor și interacțiunea tribochimică dintre nanoparticule și suprafața stratului selectiv în timpul CMP**, se studiază mișcarea și interacțiunea nanoparticulelor din suspensia CMP cu suprafața stratului selectiv în timpul procesului CMP. Pentru această se prezintă mai multe modele ale mișcării nanoparticulelor, coliziunea și frecarea în procesul de lustruire (planarizare) chimico-mecanic (CMP), prin: (1) înțelegerea și modelarea frecării în procesul CMP; (2) realizarea configurației experimentale tipice procesului CMP și (3) vizualizarea cu un microscop cu fluorescență, unde suspensia curge, iar simulările dinamice moleculare ale coliziunii între nanoparticule și suprafața mono cristalină de Si au fost analizate.

Modelele pot prezice dinamica evoluției topografiei suprafeței în orice punct în timpul CMP. Pentru cercetare, utilizând o combinație de măsurători individuale ale frecării la scară nanometrică pentru CMP a SiO_2 , într-un model analitic, pentru a însuma aceste efecte, iar rezultatele experimentelor CMP la nanoscară, pot ghida cercetarea și validarea modelului.

Cercetarea este efectuată pentru a defini sursa la scară nanometrică a acestei frecări prost înțeleasă în procesul CMP, pentru a permite dezvoltarea unor procese mai puțin dăunătoare în procesul CMP. Astfel, frecarea la scară nanometrică în timpul CMP a stratului selectiv și a

circuitelor integrate (IC) este o combinație variabilă de două-corpuri, nanoasperitățile șlefuitorului la contactul cu suprafața stratului selectiv sau IC și de trei-corpuri, nanoasperitățile șlefuitorului și suprafața stratului selectiv sau IC. O îndepărtare a materialului foarte fină se realizează la scară nanometrică ca urmare a activității mecanice și chimice combinate. Activitatea mecanică este asigurată de platoul rotativ al mașinii de lustruit, iar activitatea chimică de suspensia care inundă platoul și conține particule abrazive, SiO₂ coloidal, KOH dispersat.

Măsurătorile finale în procesul CMP, permit verificarea predicțiilor modelului, cu privire la frecarea și uzura în procesul CMP și evoluția topografiei suprafeței. Rezultatele experimentale au demonstrat că mărimea nanoparticulelor și proprietățile suspensiei au efecte asupra rezultatelor de lustruire (planarizare). Efectele comportamentului nanoparticulelor, mărimii nanoparticulelor, proprietățile ne-newtoniene ale suspensiei și grosimea stratului suspensiei sunt deasemenea discutate. Suspensia folosită în procesul CMP a suprafețelor solide este o soluție cu dimensiuni mari ale nanoparticulelor de SiO₂, soluție coloidală cu nano-materiale abrazive, caracterizate prin microscopie cu transmisie de electroni (TEM), dimensiunea particulelor coloidale (PCS) și potențialul Zeta. S-a investigat adeziunea nanoparticulelor și procesul de îndepărtare atât în timpul CMP cât și după curățire CMP.

Interacțiunile mecanice dintre nanoparticule și suprafața eșantionului a fost studiată cu ajutorul unui model de microuzură de tip microcontact. Acest model ia în considerare efectele nanoparticulelor dintre interfețele de lustruire în timpul încărcării variabile. Rezultatele experimentale privind lustruirea (planarizarea) și curățirea sunt comparate prin analiza numerică și arată că rata de îndepărtare a fost îmbunătățită la 367 nm/min și rădăcina medie pătratică (RMS) a rugozității a fost redusă de la 4.4 nm la 0.80 nm.

O preocupare majoră în CMP este adeziune nanoparticulelor pe suprafața substratului. Aceste nanoparticule pot fi nanoparticulele abrazive din suspensie, resturile din materialul șlefuitorului, și nanoparticulele filmului lustruit. Pentru această, m-am concentrat pe eliminarea nanoparticulelor, folosind interacțiuni tribochimice (un efort combinat între interacțiunea chimică și cea mecanică) în timpul curățirii. Metoda de curățire utilizată aici este un contact direct cu microsuprafața substratului pe principiul periei de măturat strada, pentru că acest microcontact consideră efectele nanoparticulelor dintre interfețele de lustruire (planarizare), în timp ce sarcinile sunt în echilibru. Pentru a îmbunătăți procesul de curățire, un surfactant anionic care conține sulfați eterici alcoolici s-a adăugat în soluția de curățire. Acesta are rolul de a slăbi forțele electrostatice van der Waals și de a leaga nanoparticulele de suprafața substratului.

Cum, pentru microelectronică, MEMS (sisteme micro-electro-mecanice) și IC sunt necesare materiale noi (materiale dielectrice poroase), pentru cerințele funcționale mecanice, electrice sau alte cerințe, procesele existente, optimizate empiric pentru tehnologiile tradiționale ale Si, nu mai

sunt eficiente. Prin urmare, există o nevoie urgentă de a extinde procesul de înțelegere CMP existent, la noi materiale. Frecarea ridicată în timpul CMP poate deteriora aceste materiale dielectrice poroase. Această cercetare este efectuată pentru a defini sursa la scară nanometrică a frecării CMP greșit înțeleasă, pentru a permite dezvoltarea unor procese CMP mai puțin dăunătoare.

Delimitarea probelor de materiale poroase dielectrice se observă la presiuni mai mari în ambele testări cu un micro-tribometru și prin CMP. Corelația dintre cele două teste confirmă utilitatea acestei abordări combinate pentru o dezvoltare a procesului CMP și pentru a orienta cercetarea și valida modelul. Experimentele cu micro-tribometrul sunt folosite pentru a simula, într-un mod bine controlat cu zone de contact relativ mici, interacțiunea între șlefuitor și eșantion, pentru a permite explorarea eficientă a condițiilor adecvate. Legătura dintre aceste experimente și testele de lustruire (planarizare) se face prin intermediul modelului unui contact potrivit de asperitate.

Un alt aspect investigat îl reprezintă efectul concentrației unui inhibitor de coroziune pe suprafața stratului selectiv în procesul CMP, deoarece în condiții normale, suprafața stratului selectiv este oxidată și filmul de oxid ar trebui să fie eliminat. Rata de îndepărtare a materialului (*MRR*) depinde de adâncimea de îndepărtare, pH-ul soluției, chimia suspensiei, potențialul, procentul de oxidant și de sarcina aplicată. Benzotriazolul (BTA) a fost folosit ca un inhibitor de coroziune în procesul CMP. Rolul BTA este de a preveni coroziunea excesivă prin formarea unei pelicule pasive Cu-BTA pe suprafața stratului selectiv.

Investigarea se concentrează pe efectul concentrației de BTA în suspensia pentru CMP a suprafeței stratului selectiv prin măsurarea forței de frecare în timpul CMP și modificarea filmelor de strat selectiv cufundate în suspensii care conțin diferite concentrații de BTA. Modificarea filmelor stratului selectiv cufundate în suspensii care conțin diferite concentrații de BTA au fost caracterizate, folosind un spectrometru fotoelectronic de raze X (XPS). Concentrațiile de Cu, N, C și O în funcție de concentrația BTA în suspensia CMP au fost măsurate prin XPS, iar profilurile de adâncime ale filmelor stratului selectiv au fost caracterizate prin spectroscopie de electroni Auger (AES). Compoziția chimică a suspensiei, nu determină numai starea de frecare la interfață, dar, deasemenea, a fost un factor important care influențează evoluția coeficientului de frecare. În plus, au fost investigate caracteristicile de frecare cu concentrația de BTA în suspensia CMP a stratului selectiv. Efectul concentrației BTA a fost verificată cu ajutorul unui model empiric bazat pe energia de frecare (E_f).

În ultimul capitol **Proprietăți tribologice ale acoperirilor cu lubrifianți solizi**, am luat în considerare faptul că lubrifianții solizi au avantajul că nu contamineză și se pot utiliza în medii unde lubrifianțul lichid nu poate fi utilizat, inclusiv au o durată de viață lungă. Este foarte bine cunoscut faptul că MoS₂, WS₂, TiO₂ și acidul boric, în special nanoparticulele acestora, prezintă aplicații

considerabile în multe domenii, cum ar fi lubrifierea solidă, aditivi pentru uleiuri lubrifiante și potențiale materiale polimerice auto-lubrifiante.

S-au investigat proprietățile tribologice ale lubrifierii solide cu particule pulbere de dioxid de titan (TiO_2) și utilizarea lui poate limita uzura excesivă, prin urmare, și coeficientul de frecare. S-au efectuat mai multe teste pe tribometrul pastilă/disc și cursor (glisor)/disc pentru a studia caracteristicile de lubrifiere ale corpului terț din particulele pulberii de TiO_2 . Particulele pulberii de TiO_2 au fost compactate sub formă de pastile (pelete). Testele au constatat în contacte de alunecare pastilă/disc și tampon (cursor)/disc simultane. Scopul testelor a fost de a transfera în mod intenționat particulele celui de al treilea corp de TiO_2 pe un disc, unde caracteristicile sale de lubrifiere pot fi studiate.

Rezultatele testelor arată auto-reparare, auto-completare, dacă mecanismul de lubrifiere este cu particule de TiO_2 . În experimente, o pastilă (peletă) este forfecată pe suprafața discului, în timp ce cursorul încărcat se mișcă pe suprafața lubrifiantă și distribuie pulberea depusă pe disc sub forma unui film. Un model teoretic de acoperire fracționată cu un volum controlat (CVFC) a fost aplicat pentru a prezice: (1) coeficientul de frecare la interfața cursor/disc și (2) coeficientul de uzură pentru contactul de alunecare pastilă/disc, lubrifiat.

Acoperirea fracționată variază în timp și este un parametru de modelare util pentru a măsura cantitatea filmului din al treilea corp ce acoperă asperitățile discului. Prin această modelare, rata de uzură a unei pastile și coeficientul de frecare al cursorului pot fi determinate în funcție de sarcina pe pastilă, sarcina pe cursorul alunecător, viteza discului și proprietățile materialului.

Rezultatele experimentele evidențiază calitativ și cantitativ comportamentul tribologic al contactelor alunecătoare și sunt comparate cu rezultatele teoretice ale modelului CVFC.

Cercetările actuale în multe domenii implică folosirea diferitelor tipuri de nanoparticule în componența lubrifiantilor. Rezultatele acestor cercetări asupra cuplelor de frecare arată că nanoparticule conținute de lubrifiant pot îmbunătăți proprietățile tribologice, și efectul lubrifierii. Au fost investigate proprietățile tribologice ale nanoparticulelor a două probe de TiO_2 cu diametrul mediu de 15 nm (n- TiO_2) și 250 nm (m- TiO_2), în diferite condiții de frecare.

Proprietățile tribologice ale nanoparticulelor de TiO_2 amestecate în ulei lubrifiant ecologic au fost investigate utilizând un tribometru cu patru bile și un tribometru bloc/inel. Nanoparticule de TiO_2 ca aditivi în uleiul lubrifiant au arătat reducerea evidentă a coeficientului de frecare în comparație cu uleiul lubrifiant de bază, iar suprafața uzată a fost investigată prin microscopie polarizată (PM) și XPS. Lubrifiantul obținut, nu este considerat toxic pentru mediul înconjurător.

Analiza compoziției filmului pe suprafețele de frecare, s-a făcut cu ajutorul spectroscopiei fotoelectronice de raze X (XPS) și imaginilor prin scanare cu microscop electronic (SEM). Nanoparticulele de TiO_2 au arătat coeficienți de frecare mai mici și rezistență mai mare la uzură în

comparație cu particulele de TiO₂ comerciale (circa 1.5 μm în diametru (c-TiO₂)) pe tribometru cu 4 bile, care au fost cauzate de microstructura filmului de protecție și care servesc ca lubrifianți intermediari perfecți între suprafețele de contact.

Pentru a îmbunătăți solubilitatea uleiului cu nanoparticule adăugate, o nouă tehnologie a fost folosită pentru a prepara un tip de lubrifiant ce conține nanoparticulele de dioxid de titan (TiO₂).

Microstructurile nanoparticulelor preparate au fost caracterizate prin TEM și spectroscopia în infraroșu (IR). Nanoparticulele de TiO₂ pot fi complet dispersate în uleiul de bază sub un nou procedeu (NP), fără nici un efect negativ asupra proprietății anti-oxidare. Rezultatele testelor tribologice arată că nanoparticulele de TiO₂ sub NP au o mai bună proprietate anti-uzură și proprietatea de reducerea frecării în uleiul de bază, comparativ cu nanoparticulele de TiO₂ sub procesul tradițional (TP). Procesul tradițional (TP) este caracterizat prin aceea că nanoparticulele de TiO₂ nu pot să fie bine dispersate în uleiul de bază, sedimentarea este inevitabilă după o depozitare pe termen lung și au un efect negativ asupra proprietăților tribologice, spre deosebire de noul proces (NP). Scopul propus a fost rezolvarea problemei solubilității uleiului prin efectul combinativ al modificării suprafeței și a procesului special de amestecarea uleiului lubrifiant. În același timp, proprietățile tribologice ale nanoparticulelor de TiO₂ în uleiul de bază ca un aditiv lubrifiant au fost de asemenea studiate.

Teza se încheie cu **Dezvoltarea carierei profesionale, științifice, academice și concluzii**, ce se bazează pe un set de valori având la bază planul de dezvoltare profesională, conturarea carierei educaționale, științifice și universitare, prezentate din perspectiva abordării unor teme cu potențial pentru cercetări inovative, dezvoltări doctorale, privite în contextul evoluției tehnicilor de inginerie, asistată în perspectivă.

28.06.2018

Prof. dr. ing. Filip ILIE