Гистерезисные явления при плавлении ультратонкой пленки смазки

© А.В. Хоменко, Я.А. Ляшенко

Сумский государственный университет, 40007 Сумы, Украина E-mail: khom@phe.sumdu.edu.ua

(Поступила в Редакцию 26 июля 2006 г.)

Исследуется влияние деформационного дефекта модуля сдвига на плавление ультратонкой пленки смазки в рамках модели Лоренца для описания вязкоупругой среды. Установлена возможность реализации скачкообразного и непрерывного плавления. Обнаружены три режима поведения смазки, которые отвечают нулевым сдвиговым напряжениям, гуковскому участку диаграммы нагружения и участку пластического течения. Исследован гистерезис зависимостей стационарных напряжений от деформации и температуры поверхностей трения.

PACS: 64.60.-i, 62.20.Fe, 62.20.Qp, 68.60.-p

1. Введение

В последние годы проблемы трения скольжения гладких твердых поверхностей при наличии тонкой пленки смазки между ними привлекают повышенное внимание [1]. Экспериментальное исследование атомарноплоских поверхностей слюды, разделенных ультратонким слоем смазки, показало, что последняя при определенных условиях проявляла свойства твердого тела [2]. В частности, наблюдалось присущее сухому трению прерывистое движение (stick-slip) [3,4]. Такой граничный режим реализуется, если пленка смазочного материала имеет менее четырех молекулярных слоев, и объясняется как затвердевание, обусловленное сжатием стенок. Последующее скачкообразное плавление происходит, когда сдвиговое напряжение превышает критическое значение за счет эффекта "плавления, вызванного сдвигом". Эти пленки характеризуются пределом текучести, который является характеристикой разрушения в твердых телах.

В работе [5] развит подход, согласно которому переход ультратонкой пленки смазки из твердоподобного в жидкоподобное состояние происходит в результате термодинамического и сдвигового плавления. Проведено совокупное аналитическое описание этих процессов, происходящих в результате самоорганизации полей сдвиговых напряжений и деформации, а также температуры пленки смазки с учетом аддитивных шумов указанных величин [6,7] и коррелированных флуктуаций температуры [8,9].

Однако при этом остался в стороне вопрос о причинах скачкообразного плавления и гистерезиса, которые наблюдались в экспериментах [10]. Предлагаемая работа посвящена выяснению условий реализации данных особенностей при учете деформационного дефекта модуля сдвига в рамках модели Лоренца для аппроксимации вязкоупругой среды [5]. Обнаружены три стационарных режима: два твердоподобных, отвечающих сухому трению, и один жидкоподобный, отвечающий скольжению. Показано, что переход между двумя последними происходит согласно гистерезису зависимости напряжений от деформации (при скачкообразном плавлении) либо от температуры (когда скачок заменяется переходным режимом). Проанализирована устойчивость переходного состояния. Определены параметры системы, при которых реализуется гистерезис.

2. Основные уравнения

В предыдущей работе [5] на основе реологического описания вязкоупругой среды, обладающей теплопроводностью, была получена система кинетических уравнений, которые определяют взаимно согласованное поведение сдвиговых напряжений σ и деформации ε , а также температуры T в ультратонкой пленке смазки в процессе трения между атомарно-плоскими слюдяными поверхностями. Запишем эти уравнения, используя следующие единицы измерения:

$$\sigma_s = \left(\frac{\rho c_v \eta_0 T_c}{\tau_T}\right)^{1/2}, \quad \varepsilon_s = \frac{\sigma_s}{G_0}, \quad T_c \tag{1}$$

для переменных σ , ε и T соответственно, где ρ — плотность смазки, c_v — удельная теплоемкость, T_c — критическая температура, $\eta_0 \equiv \eta(T = 2T_c)$ — характерное значение сдвиговой вязкости η , $\tau_T \equiv \rho l^2 c_v / \kappa$ — время теплопроводности, l — длина теплопроводности, κ — коэффициент теплопроводности, τ_{ε} — время релаксации деформации, $G_0 \equiv \eta_0 / \tau_{\varepsilon}$,

$$\tau_{\sigma}\dot{\sigma} = -\sigma + g(\sigma)\varepsilon, \tag{2}$$

$$\tau_{c}\dot{\varepsilon} = -\varepsilon + (T-1)\sigma \tag{3}$$

$$\vec{v}_{\varepsilon} \vec{c} = \vec{c} + (\vec{l} - \vec{l})\vec{b}, \qquad (5)$$

$$\tau_T I = (I_e - I) - \sigma \varepsilon + \sigma^2.$$
⁽⁴⁾

Здесь введены время релаксации напряжений τ_{σ} , температура T_e атомарно-плоских слюдяных поверхностей трения и функция $g(\sigma) \equiv G(\sigma)/G_0$, где $G(\sigma)$ — модуль сдвига смазки, зависящий от величины напряжения

$$G(\sigma) = \Theta + \frac{G - \Theta}{1 + (\sigma/\sigma_p)^{\beta}}, \ \beta = \text{const} > 0.$$
 (5)

При $g(\sigma) = G/G_0 \equiv$ const уравнение (2) сводится к соотношению типа Максвелла для описания вязкоупругой

среды путем замены $\varepsilon/\tau_{\sigma}$ на $\partial \varepsilon/\partial t$. Уравнение Максвелла предполагает использование идеализированной модели Генки. Для зависимости напряжений от деформации $\sigma(\varepsilon)$ эта модель представляется законом Гука $\sigma = G\varepsilon$ при $\varepsilon < \varepsilon_m$ и константой $\sigma_m = G\varepsilon_m$ при $\varepsilon \ge \varepsilon_m$ (σ_m , ε_m — максимальные значения упругих сдвиговых напряжений и деформации для гуковского участка, $\sigma > \sigma_m$ приводит к вязкому течению со скоростью деформации $\dot{\varepsilon} = (\sigma - \sigma_m)/\eta$). Фактически кривая зависимости $\sigma(\varepsilon)$ обладает двумя участками: первый, гуковский, имеет большой угол наклона, определяемый модулем сдвига G, за ним следует намного более пологий участок пластической деформации, наклон которого определяется коэффициентом упрочнения $\Theta < G$. Очевидно, указанная картина означает, что модуль сдвига зависит от величины напряжений. Для учета этого обстоятельства мы и воспользовались простейшим приближением (5), которое описывает представленный выше переход режима упругой деформации в пластический. Он происходит при характерных значениях сдвиговых напряжений σ_p и деформации ε_p . Следует отметить, что при описании структурных фазовых переходов жидкоподобной смазки характерно наличие инвариантов третьего порядка, которые нарушают четность зависимости синергетического потенциала V от напряжения σ . Поэтому в приближении (5) использовался линейный член $\sigma/\sigma_p(\beta = 1)$ вместо квадратичного $(\sigma/\sigma_p)^2(\beta=2)$ [11], и соответствующая зависимость $V(\sigma)$ уже не являлась четной [5].

Выражение (3) имеет вид соответствующего уравнения Кельвина-Фойгта [5,12], которое широко используется в теории граничного трения и учитывает зависимость сдвиговой вязкости от безразмерной температуры $\eta = \eta_0 / (T - 1)$. Отметим, что совместно соотношения (2), (3) представляют новую реологическую модель, поскольку они сводятся к дифференциальному уравнению второго порядка относительно напряжения σ или деформации є. Уравнение (4) является выражением для теплопроводности, которое описывает передачу тепла от поверхностей трения к пленке смазки, эффект диссипативного разогрева вязкой жидкости, текущей под действием напряжений, и обратимый механокалорический эффект в линейном приближении. Уравнения (2)-(4) формально совпадают с синергетической системой Лоренца [11,13], в которой сдвиговые напряжения играют роль параметра порядка, сопряженное поле сводится к сдвиговой деформации, а температура представляет управляющий параметр. Известно, что эта система используется для описания как фазовых термодинамических, так и кинетических превращений. Следует также отметить, что реологические свойства пленок смазки исследуются экспериментально, что позволяет построить фазовую диаграмму [2].

3. Гистерезисное поведение

Особенность зависимости (5) заключается в том, что она описывает гистерезис при плавлении тонкого слоя смазки только в координатах $T_e - \sigma$ [5]. При этом



Рис. 1. Зависимость стационарного значения сдвиговых напряжений σ_0 от деформации ε_0 (7) при $\theta = 0.2$, $g_{\theta} = 0.1$, $\alpha = 0.3$, $\beta = 3.0$. (Вставка к рисунку при $\beta = 1.0$).

кривая деформарции $\sigma(\varepsilon)$ является монотонной и позволяет представить лишь непрерывный переход. Однако экспериментальные данные однозначно указывают, что плавление молекулярно-тонкой пленки смазки носит скачкообразный характер [2], хотя и может происходить по механизму фазового перехода второго рода. Как показано далее, описание указанной особенности достигается при помощи замены зависимости $g(\sigma)$ в (2) на $g(\varepsilon) \equiv G(\varepsilon)/G_0$, где

$$G(\varepsilon) = \Theta + \frac{G - \Theta}{1 + (\varepsilon/\varepsilon_p)^{\beta}}.$$
 (6)

При этом величина параметра $\beta > 0$, определяющего характер потенциала, также играет ключевую роль.

Рассмотрим стационарное состояние, при котором производная в уравнении (2) равна нулю ($\dot{\sigma} = 0$), и величина напряжения σ смазке не изменяется. Тогда получаем выражение, подобное закону Гука,

$$\sigma = g(\varepsilon)\varepsilon,$$

$$g(\varepsilon) = g_{\theta} \left(1 + \frac{\theta^{-1} - 1}{1 + (\varepsilon/\alpha)^{\beta}} \right),$$
(7)

где введены параметр $\theta = \Theta/G < 1$, определяющий отношение углов наклона кривой деформации на пластическом и гуковском участках, и коэффициенты $g_{\theta} = \Theta/G_0 < 1$, $\alpha = \varepsilon_p/\varepsilon_s$. Зависимость (7) при заданных α , g_{θ} и θ приведена на рис. 1. Отсюда видно, что могут реализоваться две ситуации: при малых β кривая $\sigma(\varepsilon)$ монотонно возрастает (вставка на рис. 1), а при

$$\beta > \frac{1+\sqrt{\theta}}{1-\sqrt{\theta}} \tag{8}$$

она становится немонотонной. В первом случае происходит непрерывное плавление смазки, во втором смазка при повышении напряжений до точки А скачкообразно плавится, и при этом происходит переход в точку В. При дальнейшем увеличении напряжений деформация монотонно возрастает, и смазка остается жидкоподобной. Если теперь уменьшать напряжения, то до точки С смазка будет сохранять жидкоподобную структуру, а затем скачкообразно затвердевать при переходе в точку D. При дальнейшем уменьшении напряжений смазка твердоподобна. Подобные переходы представлены как фазовые переходы первого рода [14], но между состояниями, которые не являются истинными термодинамическими фазами. Для объяснения этих превращений вводится понятие сдвигового плавления [4]. Отметим, что такое гистерезисное поведение наблюдалось в экспериментах [10,15].

Используя (7), можно найти абсциссы точек перехода A и C, откуда видно, что величина скачка при плавлении возрастает с ростом α , а с увеличением β разница $\varepsilon_A - \varepsilon_C \rightarrow 0$. Таким образом, при больших β (малых α) плавление и затвердевание осуществляются практически при одном и том же значении деформации ($\varepsilon_A \approx \varepsilon_C$), но при различных величинах напряжений σ . Как и ранее [5–9], примем в качестве параметра порядка сдвиговое напряжение σ : при $\sigma > \sigma_A$ смазка жидкоподобна, а если $\sigma < \sigma_C$, то она твердоподобна. В промежуточной области $\sigma_C < \sigma < \sigma_A$ состояние смазки является неустойчивым, поскольку она может находиться в обеих фазах.

На рис. 2 приведена зависимость стационарных сдвиговых напряжений σ_0 от температуры поверхностей трения T_e . Ниже ее критического значения T_{c0} напряжения в смазке отсутствуют ($\sigma = 0$), и она твердоподобна. С дальнейшим возрастанием температуры до точки А напряжение увеличивается, но соответствует гуковскому упругому участку зависимости, приведенной на рис. 1, и, следовательно, смазка твердоподобна. При последующем росте температуры в интервале $T_{cA} < T_e < T_{cB}$ $(T_{cA}, T_{cB}$ отвечают точкам A, B) напряжение сохраняется, и смазка не изменяет свою структуру. Выше T_{cB} везде реализуется пластический участок зависимости, показанной на рис. 1, смазка становится жидкоподобной, что соответствует жидкостному трению. Если затем снижать температуру поверхностей трения, то до значения Т_{сС} смазка будет жидкоподобной, далее до $T_e = T_{cD}$ напряжение сохраняется, и ниже этого значения она имеет твердоподобную структуру. Выражение для критической температуры T_{c0} получается из условия $\partial V / \partial \sigma = 0$, где V — синергетический потенциал (13),

$$T_{c0} = 1 + \theta/g_{\theta} \equiv 1 + G_0/G.$$
 (9)

В области температур $T_{cD} < T_e < T_{cB}$ смазка может быть как жидкоподобной, так и твердоподобной



Рис. 2. Зависимость стационарного значения сдвиговых напряжений σ_0 от температуры поверхностей трения T_e при параметрах рис. 1.

в зависимости от предыстории системы. В интервале $T_{cA} < T_e < T_{cC}$, входящем в эту область, стационарные значения напряжений сохраняются. По-видимому, равенство σ_0 = const выполняется с увеличением температуры при $T_{cA} < T_e < T_{cB}$, поскольку для плавления смазке необходимо сообщить энергию. Сохранение напряжений в области $T_{cD} < T_e < T_{cC}$ при уменьшении температуры сдвигаемых поверхностей происходит, так как для перехода смазки в твердоподобное состояние она должна отдать энергию. Следует полагать, что твердоподобные структуры смазки ниже и выше точки T_{c0} отличаются, поскольку, согласно рис. 2, переход между ними происходит по механизму фазового перехода второго рода.

В рамках адиабатического приближения $\tau_{\varepsilon} \ll \tau_{\sigma}$, $\tau_T \ll \tau_{\sigma}$ [5] можно положить $\tau_{\varepsilon} \dot{\varepsilon} \approx 0$, $\tau_T \dot{T} \approx 0$. Тогда из уравнений (3), (4) следует

$$\varepsilon = \sigma - (2 - T_e) \frac{\sigma}{1 + \sigma^2}, \tag{10}$$

$$T = T_e + (2 - T_e) \frac{\sigma^2}{1 + \sigma^2}.$$
 (11)

После подстановки выражения (10) в (2) получим уравнение Ландау–Халатникова

$$\tau_{\sigma}\dot{\sigma} = -\frac{\partial V}{\partial \sigma} \tag{12}$$

с синергетическим потенциалом

$$V = \frac{\sigma^2}{2} - \int_0^\sigma g(\varepsilon)\varepsilon d\sigma, \qquad (13)$$

где зависимость $\varepsilon(\sigma)$ дается соотношением (10). Следует отметить, что в области $T_{cA} < T_e < T_{cC}$ этот потен-

циал не дает верного результата, поскольку здесь модель имеет неустойчивое решение, описывающее убывание напряжений с ростом деформации, и не учитывает гистерезис. Для определения вида потенциала в указанной области заменим (2) уравнением

$$\tau_{\sigma}\dot{\sigma} = -\sigma + \delta, \tag{14}$$

где δ — величина сохраняющихся напряжений. В соответствующем уравнении Ландау–Халатникова (12) потенциал задается выражением

$$V = \frac{\sigma^2}{2} - \delta\sigma. \tag{15}$$

Видно, что он зависит только от σ , т. е. в ситуации когда напряжения сохраняются при изменении температуры, величина V остается постоянной.

На рис. 3, а показана зависимость потенциала (13) от величины напряжений при фиксированных температурах поверхностей трения. Первая кривая соответствует значению температуры ниже T_{c0} . Видно, что на ней реализуется единственный нулевой минимум и в смазке напряжения отсутствуют, т.е. она твердоподобна. Вторая кривая соответствует температуре $T_{c0} < T_e < T_{cD}$, и здесь наблюдается ненулевой минимум потенциала, который отвечает гуковскому участку рис. 1. Это означает, что смазка также твердоподобна. Третья кривая построена при $T_e > T_{cB}$ и характеризуется одним ненулевым минимумом потенциала. Поскольку при таких условиях система находится на участке пластического течения, смазка жидкоподобна.

Переход между первой и второй структурами, как видно, осуществляется по механизму фазового перехода второго рода, так как нулевой минимум превращается в ненулевой. Поскольку кривые 2, 3 имеют одинаковую форму, переход между соответствующими режимами трения следует интерпретировать как кинетическое, а не фазовое превращение [14]. Таким образом, твердоподобная структура смазки при температуре ниже T_{c0} близка к твердому состоянию, твердоподобная же структура выше указанной температуры несет признаки жидкого состояния, но в целом смазка ведет себя как твердоподобная. При дальнейшем переходе к жидкостному режиму трения уменьшается вязкость смазки, и она течет.

Следует отметить, что при сохранении напряжений между твердоподобной и жикоподобной фазами смазки она находится в промежуточном состоянии, отличающемся от них по структуре. На рис. 3, *b* приведена зависимость потенциала (15) для указанного состояния от напряжений. Кривая *1* соответствует прямой *CD* на рис. 2 (затвердеванию), кривая *2* — прямой *AB* (плавлению). Видно, что минимум потенциала в случае перехода к твердоподобной структуре смазки расположен выше, чем при превращении в жидкоподобное состояние. Это означает, что последний процесс более устойчив. Поскольку оба состояния в области температур $T_{cA} < T_e < T_{cC}$ могут существовать при одной и



Рис. 3. Зависимость синергетического потенциала V от величины сдвиговых напряжений σ при параметрах рис. 2. *а* — выражение (13) при $T_e = 1.0$, 3.4, 9.0 (кривые *I*-3); *b* — выражение (15) при плавлении (2) и затвердевании (1).

той же температуре T_e , здесь возможны переходы между указанными (неустойчивыми) фазами. Они и приводят к прерывистому режиму трения (stick-slip) [16], рассмотрение которого выходит за рамки предлагаемой работы. Как было показано ранее, процесс, описываемый прямой *AB*, более устойчив, т.е. вероятность того, что смазка при переходе между режимами трения находится именно в этом состоянии, больше. Вид потенциала, соответствующего областям $T_{cD} < T_e < T_{cA}$ и $T_{cC} < T_e < T_{cB}$, когда напряжения не сохраняются, аналогичен кривым 2, 3 на рис. 3, *a* соответственно. Как видно из рис. 3, *b*, потенциальная яма в этих областях ниже в случае, когда напряжения сохраняются, чем при изменении их согласно кривой рис. 2. Поэтому переходное состояние более устойчиво, и превращение происходит по указанному выше пути согласно гистерезису. Однако в области *А*-*С* одному значению температуры могут отвечать три режима трения: два переходных и один неустойчивый, который модель дает непосредственно. Неустойчивость последнего связана с тем, что, во-первых, в этом состоянии потенциал выше, чем в обоих переходных, во-вторых, — здесь напряжения с ростом деформации уменьшаются.

4. Заключение

Проведенное выше рассмотрение показывает, что гистерезис при плавлении тонкой пленки смазки может быть описан при учете деформационного дефекта модуля сдвига. Основная особенность такого поведения состоит в том, что смазка плавится и затвердевает при различных значениях сдвигового напряжения, которое является параметром порядка. Обнаружены два твердоподобных и одно жидкоподобное состояния смазки, при фазовом переходе между которыми наблюдается указанный выше гистерезис. Проанализирована устойчивость переходных состояний при плавлении и затвердевании.

Список литературы

- [1] B.N.J. Persson. Sliding friction. Physical principles and applications. Springer–Verlag, Berlin (1998). 462 p.
- H. Yoshizawa, Y.-L. Chen, J. Israelachvili. J. Phys. Chem. 97, 4128 (1993); H. Yoshizawa, J. Israelachvili. J. Phys. Chem. 97, 11 300 (1993).
- [3] E.D. Smith, M.O. Robbins, M. Cieplak. Phys. Rev. B 54, 8252 (1996).
- [4] I.S. Aranson, L.S. Tsimring, V.M. Vinokur. Phys. Rev. B 65, 125 402 (2002).
- [5] A.V. Khomenko, O.V. Yushchenko. Phys. Rev. E 68, 036110 (2003).
- [6] A.V. Khomenko. Phys. Lett. A 329, 140 (2004).
- [7] А.В. Хоменко, Я.А. Ляшенко. ЖТФ 75, 17 (2005).
- [8] А.В. Хоменко. Вестн. Сумского гос. ун-та 10, 15 (2004).
- [9] А.В. Хоменко, Я.А. Ляшенко. Вестн. Сумского гос. ун-та 4, 70 (2005).
- [10] A.L. Demirel, S. Granik. J. Chem. Phys. 109, 6889 (1998).
- [11] А.И. Олемской, А.В. Хоменко. ЖЭТФ 110, 2144 (1996).
- [12] Реология / Под ред. Ф. Эйриха. Изд-во иностр. лит-ры, М. (1962). 824 с.
- [13] Г. Хакен. Синергетика. Мир, М. (1980). 404 с.
- [14] Е.А. Brener, V.I. Marchenko. Письма в ЖЭТФ 76, 246 (2002).
- [15] В.Л. Попов. ЖТФ 71, 100 (2001).
- [16] L.B. Zuev, V.I. Danilov. Phil. Mag. A 79, 43 (1999).