

УДК 539.62:621.891

КП

№ держреєстрації 0112U001380

Інв. №

Міністерство освіти і науки України
Сумський державний університет (СумДУ)
40007, м. Суми, вул. Р.-Корсакова, 2: тел. (0542) 33-41-08,
факс (0542) 33-40-49

ЗАТВЕРДЖУЮ

Проректор з наукової роботи
доктор фіз.-мат. наук, проф.

_____ А.М. Черноус

ЗВІТ

ПРО НАУКОВО-ДОСЛІДНУ РОБОТУ

**"МОДЕЛЮВАННЯ ТЕРТЯ МЕТАЛЕВИХ НАНОЧАСТИНОК І
МЕЖОВИХ ПЛІВОК РІДИН, ЩО ВЗАЄМОДІЮТЬ ІЗ
АТОМАРНО-ГЛАДКИМИ ПОВЕРХНЯМИ"**

(заключний)

Начальник НДЧ

к.ф.-м.н., с.н.с.

Керівник НДР

д.ф.-м.н., проф.

Д.І. Курбатов

О.В. Хоменко

Суми - 2014

Рукопис закінчено 15 грудня 2014 р.

Результати цієї роботи розглянуто на засіданні наукової ради СумДУ,

протокол № 4 від 2014.11.27

СПИСОК АВТОРІВ

Старший науковий співробітник к.ф.-м.н., доцент (2014.12.15)	Я. О. Ляшенко (розд. 1, 2)
Молодший науковий співробітник аспірант (2014.12.15)	А. М. Заскока (розд. 1, 2)
Старший науковий співробітник к.ф.-м.н., докторант (2014.12.15)	В. М. Борисюк (розд. 1)
Молодший науковий співробітник к.ф.-м.н., доцент (2014.12.15)	О. В. Ющенко (розд. 1)
Молодший науковий співробітник к.т.н., старший викладач (2014.12.15)	В. В. Фалько (розд. 3)
Старший лаборант інженер-програміст (2014.12.15)	Н. І. Барило (розд. 2)

РЕФЕРАТ

Звіт про НДР: 79 с., 23 рис., 72 джерела.

Об'єктом дослідження є ультратонка плівка мастила, затиснута між двома атомарно-гладкими твердими поверхнями тертя, металеві наночастинки та графен.

Мета дослідження — побудова термодинамічних моделей плавлення ультратонкої плівки мастила та дослідження поведінки трибологічної системи на їх основі та тертя металевих наночастинок на графені.

Використана методика дослідження — методи теорії фазових переходів та теорії пружності, методи обчислювальної математики та молекулярної динаміки.

Розглянуто траєкторію і швидкість руху блока, закріпленого між двома пружинами, коли на ньому знаходиться інший блок, який рухається за періодичним законом за наявності сил взаємодії між поверхнями вказаних блоків. У явному вигляді отримано релаксаційне рівняння типу Ландау-Халатнікова, за допомогою якого обчислені кінетичні залежності пружних напружень і сили тертя за наявності у системі фазових переходів першого роду. Таким чином, описаний переривчастий (stick-slip) режим руху, що спостерігається експериментально. Методом класичної молекулярної динаміки вивчено тертя Ni, Ag, Cu і Au наночастинок (НЧ), адсорбованих на графені. Розглядаються НЧ, що містять від 5000 до 30000 атомів. Залежності сили тертя підкладки від латеральної компоненти положення центру мас для всіх Cu та більшості Ni НЧ мають пилкоподібну форму. Для золотих НЧ спостерігаються залежності двох типів: неоднорідна і пилкоподібна. Для Ag НЧ сила тертя має нерегулярну форму.

ТЕРТЯ, ПРУЖНІ ТА В'ЯЗКІ НАПРУЖЕННЯ, ДЕФОРМАЦІЯ, ТРИБОЛОГІЧНА СИСТЕМА, ПЕРЕРИВЧАСТИЙ РУХ, ПЛАВЛЕННЯ, ФАЗОВИЙ ПЕРЕХІД, ГРАФЕН, НАНОЧАСТИНКА.

ЗМІСТ

ВСТУП	6
1 ТЕРМОДИНАМІЧНА МОДЕЛЬ ПОПОВА	10
1.1 Вільна енергія	10
1.2 Стаціонарні значення	11
1.3 Критичні значення і гістерезис	13
1.4 Зв'язок між швидкістю зсуву і пружною компонентою деформації ...	14
1.5 Сила тертя	17
1.6 Переривчастий режим тертя	19
1.7 Схема трибологічної системи	21
1.8 Переривчастий режим	22
2 ТЕРМОДИНАМІЧНА МОДЕЛЬ МЕТЛОВА	26
2.1 Термодинамічна модель	26
2.2 Вплив швидкості і плавлення зсувом	34
2.3 Вплив температури	38
2.4 Вплив навантаження	40
2.5 Вільна енергія	41
2.6 Сила тертя	43
2.7 Переривчастий режим	47

3 ТРИБОЛОГІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ГРАФЕНУ, ЩО ВЗАЄМОДІЄ З НАНОЧАСТИНКАМИ	54
3.1 Постановка комп'ютерного експерименту	54
3.2 Результати моделювання тертя срібних та нікелевих наночастинок ..	59
3.3 Результати моделювання тертя мідних та золотих наночастинок	66
ВИСНОВКИ.....	70
ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ	72

ВСТУП

У зв'язку зі стрімким розвитком нанотехнологій і мініатюризацією деталей пристроїв все більш гостро постає проблема забезпечення стабільної роботи наномеханізмів в умовах недостатнього або повністю відсутнього змащування. Тому останнім часом дуже активно вивчаються закони тертя при товщині мастила, що складає лише декілька молекулярних шарів. Такий режим отримав назву межового тертя і суттєво відрізняється від рідинного і сухого режимів [1–3]. У режимі межового тертя можлива реалізація доменної структури мастила з рідиноподібними та твердоподібними станами [4–6]. Причому таких станів може бути декілька, і їх властивості якісним чином залежать як від властивостей поверхонь тертя, так і від зовнішніх параметрів — таких як температура, тиск, швидкість зсуву, тощо.

Системи, що працюють в межовому режимі, мають багато особливостей у залежності від реалізації умов тертя. У запропонованій роботі розглядається межове тертя двох атомарно-гладких поверхонь за наявності однорідного ультратонкого шару мастила з неполярних молекул між ними. Останнім часом стало можливим експериментальне дослідження таких систем. У такому межовому режимі часто спостерігається періодичний переривчастий рух [4, 5, 7], який пояснюється як плавлення мастила за рахунок зсуву поверхонь і наступне тверднення за рахунок їх здавлювання під дією зовнішнього тиску. Такі переходи можуть бути представлені як фазові перетворення першого [4, 5, 7–9] або другого [10, 11] роду між кінетичними режимами тертя, які не є стійкими термодинамічними фазами. Для вивчення трибологічних і реологічних властивостей межового мастила проводяться численні експериментальні [4, 5, 12–15] і теоретичні [7, 10, 16] дослідження. Встановлено, що зі зменшенням товщини мастила фізичні властивості в процесі тертя змінюються спочатку кількісно,

а потім, при деякій критичній товщині, властивості набувають різких якісних змін. Це дозволяє експериментально і теоретично отримувати фазові діаграми станів мастила для його різних товщин [17].

Для опису межового режиму тертя та наноконтактних явищ широко використовуються феноменологічні моделі [7, 10, 18, 19]. Зокрема, в роботі [8] розроблено модель, у якій плавлення мастила відбувається в результаті термодинамічного і зсувного механізмів. У вказаній моделі досліджено вплив адитивних флуктуацій основних величин [20] і показано, що їх наявність в системі призводить до виникнення нових стаціонарних станів та кінетичних режимів тертя [21, 22], у той час як для об'ємних систем вони чинять незначний вплив. Причини гістерезисної поведінки, що спостерігається експериментально [12, 13, 23], з'ясовано в роботі [24]. У рамках вказаної моделі також описаний періодичний переривчастий режим руху [11, 25].

У роботах [10, 26] запропоновано термодинамічне представлення межового тертя, що ґрунтується на теорії фазових переходів Ландау [27]. У зазначеній моделі також враховується той факт, що ультратонка плівка мастила може плавитися та перебувати в рідиноподібному неупорядкованому стані як за рахунок звичайного термодинамічного плавлення, так і в результаті перевищення зсувною компонентою напружень межі плинності ("зсувне плавлення"). Вплив цих факторів вивчається також в роботі [18], у якій параметром порядку є надлишковий об'єм [28, 29], що виникає за рахунок хаотизації мастила при плавленні. Зі збільшенням величини надлишкового об'єму зменшується модуль зсуву [18], що призводить до плавлення. У роботах [10, 26] у якості параметра порядку обраний безпосередньо модуль зсуву, що приймає нульові значення в рідиноподібній фазі.

Проте, в [10, 26] плавлення описується як неперервний фазовий перехід другого роду, але в режимі межового тертя часто спостерігаються стрибкоподібні фазові переходи першого роду [4, 5, 18], що спричиняють переривча-

стий режим руху [4, 5]. Метою цієї роботи є опис фазового переходу першого роду в рамках моделі [10, 26] і дослідження поведінки трибологічної системи на основі вказаної модифікації. У запропонованій моделі не вивчаються конкретні типи мастил, оскільки її метою є опис причини явищ, що відбуваються при межовому терті. Для конкретних типів мастил і поверхонь тертя модель потрібно модифікувати. Частково це може бути зроблено вибором числових значень коефіцієнтів розкладання вільної енергії, часів релаксації, тощо. Модель описує лише однорідні мастила, що складаються з неполярних квазісферичних молекул [4, 5]. Однією з причин цього є те, що досліджується ситуація, коли в рідиноподібному стані пружні напруження приймають нульове значення, тобто при плавленні здійснюється повне розупорядкування молекул мастила, що не спостерігається в тонких мастилах із полімерних молекул. Причини гістерезису, який спостерігався в експериментах з межового тертя [12, 13, 23], детально досліджуються в рамках синергетичної моделі в роботах [8, 24].

Великомасштабне комп'ютерне моделювання, в основу якого покладена класична молекулярна динаміка (МД) — альтернативний підхід для вивчення трибологічних властивостей матеріалів, здатний відстежити поведінку системи на атомарному рівні, і може допомогти з дослідженням малих ефектів, недоступних для моделювання іншими методами.

У літературі підходи, що використовують принцип молекулярної динаміки, відносяться в основному до дослідження дифундіювання наночастинок (НЧ) і не ставлять за мету вивчити процеси тертя.

Розміри досліджуваних систем мало підходять для дослідження процесів тертя в нанорозмірних системах і коливаються в межах декількох сотень атомів [30–32]. Невеликі системи, що складаються з такої кількості атомів, не можуть забезпечити необхідної точності та адекватності для вивчення трибологічних властивостей НЧ. Необхідні системи, які складаються з тисяч, десятків тисяч атомів.

Незважаючи на недостатню кількість робіт, що безпосередньо відносяться до вивчення трибологічних властивостей металевих наночастинок, неважко знайти алгоритми вирішення подібних завдань [33]. Метод класичної молекулярної динаміки добре відомий і описаний в літературі.

Використання передових технологій, таких як розрахунки на графічному процесорі, при моделюванні методом класичної молекулярної динаміки дозволить не тільки підвищити якість розрахунків, але також дасть можливість проводити експерименти для систем, що складаються з більшої кількості атомів і на великих проміжках часу.

Таким чином, в даний час, метод МД є актуальним і добре апробованим способом проведення комп'ютерних експериментів.

Підводячи підсумки, можна сказати, що відсутність належної кількості наукових робіт у цій галузі, мала кількість проведених досліджень нанорозмірних систем необхідного розміру, існування погано вивчених явищ послужило причиною проведення даної наукової роботи.

1 ТЕРМОДИНАМІЧНА МОДЕЛЬ ПОПОВА

1.1 Вільна енергія

Густина вільної енергії для ультратонкого шару плівки мастила в однорідному випадку записується у вигляді [10, 26, 34, 35]:

$$f = \alpha(T - T_c)\varphi^2 + \frac{a}{2}\varphi^2\varepsilon_{el}^2 - \frac{b}{3}\varphi^3 + \frac{c}{4}\varphi^4, \quad (1.1)$$

де T – температура мастила, T_c – критична температура, ε_{el} – зсувна компонента пружної деформації, α , a , b , c – додатні сталі, φ – параметр порядку (амплітуда періодичної складової мікроскопічної функції густини середовища [10, 26]). Параметр φ дорівнює нулю в рідиноподібній фазі і приймає ненульові значення в твердоподібній. У потенціалі (1.1), у порівнянні з роботами [10, 26], додатково врахований член третьої степені. Такий вигляд розкладання використовується для опису фазових переходів першого роду [27, 36]. Також у другому доданку (1.1) введений множник a , що дозволяє варіювати вклад у потенціал пружної енергії.

Пружні напруження, що виникають в шарі мастила, згідно з (1.1), визначаються як $\sigma_{el} = \partial f / \partial \varepsilon_{el}$:

$$\sigma_{el} = a\varphi^2\varepsilon_{el}. \quad (1.2)$$

Таким чином, з введенням у розкладання (1.1) коефіцієнта a модуль зсуву визначається як

$$\mu = a\varphi^2, \quad (1.3)$$

і в залежності від значення параметра a може приймати як малі, так і великі значення при $|\varphi| < 1$. Зазначимо, що в режимі межового тертя модуль зсуву може бути на декілька порядків більший, ніж у гідродинамічному режимі для того самого мастила. Зазвичай у процесі тертя при перевищенні критич-

них значень температури T , або пружних зсувних напружень σ_{el} , мастило плавиться не повністю, а створюється доменна структура з областями рідинного і сухого тертя. Для вивчення такої ситуації в (1.1) потрібно враховувати градієнтні доданки, що значно ускладнює подальший розгляд. Але дослідження таких просторових структур — це окрема задача, яка не є метою даної роботи. Тому градієнтні доданки в (1.1) не враховуються, що відповідає розгляду поведінки мастила в рамках одного домену з однорідною структурою.

1.2 Стаціонарні значення

Згідно з принципом мінімуму енергії система при будь-яких початкових умовах прагне зайняти стаціонарний стан, що відповідає мінімуму вільної енергії $f(\varphi)$ (1.1). Оскільки параметр φ є амплітудою періодичної складової мікроскопічної функції густини середовища, розглядаємо далі лише фізичну область значень $\varphi \geq 0$. Введемо функцію

$$B(\varepsilon_{el}, T) = a\varepsilon_{el}^2 + 2\alpha(T - T_c). \quad (1.4)$$

Аналіз виразу для вільної енергії (1.1) дозволяє виділити такі ситуації. При виконанні умови $B(\varepsilon_{el}, T) \leq 0$ реалізується нульовий максимум потенціалу (1.1) і його ненульовий мінімум при $\varphi > 0$ (крива 1 на рис. 1.1). У цьому випадку мастило твердоподібне, оскільки модуль зсуву $\mu > 0$. В проміжному діапазоні значень $0 < B(\varepsilon_{el}, T) < b^2/(4c)$ нульовий максимум потенціалу перетворюється на мінімум і додатково з'являється максимум, який розділяє нульовий і ненульовий мінімуми (крива 2 на рис. 1.1, також показана у збільшеному вигляді на вставці). У цьому випадку стан мастила залежить від початкових умов і воно може перебувати як у твердоподібному, так і в рідиноподібному

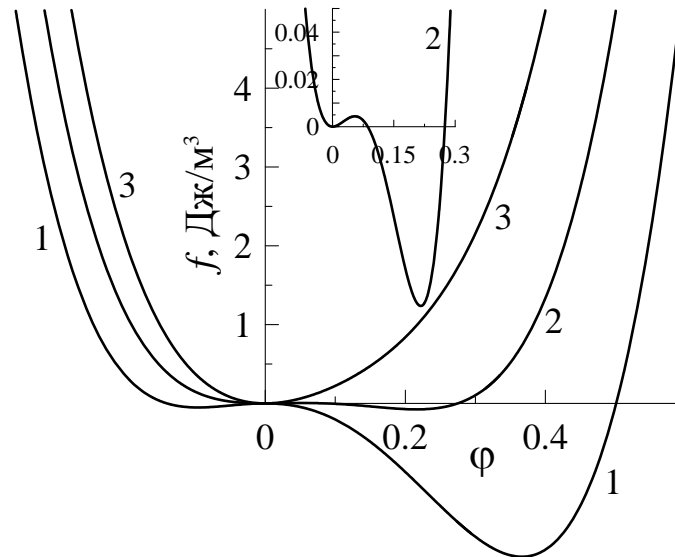


Рисунок 1.1 – Залежність густини вільної енергії f (1.1) від параметра порядку φ (безрозмірна величина) при $\alpha = 0.95 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} / \text{м}^3$, $T_c = 290 \text{ К}$, $a = 4 \cdot 10^{12} \text{ Па}$, $b = 230 \text{ Дж}/\text{м}^3$, $c = 850 \text{ Дж}/\text{м}^3$. Криві 1 – 3 відповідають температурам $T = 265, 286, 310 \text{ К}$ і деформації зсуву $\varepsilon_{el} = 2.1 \cdot 10^{-6}$

му стані. В останньому випадку $B(\varepsilon_{el}, T) \geq b^2/(4c)$, показаному кривою 3 на рис. 1.1, реалізується єдиний мінімум потенціалу при $\varphi = 0$, що згідно з (1.3) відповідає нульовому значенню модуля зсуву мастила і його рідиноподібній структурі.

Стаціонарні значення параметра порядку φ визначаються коренями рівняння $\partial f / \partial \varphi = 0$ [34, 35]:

$$\varphi_{\mp} = \frac{b}{2c} \mp \sqrt{\left(\frac{b}{2c}\right)^2 - \left(\frac{a}{c}\varepsilon_{el}^2 + \frac{2\alpha(T - T_c)}{c}\right)}, \quad (1.5)$$

де φ_- відповідає нестійкому стаціонарному стану, оскільки відповідає максимуму потенціалу (1.1). Стійкий стан, що відповідає мінімуму потенціалу, дається значенням φ_+ . Додатково до умови (1.5) завжди існує стаціонарний розв'язок $\varphi_0 = 0$, який відповідає екстремуму потенціалу (1.1) при нульовому значенні параметра порядку, причому це може бути як максимум, так і мінімум потенціалу. Згідно з (1.5) плавлення мастила може здійснюватися як за рахунок підвищення температури T , так і при зростанні зсувної компоненти

пружної деформації ε_{el} . Таким чином, модель враховує термодинамічне і зсувне плавлення.

1.3 Критичні значення і гістерезис

Як вже зазначалося вище, при малих значеннях температури T і деформації ε_{el} , коли функція $B(\varepsilon_{el}, T) \leq 0$, мастило твердоподібне, оскільки згідно з (1.5) реалізується відмінне від нуля стаціонарне значення параметра φ , і згідно з (1.3) модуль зсуву μ також не дорівнює нулю. У цьому випадку потенціал має єдиний мінімум при $\varphi \geq 0$. При перевищенні температурою T критичної величини

$$T_{c0} = T_c - \frac{a}{2\alpha}\varepsilon_{el}^2 + \frac{b^2}{8\alpha c} \quad (1.6)$$

параметр порядку стрибкоподібно змінюється до нульового значення з переходом мастила в рідиноподібний стан, у якому потенціал $f(\varphi)$ має єдиний нульовий мінімум [34, 35]. Якщо після вказаного переходу знижувати T , мастило твердне за механізмом фазового перетворення першого роду при меншому значенні температури

$$T_c^0 = T_c - \frac{a}{2\alpha}\varepsilon_{el}^2 \quad (1.7)$$

і параметр φ знову стає ненульовим. В проміжній області температур $T_c^0 < T < T_{c0}$ потенціал характеризується двома мінімумами при додатних φ . Таким чином, залежність $\varphi(T)$ має гістерезисний характер [34, 35] і відповідає фазовому переходу першого роду. Вираз (1.7) подає фізичний зміст критичної температури T_c – це температура тверднення мастила при нульових деформаціях, коли в системі наявний лише механізм термодинамічного плавлення. З

виразів (1.6) і (1.7) легко визначити ширину гістерезису за температурою

$$\Delta T = T_{c0} - T_c^0 = \frac{b^2}{8\alpha c}, \quad (1.8)$$

яка залежить лише від сталих розвинення (1.1).

Із виразу (1.6) слідує, що мастило плавиться не лише з підвищенням температури, а також при зовнішній механічній дії, коли пружна компонента зсувної деформації перевищує критичне значення

$$\varepsilon_{el,c0} = \sqrt{\frac{2\alpha(T_c - T)}{a} + \frac{b^2}{4ac}}. \quad (1.9)$$

З формули (1.7) визначимо пружну деформацію ε_{el} , при якій мастило твердне:

$$\varepsilon_{el,c}^0 = \sqrt{\frac{2\alpha(T_c - T)}{a}}. \quad (1.10)$$

Відмітимо, що згідно зі співвідношенням (1.9) плавлення може відбуватися навіть при нульовій температурі $T = 0$, якщо деформація перевищує критичне значення. При нульовій деформації $\varepsilon_{el} = 0$ мастило плавиться, коли його температура перевищує критичне значення T_{c0} (1.6).

1.4 Зв'язок між швидкістю зсуву і пружною компонентою деформації

Зазвичай в експериментах фіксується не зсувна компонента деформації ε_{el} , а відносна швидкість зсуву поверхонь тертя [4, 5]. Тому для подальшого дослідження необхідно отримати зв'язок між цими двома величинами. Скористаємося дебаївським наближенням, згідно з яким пружна компонента дефор-

мації ε_{el} виникає в шарі мастила при пластичній течії зі швидкістю $\dot{\varepsilon}_{pl}$ [10]:

$$\dot{\varepsilon}_{pl} = \frac{\varepsilon_{el}}{\tau_\varepsilon}, \quad (1.11)$$

де τ_ε – максвеллівський час релаксації внутрішніх напружень. Повна деформація в шарі визначається сумою пружної ε_{el} та пластичної ε_{pl} компонент [10, 29]

$$\varepsilon = \varepsilon_{el} + \varepsilon_{pl}. \quad (1.12)$$

Швидкість деформації визначається через швидкість руху і товщину мастила h [37]:

$$\dot{\varepsilon} = \frac{V}{h}, \quad (1.13)$$

де V – швидкість зсуву блока.

Комбінуючи співвідношення (1.11), (1.12) і (1.13), отримаємо кінетичне рівняння для еволюції пружної компоненти деформації зсуву [18, 34, 35, 38]:

$$\tau_\varepsilon \dot{\varepsilon}_{el} = -\varepsilon_{el} + \frac{V\tau_\varepsilon}{h}. \quad (1.14)$$

Експерименти з дослідження межового тертя вказують на те, що час релаксації пружної деформації зазвичай дуже малий. Його можна оцінити зі співвідношення $\tau_\varepsilon \approx a/c \sim 10^{-12}$ с, де $a \sim 1$ нм – стала ґратки або міжмолекулярна відстань, $c \sim 10^3$ м/с – швидкість звуку [8]. Однак в межовому режимі час τ_ε може відрізнятись на декілька порядків [4, 5]. Зважаючи на те, що час релаксації деформації τ_ε малий, далі будемо використовувати адіабатичне наближення $\tau_\varepsilon \dot{\varepsilon}_{el} \approx 0$ [39], яке дозволяє замість (1.14) для визначення деформації використовувати її стаціонарне значення

$$\varepsilon_{el}^0 = \frac{V\tau_\varepsilon}{h}. \quad (1.15)$$

У загальному випадку вільна енергія (1.1) залежить від товщини мастила

h [26]. Зазначимо, що в рамках нашого представлення другий доданок у виразі (1.1) пропорційний квадрату пружної деформації ε_{el}^2 . Згідно зі співвідношенням (1.15) стаціонарна пружна деформація збільшується зі зменшенням товщини мастила h . Тому для граничного випадку дуже тонкого шару $h \rightarrow 0$ деформація $\varepsilon_{el} \rightarrow \infty$. При цьому в розкладанні (1.1) визначальним стає другий доданок, а стаціонарне значення параметра порядку дорівнює нулю, отже мастило рідиноподібне, як і в роботі [26]. Детальне вивчення впливу товщини мастила на режими тертя проводилось в роботах [17, 40].

Аналогічно до випадку з температурою можна виділити критичні значення швидкостей зсуву, після підстановки (1.15) в (1.9) та (1.10): при перевищенні швидкістю величини

$$V_{c0} = \frac{h}{\tau_\varepsilon} \sqrt{\frac{2\alpha(T_c - T)}{a} + \frac{b^2}{4ac}} \quad (1.16)$$

відбувається плавлення мастила, а твердне мастило, коли V стає менше значення

$$V_c^0 = \frac{h}{\tau_\varepsilon} \sqrt{\frac{2\alpha(T_c - T)}{a}}. \quad (1.17)$$

Відмінність від випадку з температурою тут полягає в тому, що ширина гістерезису за швидкістю $\Delta V = V_{c0} - V_c^0$ з ростом температури збільшується. Швидкість і температура по-різному впливають на ширину гістерезису, оскільки температура T входить в потенціал (1.1) в першому степені, а зсувна пружна деформація ε_{el} (відповідно і швидкість V) — в другому.

1.5 Сила тертя

Силу тертя визначимо стандартним чином:

$$F = \sigma A, \quad (1.18)$$

де σ – зсувне напруження, що виникає в мастилі, A – площа контакту тертьових поверхонь.

У режимі межового тертя в шарі мастила виникають пружні σ_{el} і в'язкі (дисипативні) σ_v напруження [10, 13, 18]. Як правило, з плавленням пружна компонента напружень зменшується, а в'язка росте за рахунок збільшення відносної швидкості зсуву тертьових поверхонь [13]. Отже, повне напруження визначається сумою вказаних компонент:

$$\sigma = \sigma_{el} + \sigma_v. \quad (1.19)$$

В'язкі напруження в шарі мастила визначатимемо за емпіричною формулою [37, 41]

$$\sigma_v = \frac{\eta_{eff} V}{h}, \quad (1.20)$$

де введено в розгляд ефективну в'язкість мастила η_{eff} , яка залежить від багатьох факторів та знаходиться експериментально, а також швидкість руху поверхні V .

Зазвичай при межовому терті в якості мастил використовуються полімерні розчини або розплави. Необхідність цього викликана тим, що поверхні тертя мають малий розмір і плівка мастила не повинна видавлюватися з-під них під дією великих трибологічних навантажень. Такі мастила являють собою неньютонівські рідини, в'язкість яких залежить не лише від температури, а також від градієнта швидкості. Однак використання апарату поверхневих

сил дозволяє досліджувати поведінку широкого класу мастил в режимі межового тертя, оскільки в цих експериментах тертьові поверхні повністю занурені в ємність з досліджуваною рідиною, і її видавлювання з-під поверхонь під час руху не відбувається [23]. Але зазначимо, що навіть звичайна вода в режимі межового змащування може поводити себе як неньютонівська рідина, оскільки в процесі руху за рахунок взаємодії з поверхнями може створювати просторові впорядковані структури. Неньютонівські рідини поділяють на два класи: псевдопластичні рідини, в'язкість яких з ростом швидкості деформації $\dot{\epsilon}$ зменшується (приклад — полімерні розчини і розплави) і ділатантні рідини, в'язкість яких з ростом $\dot{\epsilon}$ збільшується (приклад — суспензії твердих частинок). Для врахування обох ситуацій використаємо просту степеневу апроксимацію [37, 41]:

$$\eta_{eff} = k(\dot{\epsilon})^\gamma. \quad (1.21)$$

Тут введено коефіцієнт пропорційності k [Па·с $^{\gamma+1}$] і безрозмірний показник γ (для псевдопластичних рідин $\gamma < 0$, ділатантні характеризуються показником $\gamma > 0$, і у випадку ньютонівських рідин $\gamma = 0$).

З урахуванням (1.21), (1.13) вираз для в'язких напружень (1.20) записується у вигляді

$$\sigma_v = k \left(\frac{V}{h} \right)^{\gamma+1}. \quad (1.22)$$

Зазначимо, що згідно з (1.22) в'язкі напруження присутні як в рідиноподібному, так і в твердоподібному станах мастила. На наявність в'язких (дисипативних) напружень в обох фазах було вказано в експериментальній роботі [13]. Проте в твердоподібному стані мастила в'язкі напруження набувають малого значення, оскільки згідно з (1.22) вони пропорційні швидкості зсуву V , яка при цьому мала.

Підставивши (1.19) і (1.22) в (1.18), отримуємо остаточний вираз для

сили тертя [34, 35, 38, 42]:

$$F = \left[\sigma_{el} + k \operatorname{sgn}(V) \left(\frac{|V|}{h} \right)^{\gamma+1} \right] A, \quad (1.23)$$

де для врахування напрямку дії сили введено знакову функцію, яку визначимо наступним чином:

$$\operatorname{sgn}(V) = \begin{cases} 1, & V \geq 0, \\ -1, & V < 0. \end{cases} \quad (1.24)$$

Перший доданок в (1.23) подає пружну компоненту сили тертя, другий — в'язку, яка зростає зі швидкістю. Таким чином, сила тертя залежить від швидкості руху блока V і пружних напружень σ_{el} , які виникають в мастилі.

1.6 Переривчастий режим тертя

Зміни температури мастила T і деформації ε_{el} спричиняють зміну параметра порядку φ , який задає вільну енергію f (1.1) згідно зі степеневим розкладанням в ряд [27]. Час встановлення нового стаціонарного значення φ_+ , яке подається виразом (1.6), визначається узагальненою термодинамічною силою $-\partial f/\partial \varphi$. Якщо $\varphi \approx \varphi_+$, ця сила мала і процес релаксації описується лінійним кінетичним рівнянням Ландау-Халатнікова [43]:

$$\dot{\varphi} = -\delta \frac{\partial f}{\partial \varphi}, \quad (1.25)$$

де кінетичний коефіцієнт δ характеризує інерційні властивості системи. Підставивши до (1.25) енергію (1.1), отримаємо рівняння у явному вигляді:

$$\dot{\varphi} = -\delta (2\alpha(T - T_c)\varphi + a\varphi\varepsilon_{el}^2 - b\varphi^2 + c\varphi^3) + \xi(t). \quad (1.26)$$

В (1.26) введено доданок, який представляє адитивні флуктуації типу білого шуму з моментами [21, 22]

$$\langle \xi(t) \rangle = 0; \quad \langle \xi(t)\xi(t') \rangle = 2D\delta(t - t'), \quad (1.27)$$

де D — це інтенсивність стохастичного джерела. При використанні метода Ейлера-Кромера для розв'язку рівняння (1.26) відповідна ітераційна процедура приймає вигляд [20, 22]

$$\varphi_2 = \varphi_1 - \delta (2\alpha(T - T_c)\varphi + a\varphi\varepsilon_{el}^2 - b\varphi^2 + c\varphi^3) \Delta t + \sqrt{\Delta t}W_n. \quad (1.28)$$

Тут Δt — крок інтегрування за часом, і введена випадкова величина W_n , яка визначається функцією Бокса-Мюллера [22]:

$$W_n = \sqrt{2D}\sqrt{-2\ln r_1} \cos(2\pi r_2), \quad r_i \in (0, 1], \quad (1.29)$$

де r_1, r_2 — псевдовипадкові числа з рівномірним розподілом. Далі інтенсивність флуктуацій обирається настільки малою ($D = 10^{-25} \text{ с}^{-1}$ [35]), що вони суттєво не впливають на поведінку системи, але їх введення є необхідним, оскільки при подальшому числовому розрахунку корінь рівняння (1.26) $\varphi = 0$, відповідаючий максимуму потенціалу $f(\varphi)$, тобто нестійкому стаціонарному стану, згідно зі структурою рівняння є стійким. З введенням $\xi(t)$ в описаній ситуації система з нестійкого стану перейде в стійкий, який відповідає мінімуму енергії. Таким чином, флуктуації враховуються через особливості подальшого числового розрахунку.

1.7 Схема трибологічної системи

Оскільки отримання атомарно-гладких поверхонь великих розмірів пов'язане з суттєвими технологічними труднощами, для вимірювання динамічних параметрів ультратонкої плівки мастила, що затиснута між ними, використовують поверхні невеликого розміру, наклеєні на сферичні або циліндричні поверхні, які труться між собою. Такий принцип використаний при побудові апарату поверхневих сил¹ [23, 44, 45]. В огляді [23] описані два типи SFA — Mk II і Mk III. В останньому з них покращено систему регулювання відстані між тертьовими поверхнями. Він дозволяє визначати форму поверхонь і відстань між ними з точністю до 1 Å. Площа контакту поверхонь вимірюється із точністю до $\pm 5\%$, нормальні і зсувні компоненти діючих сил — до $\pm 1\%$, величина прикладеного навантаження — до $\pm 5\%$.

В SFA одна з тертьових поверхонь є нерухомою, а інша приводиться в періодичний рух. Під час руху вимірюються зсувні напруження, ефективна в'язкість мастила, визначається його структура, тощо. В даній роботі ми будемо розглядати спрощений механічний аналог SFA, наведений на рис. 1.2 [46, 47]. Тут дві пружини з коефіцієнтами жорсткості K зв'язані з блоком маси M , який знаходиться на роликах, тертям кочення яких в подальшому нехтуємо. На вказаному блоці знаходиться інший блок, який приводиться в періодичний рух за допомогою зовнішніх сил. За наявності сил взаємодії між поверхнями двох блоків рух верхнього призводить до руху нижнього, траєкторія якого суттєво залежить від режиму тертя, що встановлюється в системі. Подібна трибологічна система експериментально досліджувалася в роботах [46, 47]. Зазначимо, що на відміну від SFA, обидва блоки є рухомими, що дозволяє отримувати часові залежності координат та швидкостей блоків, і при

¹ В англійській термінології surface force apparatus (SFA)

їх аналізі визначати реологічні та трибологічні характеристики системи. Нехай

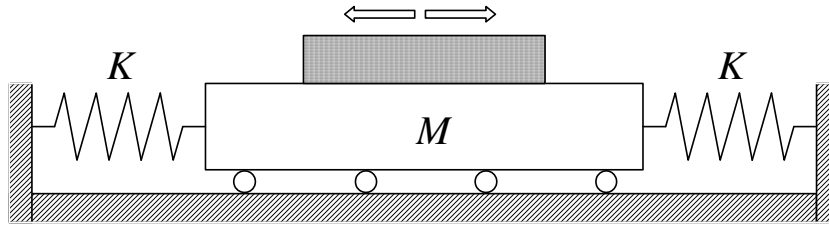


Рисунок 1.2 – Схема трибологічної системи

$X, V = \dot{X}$ – координата і швидкість верхнього блока, $x, v = \dot{x}$ – координата і швидкість нижнього. Розглянемо випадок, коли верхній блок приводиться в рух за циклічним законом

$$X = X_m \cos \omega t, \quad (1.30)$$

$$V = -X_m \omega \sin \omega t, \quad (1.31)$$

де X_m – амплітуда, ω – циклічна частота. Запишемо рівняння руху нижнього блока у вигляді [46]

$$M\ddot{x} + 2Kx - F = 0. \quad (1.32)$$

Оскільки в'язкі напруження пропорційні відносній швидкості зсуву поверхонь $(V - v)$, то формула (1.23) прийме вигляд:

$$F = \left[\sigma_{el} + k \operatorname{sgn}(V - v) \left(\frac{|V - v|}{h} \right)^{\gamma+1} \right] A. \quad (1.33)$$

1.8 Переривчастий режим

Динамічні характеристики будь-якої трибологічної системи визначаються її властивостями в цілому. Наприклад, в ситуації, що показана на рис. 1.2, поведінка системи суттєво залежить від коефіцієнта жорсткості пружин.

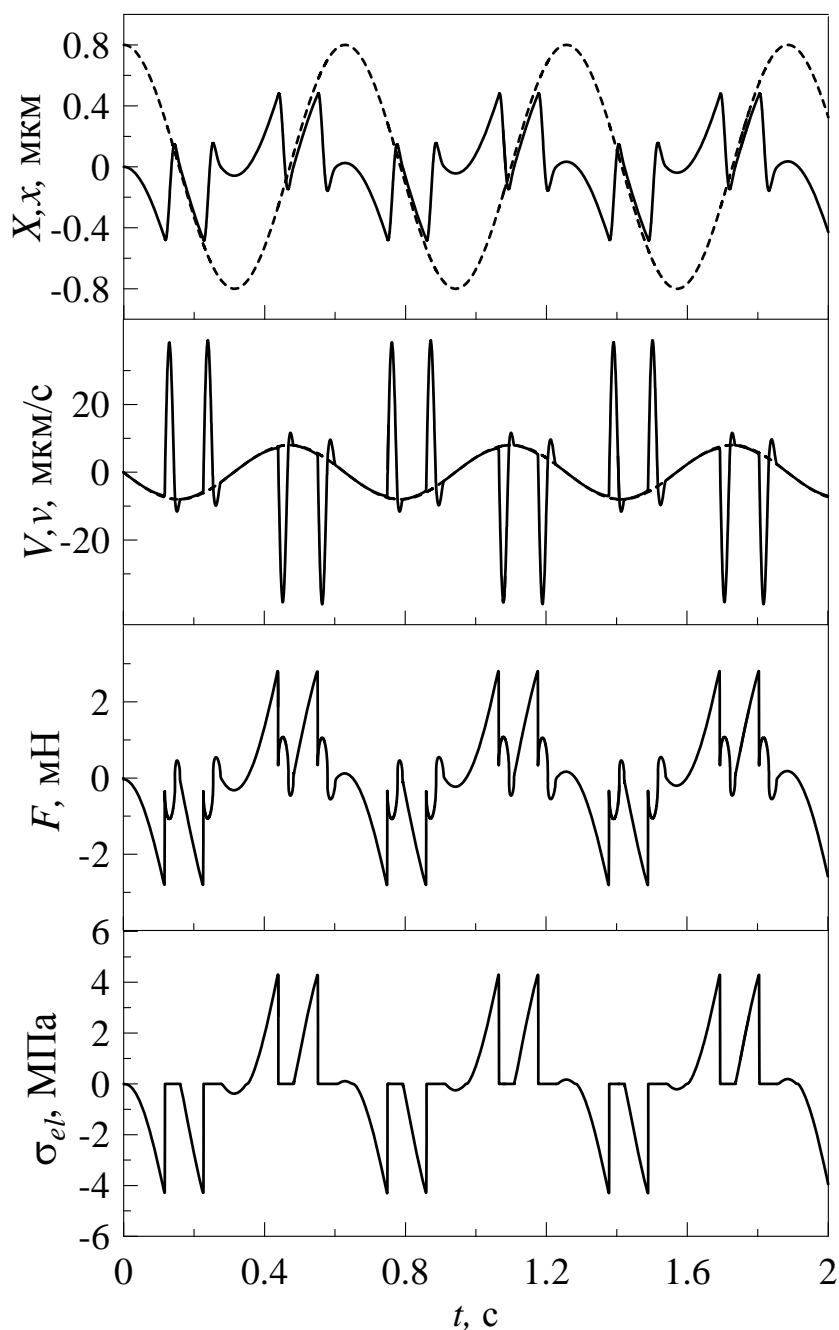


Рисунок 1.3 – Залежності координат X , x , швидкостей V , v , пружних напружень σ_{el} (1.2) і сили тертя F (1.33) від часу t при параметрах рис. 1.1 і $h = 10^{-9}$ м, $\tau_\varepsilon = 10^{-8}$ с, $\gamma = -2/3$, $A = 0.6 \cdot 10^{-9}$ м², $k = 5 \cdot 10^4$ Па·с^{1/3}, $\delta = 100$ Дж⁻¹·м³/с, $T = 200$ К, $X_m = 0.8 \cdot 10^{-6}$ м, $\omega = 10$ рад/с, $M = 0.4$ кг, $K = 3000$ Н/м. Штриховими лініями показано координату $X(t)$ і швидкість $V(t)$ верхнього блока, суцільними – координату $x(t)$ і швидкість $v(t)$ нижнього

жини K і маси нижнього блока M . На відміну від руху зі сталими пружними деформаціями, у такій трибологічній системі в процесі тертя можлива реалізація переривчастого (stick-slip) режиму руху [4, 5, 7, 11]. Вказаний режим вста-

новлюється за рахунок того, що мастило в процесі руху періодично плавиться і твердне, що призводить до осцилюючого характеру сили тертя F . Для розрахунку часової еволюції будемо чисельно розв'язувати систему кінетичних рівнянь (1.32), (1.26), визначаючи силу тертя F із (1.33), (1.24), пружні напруження σ_{el} – згідно з (1.2), а значення деформації ε_{el} – зі співвідношення (1.15). Також при цьому необхідно враховувати зв'язок $\dot{x} = v$ і визначення (1.30), (1.31). Далі при числовому розв'язанні диференціальних рівнянь обирається крок інтегрування за часом $\Delta t = 10^{-10}$ с, і початкові умови $\varphi_0 = x_0 = v_0 = 0$.

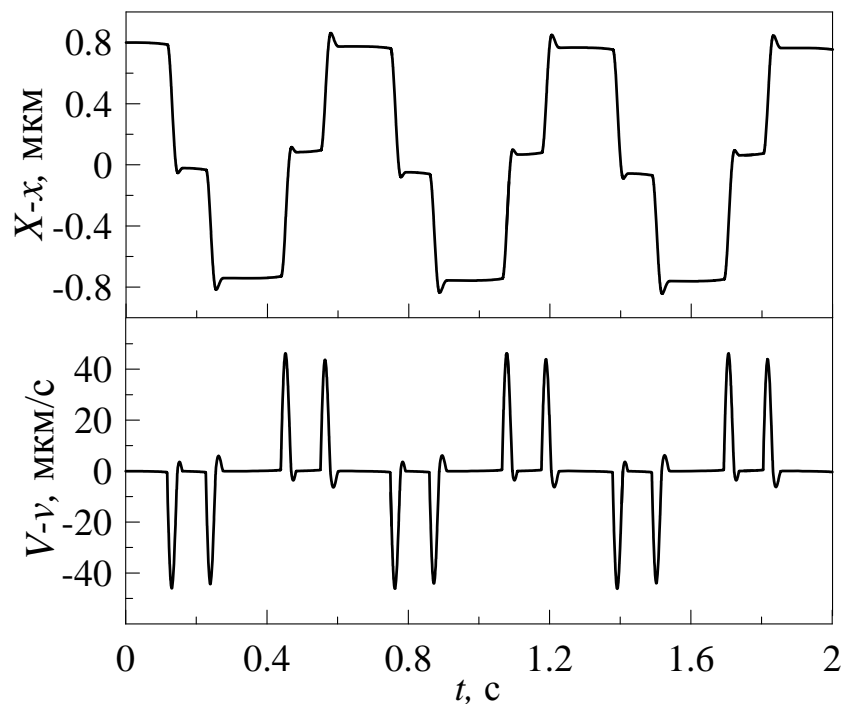


Рисунок 1.4 – Залежності відносного зміщення ($X - x$) і відносної швидкості ($V - v$) блоків від часу t , що відповідають параметрам рис. 1.3

Результат розв'язку вказаних рівнянь показаний на рис. 1.3. На верхній панелі рисунка штриховою лінією показана залежність координати верхнього блока $X(t)$ (1.30), а суцільною – координата нижнього $x(t)$, яка має більш складну залежність. Також на рисунку показані залежності швидкостей блоків від часу, пружні напруження зсуву σ_{el} (1.2), які виникають в мастилі, і повна сила тертя F (1.33). Розглянемо ці залежності більш детально. В початковий

момент часу $t = 0$ блоки нерухомі, а мастило твердоподібне, оскільки залежності побудовані при температурі мастила T , яка менша за критичну T_c^0 (1.7), а в стані спокою $\varepsilon_{el} = 0$. При $t > 0$ верхній блок починає рух, і його швидкість при цьому збільшується згідно з (1.31). Оскільки мастило твердоподібне, сила тертя F має в'язку і пружну компоненти, і нижній блок рухається разом з верхнім, але під час його руху збільшується абсолютне значення пружної сили Kx , яка перешкоджає руху нижнього блока, і тому швидкість v росте не так стрімко, як V . При цьому із часом збільшується відносна швидкість зсуву поверхонь блоків $(V - v)$, і відповідно до (1.15) росте значення пружної деформації ε_{el} . З часом настає момент, коли виконується умова $\varepsilon_{el} > \varepsilon_{el,c0}$ (1.9), і мастило при цьому плавиться за механізмом “зсувного плавлення”. При цьому сила тертя суттєво зменшується, оскільки напруження стають нульовими, тому нижній блок проковзує на значну відстань за рахунок пружної сили, що створюється стиснутою і розтягнутою пружинами. Тому відносна швидкість зсуву зменшується, і при виконанні умови $\varepsilon_{el} < \varepsilon_{el,c}^0$ (1.10) мастило знову набуває твердоподібної структури. Розглянутий процес періодичний у часі.

На рис. 1.4 додатково наведені часові залежності відносного зміщення блоків і їх відносної швидкості. Тут в моменти часу, коли відбувається “прилипання” поверхонь, відносне зміщення $(X - x)$ залишається сталим, а відносна швидкість зсуву $(V - v)$ близька до нульового значення (при цьому на рис. 1.3 залежності $V(t)$ і $v(t)$ візуально співпадають). Таким чином, реалізується періодичний переривчастий режим руху (stick-slip), який також характерний для сухого тертя без мастила [1, 2, 48]. При обраних параметрах за один повний період блоки 4 рази “прилипають” один до одного – по 2 рази під час руху в кожному з напрямків, причому отримані залежності симетричні відносно напрямку руху. Проте в залежності від параметрів системи можлива реалізація різних ситуацій.

2 ТЕРМОДИНАМІЧНА МОДЕЛЬ МЕТЛОВА

2.1 Термодинамічна модель

При побудові моделі в рамках термодинамічної теорії фазових переходів Ландау [27] спочатку необхідно обрати параметр, значення якого будуть характеризувати розглядувані фази. Цей параметр називається параметром порядку і описує зміни симетрії стану в точці фазового переходу. При фазових переходах першого роду параметр порядку змінюється стрибкоподібно, при фазових переходах другого роду – неперервно. Однак симетрія стану в точці фазового переходу в обох випадках змінюється стрибком. З ростом параметра порядку фаза стає більш впорядкованою, симетрія при цьому знижується.

Плавлення тонкої плівки мастила на відміну від об'ємних тіл може відбуватись за сценарієм фазового переходу другого роду [10]. Однак існує певна проблема при описі стану тонких плівок мастил, так як такі плівки піддаються більше, ніж одному типу переходу [4], і їх стани не являються дійсними термодинамічними фазами, а інтерпретуються як кінетичні режими тертя [17]. Тому говорять не про тверду і рідку, а про твердоподібну і рідиноподібну фази. Про плавлення таких мастил судять зі збільшення їх об'єму [49] і коефіцієнта дифузії [49–51]. Оскільки експериментально спостережуваною величиною з цих двох являється об'єм, для опису стану мастила введемо параметр, додатковий до параметра порядку (параметр безладу) f , який має фізичний зміст надлишкового об'єму, що виникає за рахунок хаотизації (аморфізації) структури твердого тіла в процесі плавлення. На відміну від параметра порядку, що зазвичай використовується для опису процесів переходу "тверде тіло – рідина", цей параметр зростає зі збільшенням загальної внутрішньої енергії при такому преході. Надлишковий об'єм приймає нульове значення при абсолютному нулі, коли всі атоми системи щільно упаковані і перебувають у спокої. При ре-

альних ненульових температурах він має відмінне від нуля значення як в твердому, так і в рідкому стані. Однак, в рідкому стані він матиме велике значення. Введемо два значення цього параметра: при $f > f_{liq}$ мастило рідкоподібне, а коли $f < f_{sol}$, воно твердне, симетрія стану при цьому знижується.

Тепер, згідно з загальною процедурою, необхідно записати розвинення енергії за незалежними параметрами задачі. Внутрішня енергія для моделі, у якій одночасно враховані як вклади від великих зсувних деформацій ε_{ij}^e , так і за ентропією s , має вигляд [52]:

$$\begin{aligned} u = & u_0^* + \sigma_0 \varepsilon_{ii}^e + \frac{1}{2} \lambda (\varepsilon_{ii}^e)^2 + \mu (\varepsilon_{ij}^e)^2 + \alpha s^2 + \beta s \varepsilon_{ii}^e + \\ & + t_0 \tilde{s} - \frac{1}{2} t_1 \tilde{s}^2 + \frac{c}{2} (\nabla f)^2 + \varphi_0 f - \frac{1}{2} \varphi_1 f^2 - m_1 \tilde{s} f, \end{aligned} \quad (2.1)$$

де u_0^* , σ_0 , λ , μ , α , β , t_0 , t_1 , c , φ_0 , φ_1 , m_1 – сталі розкладення. При чому в свою чергу:

$$\begin{aligned} t_0 = & t_0^* + X_3^{(0)} \varepsilon_{ii}^e + X_6^{(0)} (\varepsilon_{ij}^e)^2 + \alpha_t s, \\ t_1 = & t_1^* + X_4^{(0)} \varepsilon_{ii}^e; \end{aligned} \quad (2.2)$$

$$\begin{aligned} \varphi_0 = & \varphi_0^* + g \varepsilon_{ii}^e + \bar{\mu} (\varepsilon_{ij}^e)^2 + \alpha_\varphi s, \\ \varphi_1 = & \varphi_1^* + 2e \varepsilon_{ii}^e + \tilde{\mu} (\varepsilon_{ij}^e)^2; \end{aligned} \quad (2.3)$$

$$m_1 = m_1^* + X_3 \varepsilon_{ii}^e + X_6 (\varepsilon_{ij}^e)^2. \quad (2.4)$$

Пружні напруження враховуються з точністю до квадратних вкладів через перші два інваріанти тензора деформації ε_{ii}^e , $(\varepsilon_{ij}^e)^2 = \varepsilon_{ij}^e \varepsilon_{ji}^e$, де розуміється підсумовування за індексом, що повторюється. При цьому перший інваріант представляє слід тензора деформації $\varepsilon_{ii}^e = \varepsilon_1^e + \varepsilon_2^e + \varepsilon_3^e$, а другий визначається виразом [53]

$$(\varepsilon_{ij}^e)^2 \equiv (\varepsilon_{ii}^e)^2 - 2I_2 = (\varepsilon_1^e + \varepsilon_2^e + \varepsilon_3^e)^2 - 2(\varepsilon_1^e \varepsilon_2^e + \varepsilon_1^e \varepsilon_3^e + \varepsilon_2^e \varepsilon_3^e) = (\varepsilon_1^e)^2 + (\varepsilon_2^e)^2 + (\varepsilon_3^e)^2. \quad (2.5)$$

Дані визначення інваріантів припускають, що симетричний тензор ε_{ij}^e пружних деформацій приведений до діагонального вигляду.

Також тут введена нова базова величина — нерівноважна ентропія \tilde{s} , що описує частину теплового руху, яка обумовлена нерівноважним і нерівномірним характером теплового розподілу. Саме ця частина ентропії еволюціонує в процесі зовнішньої дії, прямуючи до деякого стаціонарного значення. Рівноважна ентропія не еволюціонує в звичайному розумінні, але змінюється з часом за захунок релаксації нерівноважної ентропії і переходу останньої в рівноважну підсистему.

В першому рядку виразу (2.1) враховані всі рівноважні змінні в квадратичному наближенні. Другий рядок містить доданки, що залежать від нерівноважної ентропії, параметра надлишкового об'єму і рівноважних параметрів. Непарні степені нерівноважних змінних додатні, парні — від'ємні, всі знаки в розшифруваннях коефіцієнтів додатні.

Запишемо тепер відповідне еволюційне рівняння для нерівноважних параметрів стану X_i у вигляді

$$\tau_{X_i} \dot{X}_i = \frac{\partial u}{\partial X_i}, \quad (2.6)$$

де τ_{X_i} — час релаксації. Варто відмітити, що в цьому відношенні враховуються і перехресні члени, які виходять із розвинення внутрішньої енергії в степеневий ряд за всіма параметрами задачі (2.1)–(2.4). При цьому, коефіцієнти розвинення разом з загальним часом релаксації, що входить до (2.6), дадуть різні кінетичні коефіцієнти по кожному виду нерівноважного потоку.

При опису за допомогою рівнянь (2.6) система прямує не до мінімуму внутрішньої енергії, а до її максимуму, що відповідає сильно нерівноважним процесам, що відбуваються у відкритих системах при накачуванні в них енергії. Ця властивість внутрішньої енергії аналогічна властивості синергетичного потенціалу, що був введений раніше для сильно нерівноважних процесів [54]. В

нашому випадку накачування енергії відбувається за рахунок деформування при зсуві поверхонь тертя. При цьому еволюційне рівняння для надлишкового об'єму приймає вигляд

$$\tau_f \frac{\partial f}{\partial t} = c \nabla^2 f + \varphi_0 - \varphi_1 f - m_1 \tilde{s}, \quad (2.7)$$

а для нерівноважної ентропії \tilde{s} отримаємо

$$\tau_s \frac{\partial \tilde{s}}{\partial t} = t_0 - t_1 \tilde{s} - m_1 f, \quad (2.8)$$

де доданок зі знаком "+" описує приріст нерівноважної ентропії за рахунок зовнішніх джерел енергії (робота), зі знаком "-" — її перехід в рівноважну підсистему.

Тепер необхідно записати рівняння еволюції для рівноважної ентропії. Воно відрізнятиметься від звичайної форми (2.6), оскільки зміна рівноважної ентропії відбувається за рахунок переходу нерівноважної її форми в рівноважну. Зменшення нерівноважної ентропії враховується від'ємним доданком в еволюційному рівнянні (2.8), значить ці ж доданки повинні враховувати приріст рівноважної ентропії. Тому рівняння еволюції рівноважної ентропій запишеться у вигляді:

$$\tau_s \frac{\partial s}{\partial t} = t_1 \tilde{s} + m_1 f + \tau_s L, \quad (2.9)$$

де L — зменшення рівноважної ентропії за рахунок теплопровідності. Пов'язана з L кількість тепла йде в простір, що оточує мастило, зокрема, до поверхонь, які виступають в якості термостату. Так як зменшення нерівноважної ентропії і її перехід в рівноважну підсистему — це один і той же процес, часи релаксації в виразах (2.8) і (2.9) рівні. При цьому нерівноважна ентропія зменшується зі швидкістю, рівній швидкості її переходу в рівноважну підсистему.

За знайденим значенням рівноважної ентропії легко визначити поточну температуру мастила. Згідно з виразом для внутрішньої енергії, буде справед-

ливим рівняння стану у вигляді:

$$\frac{\partial u}{\partial s} \equiv T = 2\alpha s + \alpha_t \tilde{s} + \alpha_\varphi f + \beta \varepsilon_{ii}^e. \quad (2.10)$$

Знайдемо аналітичний вираз для доданка L в рівнянні (2.9). У випадку неоднорідного нагрівання середовища рівняння теплопровідності представляють звичайні рівняння неперервності [55]

$$T \frac{\partial s}{\partial t} = \kappa \nabla^2 T, \quad (2.11)$$

де коефіцієнт теплопровідності κ приймається сталим. Припускаючи, що шар мастила і атомарно-гладкі поверхні мають різні температури T і T_e відповідно, для нормальної складової ∇_z^2 з достатньою точністю можна використати наближення $\kappa \nabla_z^2 T \approx (\kappa/h^2)(T_e - T)$, де h — товщина мастила. З врахуванням цього рівняння (2.11) запишеться в більш простому вигляді

$$\frac{\partial s}{\partial t} = \frac{\kappa}{h^2} \left(\frac{T_e}{T} - 1 \right) + \frac{\kappa}{T} \nabla_{xy}^2 T, \quad (2.12)$$

де величина h^2/κ грає роль часу релаксації, протягом якого відбувається вирівнювання температур за товщиною мастила за рахунок звичайної теплопровідності. Приймавши в (2.9) $L = \partial s/\partial t$ із (2.12), отримаємо кінцевий вираз для еволюції рівноважної ентропії

$$\tau_s \frac{\partial s}{\partial t} = t_1 \tilde{s} + m_1 f + \tau_s \frac{\kappa}{h^2} \left(\frac{T_e}{T} - 1 \right) + \tau_s \frac{2\alpha\kappa}{T} \nabla_{xy}^2 s + \tau_s \frac{\alpha_\varphi \kappa}{T} \nabla_{xy}^2 f, \quad (2.13)$$

де T задається виразом (2.10). Згідно з (2.1), пружні напруження визначаються як $\sigma_{ij}^e \equiv \partial u/\partial \varepsilon_{ij}^e$:

$$\begin{aligned} \sigma_{ij}^e &= \sigma_0 \delta_{ij} + \lambda \varepsilon_{ii}^e \delta_{ij} + 2\mu \varepsilon_{ij}^e + \beta s \delta_{ij} + \left(X_3^{(0)} \delta_{ij} + 2X_6^{(0)} \varepsilon_{ij}^e \right) \tilde{s} - \frac{1}{2} X_4^{(0)} \tilde{s}^2 \delta_{ij} + \\ &+ \left(g \delta_{ij} + 2\tilde{\mu} \varepsilon_{ij}^e \right) f - \left(e \delta_{ij} + \tilde{\mu} \varepsilon_{ij}^e \right) f^2 - \left(X_3 \delta_{ij} + 2X_6 \varepsilon_{ij}^e \right) \tilde{s} f. \end{aligned} \quad (2.14)$$

Вираз (2.14) можна представити у вигляді ефективного закону Гука

$$\sigma_{ij}^e = \sigma_v \delta_{ij} + 2\mu_{eff} \varepsilon_{ij}^e + \lambda \varepsilon_{ii}^e \delta_{ij}, \quad (2.15)$$

з ефективним пружним параметром

$$\mu_{eff} = \mu + X_6^{(0)} \tilde{s} + \bar{\mu} f - \frac{1}{2} \tilde{\mu} f^2 - X_6 \tilde{s} f. \quad (2.16)$$

Сталі μ_{eff} і λ – це коефіцієнти Ламе [55]. В (2.15) також з'являється доданок, що не залежить від деформації

$$\sigma_v = \sigma_0 + \beta s + X_3^{(0)} \tilde{s} - \frac{1}{2} X_4^{(0)} \tilde{s}^2 + g f - e f^2 - X_3 \tilde{s} f. \quad (2.17)$$

Перший і другий інваріанти визначаються як

$$\varepsilon_{ii}^e = \frac{n - \sigma_v}{\lambda + \mu_{eff}}, \quad (2.18)$$

$$(\varepsilon_{ij}^e)^2 \equiv \varepsilon_{ij}^e \varepsilon_{ji}^e = \frac{1}{2} \left[\left(\frac{\tau}{\mu_{eff}} \right)^2 + (\varepsilon_{ii}^e)^2 \right], \quad (2.19)$$

де n , τ – нормальна і дотична компоненти напружень, що діють на мастило зі сторони третьових поверхонь². Співвідношення (2.18) і (2.19) представляють звичайний зв'язок між компонентами тензорів і їх інваріантами лінійної теорії пружності (див., наприклад, [53]). Тут із напружень n віднято внесок σ_v , що не пов'язаний з деформаціями. Скористаємось дебаєвським наближенням, що пов'язує пружну деформацію ε_{ij}^e з пластичною ε_{ij}^{pl} :

$$\dot{\varepsilon}_{ij}^{pl} = \frac{\varepsilon_{ij}^e}{\tau_\varepsilon}. \quad (2.20)$$

Повна деформація в шарі визначається як

$$\varepsilon_{ij} = \varepsilon_{ij}^e + \varepsilon_{ij}^{pl}. \quad (2.21)$$

²Зсувне напруження τ визначається з виразу (2.15) при $i \neq j$, тобто $\delta_{ij} = 0$.

Ця деформація задає швидкість руху верхнього блока V відповідно до зв'язку

$$V = h\dot{\varepsilon}_{ij} \equiv h(\dot{\varepsilon}_{ij}^e + \dot{\varepsilon}_{ij}^{pl}). \quad (2.22)$$

Час релаксації деформації в (2.20) залежить від стану мастила:

$$\tau_\varepsilon = K(\gamma_0 - \gamma_1 f), \quad (2.23)$$

де введені сталі γ_0, γ_1 і коефіцієнт K . Для твердоподібного стану мастила $K = K_{sol}$.

Згідно з останнім виразом, в твердоподібному стані τ_ε велике, і тому ε_{ij}^e також велике. Для рідиноподібного стану τ_ε зменшується, і ε_{ij}^e також зменшується. Комбінуючи співвідношення (2.20) – (2.23), отримаємо вираз для пружної зсувної деформації:

$$\dot{\varepsilon}_{ij}^e + \frac{\varepsilon_{ij}^e}{K(\gamma_0 - \gamma_1 f)} = \frac{V}{h}. \quad (2.24)$$

Експериментальні дані однозначно підтверджують, що в рідиноподібному стані пружні деформації релаксують дуже швидко [4], тобто час релаксації для рідиноподібного стану буде суттєво меншим. Формула (2.23) при $K = K_{sol}$ уже несе в собі тенденцію зменшення часу релаксації з плавленням (при збільшенні f), але така залежність справедлива лише для твердоподібного стану і поблизу точки переходу [10]. Тому для рідиноподібного мастила варто вважати $K = K_{liq} < K_{sol}$.

Відомо, що плавлення мастила в більшості випадків має гістерезисний характер [7, 12, 13, 23]. Для теоретичного опису гістерезисних явищ було розроблено ряд робіт, зокрема, в рамках моделі Лоренца [8, 24]. В даному випадку для врахування вказаних явищ варто виділити два характерних значення вільного об'єму: при $f > f_{liq}$ мастило рідиноподібне, а коли $f < f_{sol}$, воно твердне.

Отримаємо тепер вирази для сили тертя, яка вимірюється в експери-

ментах [4]. В мастилі, окрім пружних σ_{ij}^e , виникають також і в'язкі σ_{ij}^{visc} напруження. Повне напруження в шарі мастила являється сумою цих двох вкладів

$$\sigma_{ij} = \sigma_{ij}^e + \sigma_{ij}^{visc}. \quad (2.25)$$

Повна сила тертя визначається стандартним чином:

$$F = \sigma_{ij}A, \quad (2.26)$$

де A – площа контакту. В'язкі напруження в шарі даються формулою [37]

$$\sigma_{ij}^{visc} = \frac{\eta_{eff}V}{h}, \quad (2.27)$$

де η_{eff} – ефективна в'язкість, яка визначається лише експериментально, і в межовому режимі

$$\eta_{eff} \sim (\dot{\epsilon}_{ij})^\gamma, \quad (2.28)$$

причому для більшості систем $\gamma = 2/3$. З урахуванням (2.22), (2.28) вираз для в'язких напружень (2.27) запишеться у вигляді:

$$\sigma_{ij}^{visc} = \left(\frac{V}{h}\right)^{\gamma+1}. \quad (2.29)$$

Підставляючи (2.25), (2.29) в (2.26), отримаємо кінцевий вираз для сили тертя:

$$F = \left(\sigma_{ij}^e + \left(\frac{V}{h}\right)^{\gamma+1}\right) A, \quad (2.30)$$

де σ_{ij}^e задається формулою (2.15) при $i \neq j$. Згідно з (2.30), при малих швидкостях зсуву мастило твердоподібне, і значення σ_{ij}^e велике. При цьому сила тертя приймає найбільше значення, і реалізується сухе тертя. При підвищенні швидкості відбувається переривчастий режим, коли мастило періодично плавиться і твердне, відповідно сила тертя періодично змінюється за рахунок

зміни пружних напружень. При подальшому підвищенні швидкості мастило плавиться, і пружні зсувні напруження суттєво зменшуються. З подальшим збільшенням швидкості значення F росте за рахунок в'язкої компоненти сили тертя, так як вона стає визначальною. Таким чином, сила тертя має найменше значення при швидкості $V = V_c$, при якому зникає *stick – slip* режим, і мастило стає рідиноподібним. Далі в роботі розглядається діапазон швидкостей менше або трішки більше критичної, на якому визначальною являється пружна складова сили тертя, що дозволяє судити про її еволюцію в часі за часовими залежностями пружних зсувних напружень.

2.2 Вплив швидкості і плавлення зсувом

Ультратонкі плівки мастила ведуть себе відмінним від об'ємних тіл чином, тому при їх описі не можна використовувати стандартний формалізм, оскільки з'являється ряд принципово нових ефектів, які необхідно враховувати. Одним із них є переривчастий рух (*stick – slip*) [4, 17], схематично показаний на рисунку 2.1.

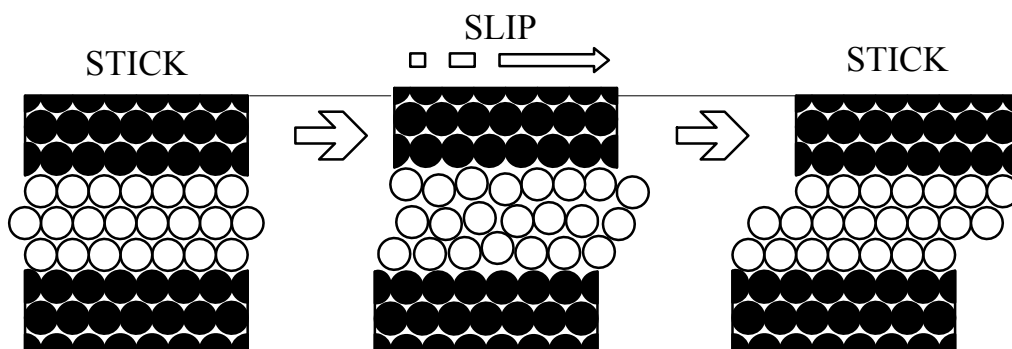


Рисунок 2.1 – Схематична реалізація переривчастого (*stick – slip*) режиму тертя [4]

Спочатку мастило твердоподібне (*stick*), потім при перевищенні деякого критичного значення пружних зсувних напружень σ_{ij}^e , воно різко переходить

в рідиноподібну фазу (*slip*) за рахунок розупорядкування. При цьому верхня поверхня трохи піднімається, так як відбувається зміна об'єму мастила. В рідиноподібному стані відразу відбувається релаксація σ_{ij}^e , і мастило за рахунок стиснення стінок під дією навантаження знову твердне (*stick*). Даний процес являється періодичним. Однією з основних відмінностей поведінки об'ємних мастил в цьому механізмі полягає в тому, що дія зсувних напружень σ_{ij}^e приводить не лише до зсуву, але і до збільшення об'єму мастила. Цей факт узгоджується з результатами, отриманими за допомогою методів молекулярної динаміки [49], і може бути відображеним за допомогою модифікованого співвідношення (2.18) наступним чином:

$$\varepsilon_{ii}^e = \frac{n - \sigma_v + \sigma_{ij}^e \varepsilon_{ij}^a}{\lambda + \mu_{eff}}. \quad (2.31)$$

Тут введена безрозмірна тензорна стала ε_{ij}^a , котра задає степінь ділатації (розширення мастила при зсуві під дією σ_{ij}^e). При цьому варто також враховувати, що дія зсувних напружень приводить до росту товщини мастила h . Відносне збільшення об'єму³ за рахунок росту товщини мастила h можна виразити таким чином:

$$\frac{\delta V}{V_0} = \frac{A \delta h}{A h} = \frac{\delta h}{h}, \quad (2.32)$$

де A – площа контакту. Приймавши вклад у відносне збільшення об'єму з (2.31) за рахунок зсувних напружень і останній вираз, отримуємо зміну товщини мастила у вигляді

$$\delta h = h \frac{\sigma_{ij}^e \varepsilon_{ij}^a}{\lambda + \mu_{eff}}. \quad (2.33)$$

В подальших розрахунках товщину h в (2.24) варто замінювати виразом $h + \delta h$. Тепер модель являється повною, так як разом із термодинамічним плавленням враховує і плавлення зсувом. Далі, в рамках даної роботи, для спрощення роз-

³Фізичний зміст першого інваріанту (2.31) – відносне збільшення об'єму $\delta V/V_0$, де δV – зміна об'єму, а V_0 – початковий об'єм до деформування.

глядається однорідний варіант, і в співвідношеннях (2.7), (2.13) вважається $\nabla^2 \equiv 0$.

Результат спільного чисельного розв'язку рівнянь (2.7), (2.8), (2.13), (2.24) показаний на рисунку 2.2.

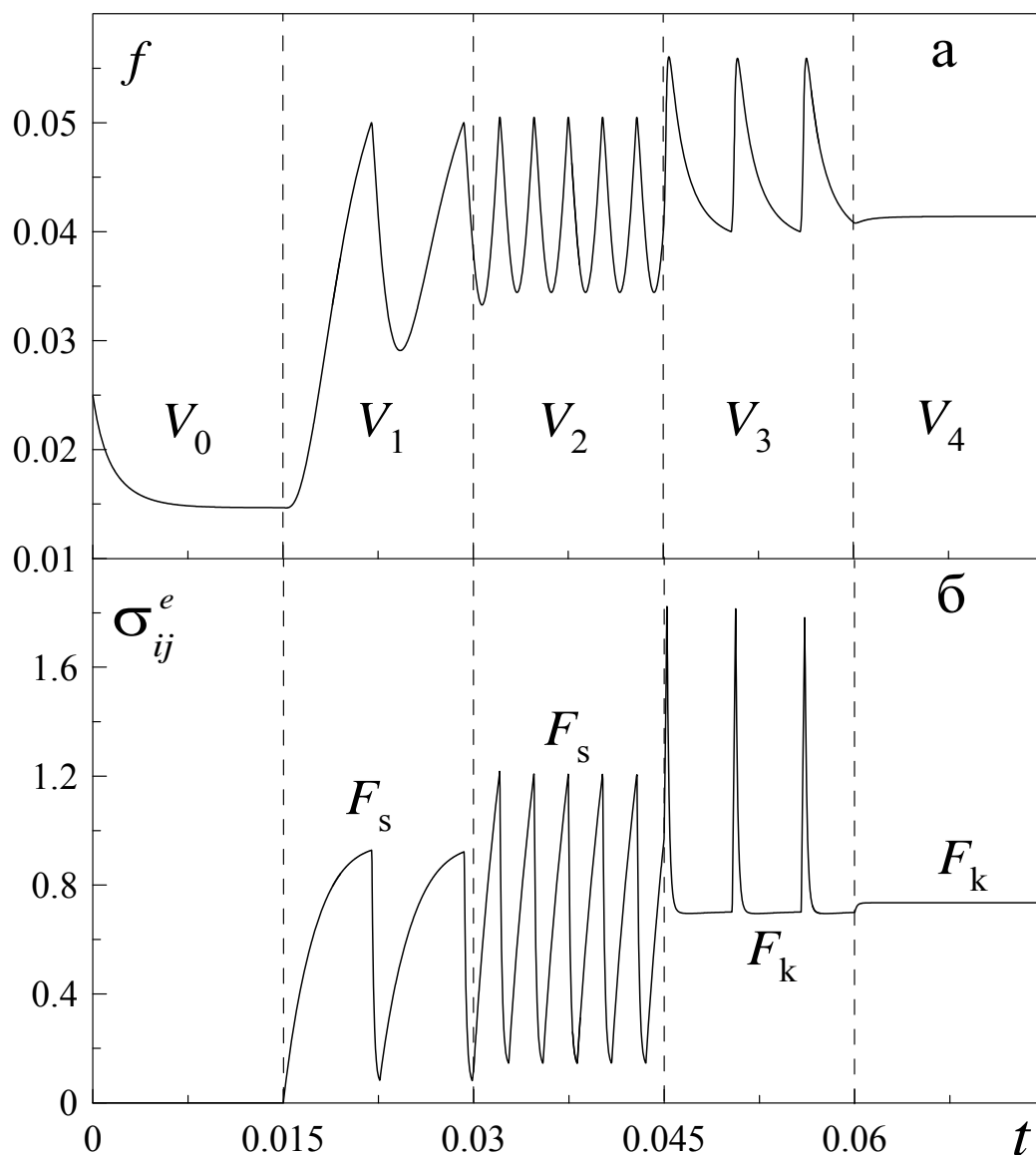


Рисунок 2.2 – Часові залежності надлишкового об'єму f і зсувних напружень σ_{ij}^e при параметрах $\sigma_0 = 0.1$ Па, $\lambda = 200$ Па, $\mu = 10^8$ Па, $\alpha = 4.1$ Дж $^{-1}$ ·м 3 ·К 2 , $\beta = 2.2$ К, $X_3^0 = 2.02$ К, $X_6^0 = 4 \cdot 10^6$ К, $X_4^0 = 50$ Дж $^{-1}$ ·м 3 ·К 2 , $g = 0.1$ Па, $\bar{\mu} = 4 \cdot 10^5$ Па, $\varphi_1^* = 500$ Дж·м $^{-3}$, $e = 10.8$ Па, $\tilde{\mu} = 24$ Па, $m_1^* = 3$ К, $X_3 = 1.12$ К, $X_6 = 4040$ К, $\tau_f = 1$ Дж·м $^{-3}$ ·с, $\tau_s = 0.1$ Дж $^{-1}$ ·м 3 ·с·К 2 , $\kappa = 10^{-11}$ Вт·м $^{-1}$ ·К $^{-1}$, $\alpha_t = 0.2$ Дж $^{-1}$ ·м 3 ·К 2 , $\alpha_\varphi = 0.2$ К, $h = 10^{-9}$ м, $T_e = 300$ К, $\varepsilon_{ij}^a = 1$, $n = -10^5$ Па, $\gamma_0 = 0.0025$ с, $\gamma_1 = 0.005$ с, $K_{sol} = 1$, $K_{liq} = 0.07$, $f_{sol} = 0.04$, $f_{liq} = 0.05$, $t_0^* = \varphi_0^* = 0$. Значення швидкостей зсуву $V_0 = 0$ м/с, $V_1 = 2$ нм/с, $V_2 = 4$ нм/с, $V_3 = 21$ нм/с, $V_4 = 22$ нм/с

При нульовій швидкості зсуву напруження рівні нулю, надлишковий

об'єм f зменшується, мастило при цьому поступово твердне за рахунок стиснення стінок. Коли система починає рух ($V_1 \neq 0$), мастило починає плавитись під дією зростаючих напружень σ_{ij}^e , і вільний об'єм при цьому росте. Коли f досягає значення $f = f_{liq}$, мастило плавиться повністю, і оскільки час релаксації в (2.24) стає значно меншим, напруження починають релаксувати. Мастило при цьому знову починає тверднути, так як в розплавленому стані його підтримують пружні напруження. Коли воно твердне повністю ($f = f_{sol}$), за рахунок збільшення часу релаксації в (2.24) параметр f знову збільшується, доки не досягне значення f_{liq} , і процес повторюється знову. Згідно зі сказаним, встановлюєть періодичний переривчастий (*stick – slip*) режим плавлення/тверднення. Варто відмітити, що при $V = V_1$ вільний об'єм при перевищенні значення f_{liq} відразу починає зменшуватись, а при твердненні і досягненні $f = f_{sol}$ ще деякий час зменшується, а вже потім збільшується. Це пов'язано з тим, що для збільшення f потрібно деяке мінімальне значення напружень, а так як швидкість мала, це значення, згідно з (2.24), змінюються повільно. Тому після тверднення надлишковий об'єм може зменшуватись, доки не буде досягнуто відповідне значення напружень. При підвищенні швидкості до значення $V = V_2$ частота піків *stick – slip* збільшується за рахунок того, що при цій швидкості в системі швидше збільшуються напруження. Відповідно мастило швидше плавиться, і за один і той же проміжок часу система встигає здійснити більшу кількість переходів плавлення–тверднення. З іще більшим збільшенням швидкості $V = V_3$ частота піків знову зменшується. Це відбувається за рахунок того, що при великих швидкостях в рівнянні (2.24) напруження релаксують до більшого стаціонарного значення, при якому мастило повільніше твердне. При цьому на залежності $\sigma_{ij}^e(t)$ проглядаються довгі кінетичні ділянки $\sigma_{ij}^e = \text{const}$. В цьому режимі при перевиденні $f > f_{liq}$ надлишковий вільний об'єм ще деякий час збільшується, а потім починає зменшуватись. При подальшому зростанні швидкості зсуву $V = V_4$ переривчастий режим

зникає, і встановлюється кінетичний режим тертя рідиноподібного мастила зі значенням сили тертя F_k . Це відбувається тому, що з підвищенням швидкості більше критичної $V > V_c$ в мастилі виникають напруження σ_{ij}^e , достатні для забезпечення значення $f > f_{sol}$, при якому мастило не може затверднути. Відмітимо, що з підвищенням швидкості на залежності $\sigma_{ij}^e(t)$ збільшуються значення напружень, що відповідають кінетичному режиму тертя з силою тертя F_k . Цей факт погоджується з запропонованою раніше механістичною моделлю [19]. Таким чином, при збільшенні швидкості спочатку частота піків *stick – slip* збільшується, потім зменшується за рахунок появи довгих кінетичних ділянок, а при перевищенні критичного значення швидкості $V > V_c$ режим *stick – slip* зникає. Описана поведінка добре погоджується з експериментальними результатами, показаними на рис. 2.3.

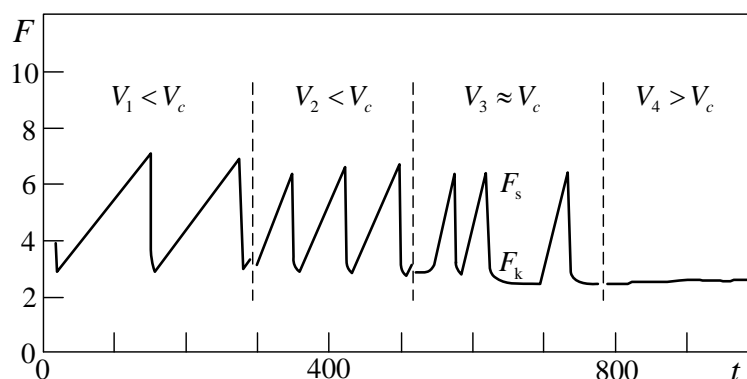


Рисунок 2.3 — Часова еволюція сили тертя F для шару гексадекану при температурі 290 К, ($T < T_c$) зі збільшенням швидкості ковзання V . Вище значення критичної швидкості $V_c \approx 400$ нм/с настає кінетичний режим ковзання [4]

2.3 Вплив температури

Ультратонкі плівки мастила плавляться не лише за рахунок зсувного плавлення при підвищенні швидкості, але і звичайним чином при підвищенні температури. Дослідимо вплив температури на розглядувану систему. Для

цього отримаємо а часові залежності для надлишкового об'єму і напружень, подібні зображеним на рисунку 2.2. Значення швидкості зсуву V при цьому вважаємо сталими, а збільшуватимемо температуру зсовуваних поверхонь T_e . Вказані залежності приведені на рисунку 2.4.

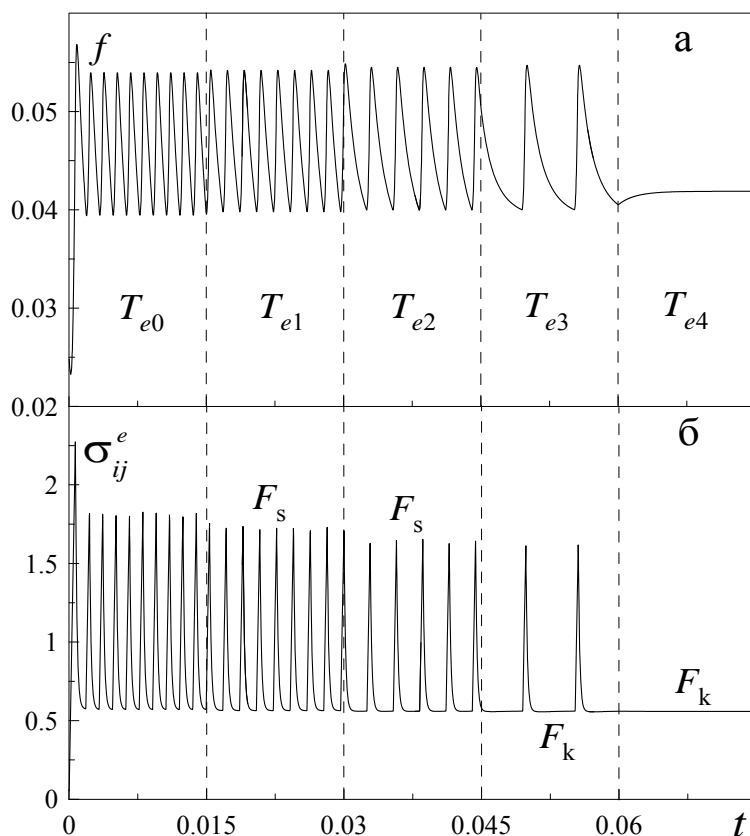


Рисунок 2.4 – Часові залежності надлишкового вільного об'єму f і зсувних напружень σ_{ij}^e при параметрах рис. 2.2 і швидкості зсуву $V = 27$ нм/с. Значення температур поверхонь тертя $T_{e0} = 50$ К, $T_{e1} = 230$ К, $T_{e2} = 400$ К, $T_{e3} = 490$ К, $T_{e4} = 550$ К

Із рисунка видно, що при малих температурах поверхонь тертя $T_e = T_{e0}$ частота *stick – slip* переходів велика, і кінетична ділянка на залежності $\sigma_{ij}^e(t)$ не проглядається. Це говорить про те, що мастило відразу починає тверднути. Зі збільшенням температури ($T_e = T_{e1}$) частота піків стає меншою, як і їх висота. Частота стає меншою за рахунок появи кінетичної ділянки, тобто мастило тепер твердне повільніше. Зменшення висоти піків говорить про зниження статичної сили тертя F_s . З іще більшим підвищенням $T_e = T_{e2}$ кінетична ділянка $\sigma_{ij}^e = \text{const}$ стає більш вираженою, тобто мастило існує деякий

час в розплавленому стані при сталих напруженнях, які вже здатні цей стан підтримувати. Однак, за рахунок дисипації надлишковий об'єм зменшується, мастило все ж таки твердне, і реалізується *stick – slip* режим. При $T_e = T_{e3}$ кінетична ділянка стає визначальною, так як тут мастило більшу частину часу перебуває в рідиноподібному стані. І, нарешті, при $T_e = T_{e4}$ мастило остаточно плавиться, і настає кінетичний режим. Важливо відмітити, що при збільшенні температури на всьому діапазоні зберігається тенденція зменшення F_s .

2.4 Вплив навантаження

Експерименти з межового тертя проводяться при різних величинах навантаження на поверхні тертя, і встановлено, що зовнішній тиск також впливає на систему критичним чином [4]. На рисунку 2.5 показані часові залежності напружень при сталих значеннях температури системи і швидкості зсуву, але при підвищенні зовнішнього навантаження n .

На рис. 2.5,*a* значення температури обрано таким чином, що $T_e < T_c$, і реалізується *stick – slip* режим. Видно, що з ростом навантаження сила тертя збільшується, так як росте значення σ_{ij}^e , що відповідає статичному тертю. Якщо підвищити температуру до значення $T_e > T_c$ (рис. 2.5,*б*), то режим *stick – slip* зникає, і з часом встановлюється кінетичний режим, де з ростом тиску сила тертя також росте. Описані особливості якісно збігаються з експериментальними залежностями, отриманими в роботі [4]. Однак вплив тиску не такий однозначний. Зокрема, збільшення навантаження може привести до видавлювання мастила і, як наслідок, до зменшення кількості молекулярних шарів між поверхнями тертя. Це приведе до зміни параметрів теорії і до встановлення другого режиму тертя [50]. Тому для повного врахування впливу зовнішнього тиску варто проводити додатковий аналіз, котрий виходить за рамки

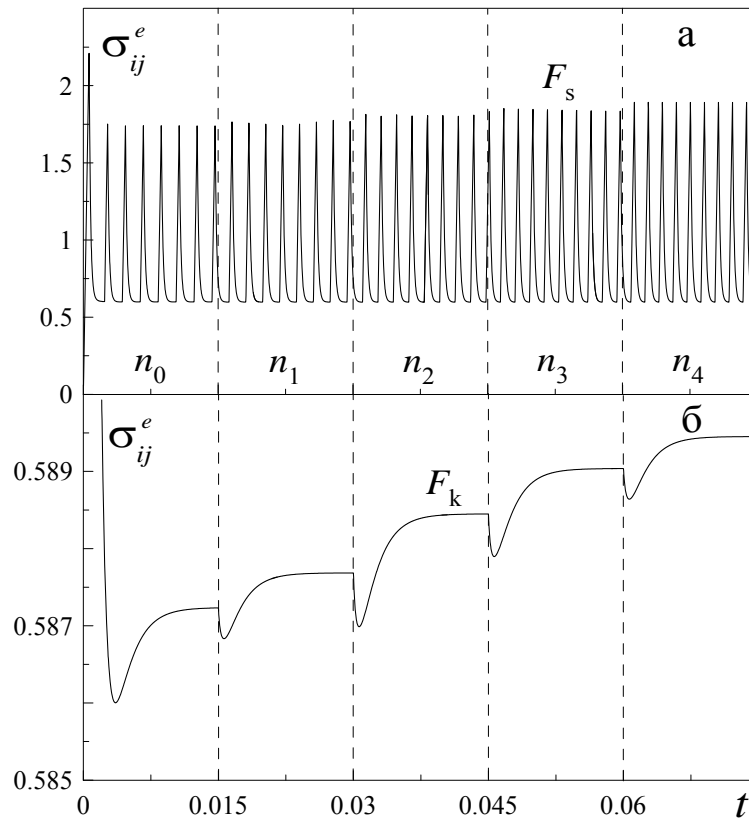


Рисунок 2.5 – Часові залежності зсувних напружень σ_{ij}^e при параметрах рис. 2.2, $V = 18$ нм/с і значеннях зовнішнього нормального тиску $n_0 = -0.05$ МПа, $n_1 = -0.1$ МПа, $n_2 = -0.2$ МПа, $n_3 = -0.3$ МПа, $n_4 = -0.4$ МПа: а – $T_e = 200$ К; б – $T_e = 600$ К

даної роботи.

2.5 Вільна енергія

Запишемо розкладання для густини вільної енергії з урахуванням внесків від пружних компонент зсувних деформацій ε_{ij}^e та ентропії s у вигляді [18]

$$\begin{aligned} \Phi = & \Phi_0^* + \frac{1}{2}\lambda(\varepsilon_{ii}^e)^2 + \mu(\varepsilon_{ij}^e)^2 - \alpha s^2 + \frac{c}{2}(\nabla f)^2 - \\ & - \varphi_0 f + \frac{1}{2}\varphi_1 f^2 - \frac{1}{3}\varphi_2 f^3 + \frac{1}{4}\varphi_3 f^4, \end{aligned} \quad (2.34)$$

де Φ_0^* , λ , μ , α , c , φ_0 , φ_1 , φ_2 , φ_3 – константи розкладання. Причому, у свою

чергу,

$$\varphi_0 = \varphi_0^* + \frac{1}{2}\bar{\lambda}(\varepsilon_{ii}^e)^2 + \bar{\mu}(\varepsilon_{ij}^e)^2 + \alpha_\varphi s. \quad (2.35)$$

Згідно з виразом (2.34) в мастилі виникають пружні напруження

$$\sigma_{ij}^e = \frac{\partial \Phi}{\partial \varepsilon_{ij}^e} = \lambda \varepsilon_{ii}^e \delta_{ij} + 2\mu \varepsilon_{ij}^e - (\bar{\lambda} \varepsilon_{ii}^e \delta_{ij} + 2\bar{\mu} \varepsilon_{ij}^e) f. \quad (2.36)$$

Вираз (2.36) можна представити у вигляді ефективного закону Гука

$$\sigma_{ij}^e = 2\mu_{eff} \varepsilon_{ij}^e + \lambda_{eff} \varepsilon_{ii}^e \delta_{ij} \quad (2.37)$$

з ефективними пружними параметрами⁴

$$\mu_{eff} = \mu - \bar{\mu}f, \quad (2.38)$$

$$\lambda_{eff} = \lambda - \bar{\lambda}f, \quad (2.39)$$

які зменшуються з плавленням при зростанні параметра f .

Запишемо еволюційне рівняння для нерівноважного параметра f у вигляді рівняння Ландау-Халатнікова

$$\tau_f \dot{f} = -\frac{\partial \Phi}{\partial f}, \quad (2.40)$$

де введено час релаксації τ_f . У явному вигляді воно запишеться як

$$\tau_f \frac{\partial f}{\partial t} = -c \nabla^2 f + \varphi_0 - \varphi_1 f + \varphi_2 f^2 - \varphi_3 f^3 - \frac{n^2 (\bar{\lambda} + \bar{\mu})}{(\lambda_{eff} + \mu_{eff})^2}, \quad (2.41)$$

де поява останнього доданку пов'язана з тим, що інваріанти (2.18) і (2.19) залежать від величини надлишкового об'єму f . У [18] цим доданком нехтували, однак його врахування важливе, оскільки здатне описати вплив зовнішнього тиску на процес плавлення.

⁴При $f > \mu/\bar{\mu}$ слід вважати $\mu_{eff} = 0$, а коли $f > \lambda/\bar{\lambda}$, необхідно приймати $\lambda_{eff} = 0$.

Температура мастила визначається через вільну енергію системи

$$T = -\frac{\partial\Phi}{\partial s} = 2\alpha s + \alpha_\varphi f. \quad (2.42)$$

Таким чином, ентропія є функцією температури і надлишкового об'єму. При цьому вільна енергія (2.34) також є функцією температури та об'єму.

Деформація задає швидкість руху верхнього блоку V_{ij} згідно з наступним зв'язком [37]:

$$V_{ij} = h\dot{\varepsilon}_{ij} = h(\dot{\varepsilon}_{ij}^e + \dot{\varepsilon}_{ij}^{pl}). \quad (2.43)$$

З трьох останніх співвідношень слідує вираз для пружної компоненти зсувної деформації [18]:

$$\tau_\varepsilon \dot{\varepsilon}_{ij}^e = -\varepsilon_{ij}^e + \frac{V_{ij}\tau_\varepsilon}{h}. \quad (2.44)$$

Далі, в рамках цієї роботи, для спрощення розглядається однорідна система, і в співвідношеннях (2.34), (2.41), (2.12) вважається $\nabla \equiv 0$.

2.6 Сила тертя

Система кінетичних рівнянь (2.41), (2.12), (2.44) з урахуванням визначень (2.35), (2.37) – (2.39), (2.42) є замкненою і може бути використана для дослідження кінетики процесу плавлення. У даному розділі розглянемо стаціонарні режими тертя. Відповідно до рівнянь (2.12) і (2.44) з часом встановлюються стаціонарні значення температури мастила T_0 і пружної компоненти зсувної деформації ε_{ij0}^e :

$$T_0 = T_e, \quad \varepsilon_{ij0}^e = \frac{V_{ij}\tau_\varepsilon}{h}. \quad (2.45)$$

Для знаходження стаціонарних станів всіх величин необхідно чисельно розв'язати еволюційне рівняння (2.41), використовуючи (2.35), (2.37) – (2.39) і визначаючи поточну ентропію з (2.42) при $T = T_e$, а значення деформації з (2.45).

Проаналізуємо вплив на силу тертя температури мастила і швидкості зсуву.

Аналогічно до попереднього розділу вираз для сили тертя [18]⁵ має вигляд:

$$F_{ij} = \left[\sigma_{ij}^e + \operatorname{sgn}(V_{ij}) \left(\frac{|V_{ij}|}{h} \right)^{\gamma+1} \right] A, \quad (2.46)$$

де σ_{ij}^e задається формулою (2.37) при $i \neq j$.

В експериментах у якості поверхонь тертя зазвичай використовуються атомарно-гладкі поверхні слюди, а в ролі мастила – квазісферичні молекули октаметілциклотетрасілоксана (ОМЦТС) і лінійні ланцюгові молекули тетрадекана, або гексадекана [4, 23]. Вказані експерименти проводяться за наступних умов: товщина мастила $h \sim 10^{-9}$ м, площа контакту $A \sim 3 \cdot 10^{-9}$ м², навантаження на верхню поверхню тертя $L = (2 \div 60) \cdot 10^{-3}$ Н, що відповідає нормальним напруженням $n = -L/A = -(6.67 \div 200) \cdot 10^5$ Па. Сила тертя при цьому складає $F \sim (2 \div 40) \cdot 10^{-3}$ Н. В межах зазначених експериментальних робіт виявлено, що мастило плавиться при перевищенні критичного значення температури $T_e > T_{c0} \sim 300$ К або при швидкості зсуву $V > V_c \sim 400$ нм/с. Ці значення можуть істотно змінюватися залежно від типу мастила і геометрії експерименту.

У даній моделі, відповідно до експериментальних даних, обираються наступні значення констант теорії [18]: $\Phi_0^* = 20$ Дж/м³, $\lambda = 2 \cdot 10^{11}$ Па, $\bar{\lambda} = 10^8$ Па, $\mu = 4.1 \cdot 10^{11}$ Па, $\bar{\mu} = 4 \cdot 10^{11}$ Па, $\varphi_0^* = 5$ Дж/м³, $\varphi_1 = 1100$ Дж/м³, $\varphi_2 = 2700$ Дж/м³, $\varphi_3 = 2070$ Дж/м³, $\alpha = 0.055$ К²·м³/Дж, $\alpha_\varphi = 0.05$ К,

⁵Тут введено знакову функцію $\operatorname{sgn}(x)$ і абсолютне значення швидкості зсуву $|V_{ij}|$, оскільки вона може приймати також і від'ємні значення.

$h = 10^{-9}$ м, $\tau_f = 1$ Па·с, $\tau_\varepsilon = 10^{-8}$ с. Зазначимо, що час релаксації надлишкового об'єму τ_f має розмірність в'язкості. Фактично це означає, що із зростанням ефективної в'язкості мастила час встановлення стаціонарного режиму тертя збільшується.

Залежність (2.46) показана на рис. 2.6. Рисунок 2.6,*а* ілюструє той факт,

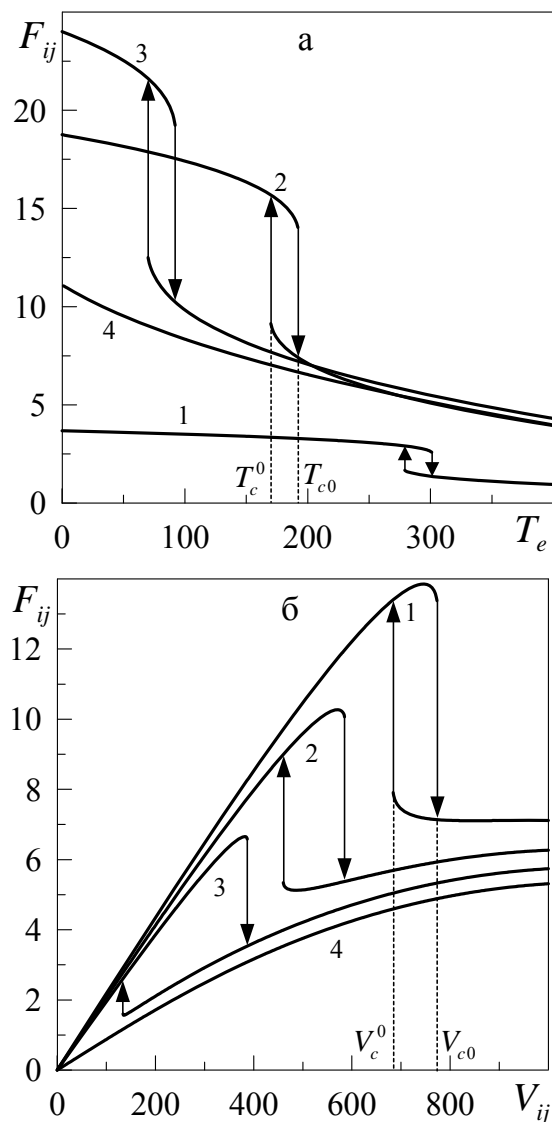


Рисунок 2.6 – Залежність стаціонарного значення повної сили тертя F_{ij} (мН) (2.30) від температури поверхонь тертя T_e (К) і швидкості зсуву V_{ij} (нм/с) при $\gamma = 2/3$, $A = 3 \cdot 10^{-9}$ м², $n = -7 \cdot 10^5$ Па: а – криві 1–4 відповідають постійним значенням швидкості зсуву $V_{ij} = 150$ нм/с, 800 нм/с, 1100 нм/с, 1400 нм/с; б – криві 1–4 відповідають фіксованим значенням температури $T_e = 200$ К, 245 К, 279 К, 310 К

що із підвищенням температури сила тертя зменшується. Розглянемо детальніше криву 2. Спершу при підвищенні температури надлишковий об'єм моно-

тонно зростає. При цьому ефективний модуль зсуву $2\mu_{eff}$ (2.38) зменшується, що приводить до зниження значення пружної компоненти зсувних напружень (2.37) і, відповідно, до зменшення значення сили тертя (2.46). При перевищенні температурою критичного значення $T_e > T_{c0}$, величина надлишкового об'єму f стрибкоподібно збільшується і мастило плавиться, що приводить до різкого зниження повної сили тертя. З подальшим пониженням температури мастило твердне тепер уже при її меншому значенні $T_e = T_c^0$. При цьому залежність має гістерезисний характер, що відповідає фазовим переходам першого роду. Згідно з рисунком 2.6,а з підвищенням швидкості зсуву мастило плавиться при меншому значенні температури. При швидкості вищій за деяке критичне значення мастило незалежно від температури завжди рідиноподібне (крива 4), і сила тертя зменшується разом з температурою за рахунок зменшення модуля зсуву (розрідження мастила).

Таким чином, при малих температурах ($T_e < T_c^0$) реалізується один мінімум потенціалу $\Phi(f)$, який відповідає стаціонарному стану з малим значенням f (твердоподібне мастило). В області температур $T_c^0 < T_e < T_{c0}$ співіснують два мінімуми $\Phi(f)$. Проте система не може перейти у стан, що відповідає другому мінімуму, оскільки ці мінімуми розділяє максимум енергії. При подальшому збільшенні температури $T_e > T_{c0}$ розмежовуючий максимум зникає, і мастило за механізмом фазового перетворення першого роду переходить в стан, що відповідає єдиному мінімуму при великому значенні f , тобто плавиться. Якщо після цього знижувати температуру, то з появою першого мінімуму система знову не зможе перейти у відповідаючий йому стан із-за наявності розмежовуючого максимуму. З його зникненням при $T_e = T_c^0$ мастило стрибкоподібно твердне.

Рис. 2.6,б демонструє дещо іншу поведінку. Тут, згідно з (2.46), за малих швидкостей зсуву мастило твердоподібне, і відповідне значення σ_{ij}^e велике. Підвищення швидкості в такому режимі приводить до зростання обох ком-

понент сили тертя (2.46) і тому вона швидко збільшується. При подальшому підвищенні швидкості мастило плавиться і пружне зсувне напруження (2.37) істотно зменшується, що, в свою чергу, приводить до різкого зниження повної сили тертя. З подальшим збільшенням швидкості значення F_{ij} зростає за рахунок обох компонент сили тертя, які ростуть із швидкістю зсуву. Згідно з кривою 4 в рідиноподібному стані сила тертя (2.46) також зростає за рахунок збільшення швидкості. Тобто реалізується ситуація, схожа з поведінкою системи при підвищенні температури (рис. 2.6,а), з тією відмінністю, що у разі зсувного плавлення із збільшенням температури поверхонь тертя зростає площа фігури, яку обмежує гістерезис. З підвищенням температури мастило плавиться при менших швидкостях зсуву. Зазначимо, що результати, які подано на рис. 2.6,б, якісно збігаються з новою картою тертя для межового режиму, запропонованою в роботі [37] в результаті узагальнення експериментальних даних. Залежності сили тертя від температури, типу поданих на рис. 2.6,а, в даний час експериментально не вимірюються.

2.7 Переривчастий режим

Подані на рис. 2.6 залежності отримано за фіксованої швидкості зсуву верхньої поверхні тертя. Проте динамічні характеристики трибологічної системи визначаються не тільки силою тертя, наведеною на вказаному рисунку, а також і властивостями системи в цілому. Зокрема, згідно з експериментами, в області гістерезису залежності на рис. 2.6 можлива реалізація переривчастого режиму тертя (*stick – slip*) [4, 7, 16, 19, 23, 37, 49, 50], з'ясуванню особливостей якого присвячено цю роботу. Типова схема трибологічної системи подана на рис. 2.7. На схемі пружину із жорсткістю k пов'язано з блоком масою M , до якого прикладено додаткове навантаження L . Блок розташований на гладкій

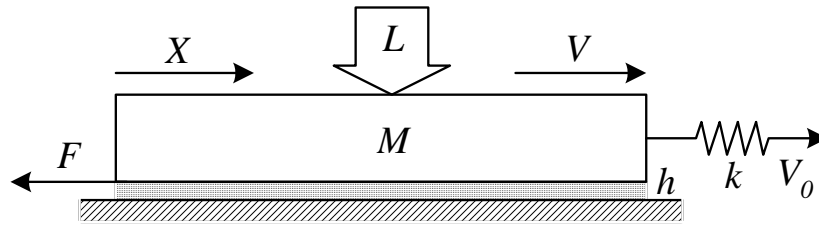


Рисунок 2.7 – Схема трибологічної системи

поверхні, від якої відокремлений шаром мастила товщиною h . Вільний кінець пружини приводиться в рух з постійною швидкістю V_0 . При русі блоку виникає сила тертя F (2.46), що чинить опір його пересуванню. Для ультратонких шарів змащувальних матеріалів в режимі межового тертя швидкості блоку V і пружини V_0 можуть не збігатися із-за осцилюючого характеру сили F , що приводить до переривчастого руху блоку. Даний режим нагадує сухе тертя без мастила.

Рівняння руху верхнього блоку має вигляд [4, 10, 19]⁶

$$M\ddot{X} = k \left(\int_0^t V_0 dt' - X \right) - F, \quad (2.47)$$

де $t = t'$ – час руху. У випадку постійного значення швидкості зсуву V_0 інтеграл у (2.47) звичайно можна замінити виразом $V_0 t$. Для обчислення часової еволюції сили тертя останнє рівняння необхідно розв'язувати спільно з (2.41), (2.12), (2.44), визначаючи при цьому силу тертя з (2.46). Проте, часи релаксації деформації τ_ε і ентропії $\tau_s = h^2/\kappa$ за рахунок тонкості мастила, можна покласти малими в порівнянні з часом релаксації надлишкового об'єму τ_f . Тому, в межах наближення $\tau_f \gg \tau_\varepsilon, \tau_s$, розв'язуватимемо спільно два рівняння (2.47), (2.41), визначаючи температуру і деформацію з (2.45), а ентропію з (2.42).

Результат розв'язку вказаних рівнянь наведений на рис. 2.8. Згідно з

⁶Оскільки розглядається зсув в одному напрямі, далі для зручності запису опускатимемо тензорні позначення.

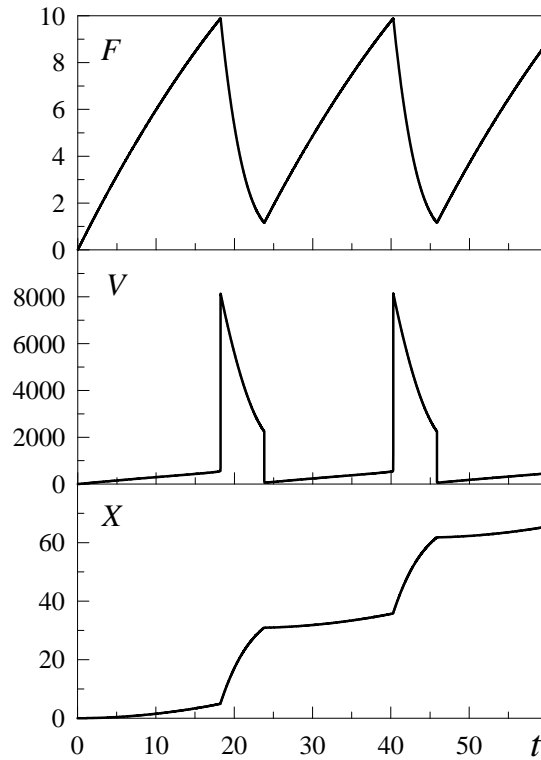


Рисунок 2.8 – Залежність сили тертя F (мН), швидкості зсуву поверхні тертя V (нм/с) та її координати X (мкм) від часу t (с) при параметрах $n = -7 \cdot 10^5$ Па, $M = 0.4$ кг, $k = 480$ Н/м, $T_e = 250$ К, $V_0 = 1400$ нм/с

останнім сила тертя спочатку монотонно зростає, оскільки мастило твердо-подібне, а швидкість зсуву збільшується. Коли вона перевищує критичне значення V_{c0} , мастило плавиться, за рахунок чого зменшується сила тертя, росте швидкість руху верхнього блоку V і він швидко переміщується на велику відстань. При цьому зменшується натягнення пружини і, відповідно, швидкість зсуву. Коли вона стає меншою за значення, що необхідне для підтримки мастила в рідиноподібному стані, останнє твердне, і сила тертя починає зростати. Описаний процес періодично повторюється у часі. Зазначимо, що швидкість, при якій мастило твердне, не збігається з аналогічною швидкістю, наведеною на рис. 2.6. Це пов'язано з різким збільшенням швидкості зсуву V при плавленні і відповідним збільшенням параметра f . Згідно з (2.38) модуль зсуву при цьому стає менше нуля і його необхідно вважати за нульовий, що змінює вид потенціалу (2.34). При цьому за наявності пружних деформацій (2.44) пружні

напруження в мастилі згідно з (2.37) стають нульовими, що і обумовлює зниження сили тертя, а мастило при цьому тече.

На рис. 2.9 показано залежність повної сили тертя F (2.46), надлишкового об'єму f і пружної компоненти зсувних напружень σ_{ij}^e (2.37) від часу при збільшенні швидкості зсуву V_0 . Спочатку рух верхнього зрушуваного

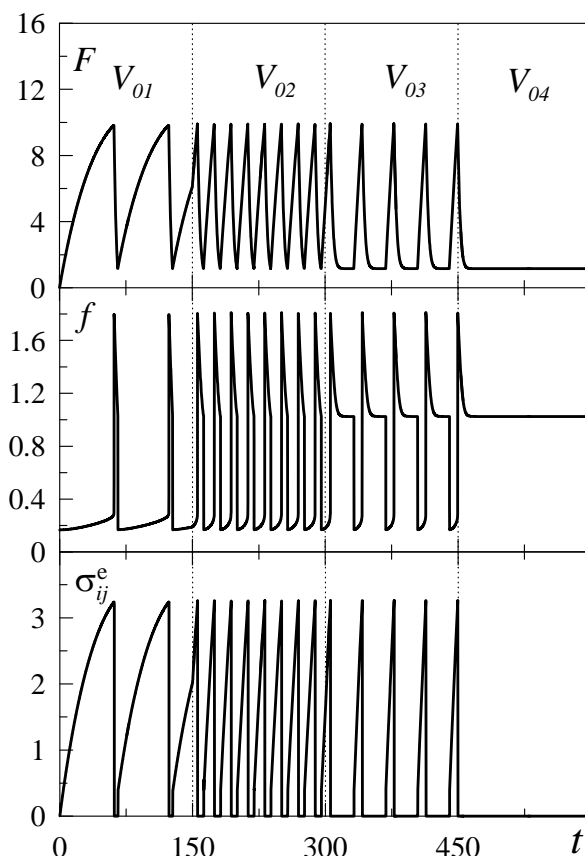


Рисунок 2.9 – Залежність сили тертя F (мН), надлишкового об'єму f і пружної компоненти напружень σ_{ij}^e (МПа) від часу t (с) при параметрах рис. 2.8 і швидкостях зсуву $V_{01} = 650$ нм/с, $V_{02} = 1800$ нм/с, $V_{03} = 2246.7$ нм/с, $V_{04} = 2247$ нм/с

блоку ($V_0 = V_{01}$) приводить до зростання надлишкового об'єму f . Коли f досягає критичного значення, мастило плавиться за механізмом фазового перетворення першого роду, при цьому параметр f стрибкоподібно збільшується. Мастило після цього знову починає тверднути, оскільки зменшується відносна швидкість зсуву поверхонь тертя (див. рис. 2.8). Після повного тверднення в ньому з'являється пружне напруження, подальше зростання якого знову приводить до збільшення параметра f , поки той досягне критичного зна-

чення, необхідного для плавлення, і процес повторюється знову. В результаті встановлюється періодичний переривчастий (*stick – slip*) режим плавлення/тверднення. При підвищенні швидкості до значення $V_0 = V_{02}$ частота *stick – slip* піків збільшується за рахунок того, що при цій швидкості у системі швидше встановлюється критичне значення f . Відповідно, мастило швидше плавиться, а тому за один і той же проміжок часу система встигає зробити більшу кількість переходів плавлення/тверднення. З подальшим збільшенням швидкості $V_0 = V_{03}$ частота *stick – slip* піків знову зменшується. Це відбувається за рахунок того, що на залежності $F(t)$ з'являються довгі кінетичні ділянки $F = \text{const}$. Слід зазначити, що в цьому режимі параметр f при плавленні спочатку різко зростає завдяки швидкому збільшенню швидкості зсуву верхнього блоку V . Стационарній кінетичній ділянці відповідає менше значення надлишкового об'єму f , що встановлюється після різкого початкового зсуву верхньої поверхні, що треться, за рахунок вивільнення частини механічної потенціальної енергії розтиснутої пружини. При подальшому зростанні швидкості $V_0 = V_{04}$ переривчастий режим зникає і встановлюється кінетичний режим тертя рідиноподібного мастила, що характеризується більшим значенням надлишкового об'єму f і нульовими пружними зсувними напруженнями σ_{ij}^e . Зазначимо, що рідиноподібний стан не завжди характеризується нульовим значенням напружень σ_{ij}^e [18], і в даному випадку цей факт обумовлений рівністю ефективного модуля зсуву мастила (2.38) нулю в рідиноподібному стані [10]. Таким чином, при збільшенні швидкості частота *stick – slip* піків спочатку збільшується, а потім зменшується за рахунок появи довгих кінетичних ділянок. При перевищенні критичного значення швидкості V_0 режим *stick – slip* зникає. Описана поведінка добре узгоджується з експериментальними даними [4].

У експериментах також часто досліджується вплив на характер плавлення мастила зовнішнього нормального тиску, що прикладений до поверхонь

тертя [4,50]. Такі експерименти показують, що тиск впливає на параметри трибологічної системи нетривіальним чином. Наприклад, для мастил з ланцюгових молекул гексадекана із зростанням тиску критична швидкість зсуву зменшується, а для квазісферичних молекул ОМЦТС вона, навпаки, збільшується [4]. Тиск також впливає на частоту і амплітуду *stick – slip* переходів [4]. В межах нашої моделі згідно з рівнянням (2.41) зростання навантаження на поверхні тертя приводить до зменшення надлишкового об’єму, що повинно сприяти твердненню мастила.

На рис. 2.10 подано часову залежність сили тертя при різних значеннях нормального тиску, дію якого направлено на стиснення поверхонь тертя. При температурі, нижчій за критичне значення (верхня панель рисунка), ре-

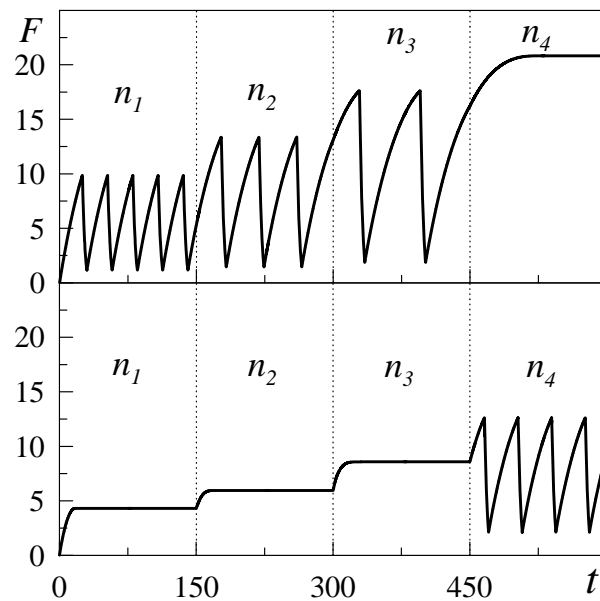


Рисунок 2.10 – Залежність сили тертя F (мН) від часу t (с) при параметрах рис. 2.8 і зовнішньому нормальному навантаженні $n_1 = -7 \cdot 10^5$ Па, $n_2 = -50 \cdot 10^5$ Па, $n_3 = -80 \cdot 10^5$ Па, $n_4 = -100 \cdot 10^5$ Па. Верхня панель відповідає температурі $T_e = 250$ К, нижня – $T_e = 400$ К

алізується переривчастий режим тертя. Причому, із зростанням тиску збільшується амплітуда *stick – slip* переходів та значення кінетичної і статичної сил тертя, а також зменшується частота переходів. При тиску, що відповідає нормальному напруженню $n = n_4$, *stick – slip* режим не реалізується. Проте, при цьому встановлюється не кінетичний режим, що відповідає рідиноподіб-

ному мастилу, а відбувається тверднення мастила унаслідок стиснення стінок. За рахунок цього мастило вже не може розплавитися, тому встановлюється велике значення сили тертя F , що відповідає твердоподібному мастилу і малому значенню надлишкового об'єму f , оскільки стиснення стінок сприяє виникненню в мастилі дальнього порядку чергування атомів. На нижній панелі рисунка подано залежність, яка має місце при підвищеній температурі поверхонь тертя T_e . Тут видно, що встановлюється кінетичний режим тертя, який відповідає малому значенню сили тертя і великому значенню надлишкового об'єму f . Проте, при $n = n_4$ настає *stick – slip* режим, оскільки при такому значенні нормального напруження n згідно з рівнянням (2.41) мастило вже не може бути завжди рідиноподібним. З подальшим зростанням тиску слід чекати повного тверднення мастила, як на верхній панелі рисунка при $n = n_4$. Таким чином, виявлено три режими тертя: 1) кінетичний режим, в якому мастило завжди рідиноподібне; 2) переривчастий режим, що відповідає періодичному плавленню/твердненню; 3) режим сухого тертя, що характеризується великим значенням сили тертя і твердоподібною структурою мастила. Ці режими знайдено також в роботі [7] в рамках стохастичної моделі.

3 ТРИБОЛОГІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ГРАФЕНУ, ЩО ВЗАЄМОДІЄ З НАНОЧАСТИНКАМИ

3.1 Постановка комп'ютерного експерименту

Розглядається графеновий шар, що лежить в площині xu з зігзаговий краєм, паралельним x напрямку. Щоб утримати зразок у просторі, граничні атоми вуглецю уздовж периметра шару графену підтримуються фіксованими протягом усього моделювання. Розглядаються срібні, нікелеві, мідні та золоті наноостровки, що містять від 5000 до 30000 атомів. Для кожного розміру НЧ використовуються унікальні $x \times u$ розміри графенової пластинки, що змінюються від 19.68 нм \times 17.04 нм до 36.40 нм \times 31.52 нм, відповідно. Повна кількість атомів в розрахунках варіюється від 17800 до 73808.

Сили між атомами металу виводяться з форми потенціалу, заснованого на методі зануреного атома (embedded atom method (EAM)) [56, 57], який добре підігнаний до базових властивостей матеріалу. У EAM потенційна енергія V_{eam} кристала має вигляд:

$$V_{\text{eam}} = \frac{1}{2} \sum_{i,j,i \neq j} \phi_{ij}(r_{ij}) + \sum_i F_i(\rho_i), \quad (3.1)$$

де ϕ_{ij} представляє парну енергію між атомами i і j , розділеними відстанню r_{ij} , і F_i відповідає енергії занурення, необхідної, щоб занурити атом i в локальну точку з електронною щільністю ρ_i .

Величина ρ_i равна

$$\rho_i = \sum_{j,j \neq i} f_j(r_{ij}), \quad (3.2)$$

де $f_j(r_{ij})$ - електронна щільність в точці, в якій розташований атом i , що

з'являється від атома j на відстані r_{ij} .

Узагальнений парний потенціал визначається формулою:

$$\phi(r) = \frac{A \cdot \exp \left[-\alpha \left(\frac{r}{r_e} - 1 \right) \right]}{1 + \left(\frac{r}{r_e} - \kappa \right)^{20}} - \frac{B \cdot \exp \left[-\beta \left(\frac{r}{r_e} - 1 \right) \right]}{1 + \left(\frac{r}{r_e} - \lambda \right)^{20}}, \quad (3.3)$$

де r_e – рівноважні відстані між найближчими сусідами;

A, B, α, β – підгінні параметри;

κ, λ – два додаткових параметри для відстані відсікання.

Функція електронної щільності $f(r)$ має ту ж форму, що і притягальний член в парному потенціалі з тими ж значеннями β і λ :

$$f(r) = \frac{f_e \exp \left[-\beta \left(\frac{r}{r_e} - 1 \right) \right]}{1 + \left(\frac{r}{r_e} - \lambda \right)^{20}}. \quad (3.4)$$

Щоб функція занурення F була застосовна для широкого діапазону значень електронної щільності, використовуються три рівняння для кожного з таких інтервалів: $\rho < \rho_n$, $\rho_n \leq \rho < \rho_o$ і $\rho_o \leq \rho$. Значення $\rho_n = 0.85\rho_e$ і $\rho_o = 1.15\rho_e$, де ρ_e – рівноважна електронна щільність, використовуються, щоб упевнитися, що всі рівноважні властивості можуть бути підігнані в діапазоні значень електронної щільності $\rho_n \leq \rho < \rho_o$. Для гладкої зміни енергії занурення потрібні рівняння, що дають однакові значення функції та її похідної на границях інтервалів. Ці рівняння мають вигляд:

$$F(\rho) = \sum_{i=0}^3 F_{ni} \left(\frac{\rho}{\rho_n} - 1 \right)^i, \quad \rho < \rho_n, \rho_n = 0.85\rho_e, \quad (3.5)$$

$$F(\rho) = \sum_{i=0}^3 F_i \left(\frac{\rho}{\rho_e} - 1 \right)^i, \rho_n \leq \rho < \rho_o, \rho_o = 1.15\rho_e, \quad (3.6)$$

$$F(\rho) = F_e \left[1 - \ln \left(\frac{\rho}{\rho_e} \right)^\eta \right] \left(\frac{\rho}{\rho_e} \right)^\eta, \rho_o \leq \rho. \quad (3.7)$$

Сила, що діє на атом k з боку всіх інших атомів металу, дорівнює [58]

$$\mathbf{f}_k = -\frac{\partial V_{\text{eam}}}{\partial \mathbf{r}_k} = -\sum_{j \neq k} \frac{d\phi(r_{kj})}{dr} \hat{\mathbf{r}}_{kj} - \sum_{i=1}^{N_m} \frac{\partial F_i}{\partial \rho_i} \frac{\partial \rho_i}{\partial \mathbf{r}_k}, \quad (3.8)$$

де N_m – повне число атомів металу, $\hat{\mathbf{r}}_{kj}$ – одиничний вектор, направлений від атома j до атома k . Вирази для похідних в (3.8) мають наступний вигляд:

$$\begin{aligned} \frac{d\phi}{dr} = & -\frac{A \cdot \exp \left[-\alpha \left(\frac{r}{r_e} - 1 \right) \right]}{1 + \left(\frac{r}{r_e} - \kappa \right)^{20}} \left[\alpha + \frac{20 \left(\frac{r}{r_e} - \kappa \right)^{19}}{1 + \left(\frac{r}{r_e} - \kappa \right)^{20}} \right] \frac{1}{r_e} + \\ & + \frac{B \cdot \exp \left[-\beta \left(\frac{r}{r_e} - 1 \right) \right]}{1 + \left(\frac{r}{r_e} - \lambda \right)^{20}} \left[\beta + \frac{20 \left(\frac{r}{r_e} - \lambda \right)^{19}}{1 + \left(\frac{r}{r_e} - \lambda \right)^{20}} \right] \frac{1}{r_e}, \end{aligned} \quad (3.9)$$

$$\sum_{i=1}^{N_m} \frac{\partial F_i}{\partial \rho_i} \frac{\partial \rho_i}{\partial \mathbf{r}_k} = \sum_{i=1, i \neq k}^{N_m} \frac{df(r_{ki})}{dr} \left(\frac{\partial F_i}{\partial \rho_i} + \frac{\partial F_k}{\partial \rho_k} \right) \hat{\mathbf{r}}_{ki}, \quad (3.10)$$

$$\frac{df}{dr} = -\frac{f_e \exp \left[-\beta \left(\frac{r}{r_e} - 1 \right) \right]}{1 + \left(\frac{r}{r_e} - \lambda \right)^{20}} \left[\beta + \frac{20 \left(\frac{r}{r_e} - \lambda \right)^{19}}{1 + \left(\frac{r}{r_e} - \lambda \right)^{20}} \right] \frac{1}{r_e}, \quad (3.11)$$

$$\frac{\partial F}{\partial \rho} = \frac{1}{\rho_n} \left[F_{n1} + 2F_{n2} \left(\frac{\rho}{\rho_n} - 1 \right) + 3F_{n3} \left(\frac{\rho}{\rho_n} - 1 \right)^2 \right], \rho < \rho_n, \rho_n = 0.85\rho_e, \quad (3.12)$$

$$\frac{\partial F}{\partial \rho} = \frac{1}{\rho_e} \left[F_1 + 2F_2 \left(\frac{\rho}{\rho_e} - 1 \right) + 3F_3 \left(\frac{\rho}{\rho_e} - 1 \right)^2 \right], \rho_n \leq \rho < \rho_o, \rho_o = 1.15\rho_e, \quad (3.13)$$

$$\frac{\partial F}{\partial \rho} = -\frac{F_e \eta}{\rho_e} \left(\frac{\rho}{\rho_e} \right)^{\eta-1} \ln \left(\frac{\rho}{\rho_e} \right)^\eta, \rho_o \leq \rho. \quad (3.14)$$

Взаємодії між атомами вуглецю в графені описуються гармонійним потенціалом [59]. Потенційна енергія V_C взаємодій між атомами вуглецю в графені має вигляд [59]:

$$V_C = \frac{1}{2} \sum_{i-j} \mu_r (r_{ij} - r_0)^2 + \frac{1}{2} \sum_{i-j-k} \mu_\theta r_0^2 (\theta_{ijk} - \theta_0)^2 + \frac{1}{2} \sum_{i-(j,k,l)} \mu_p \left(\delta z_i - \frac{\delta z_j + \delta z_k + \delta z_l}{3} \right)^2. \quad (3.15)$$

Тут підсумовування проводиться за зв'язками з найближчими сусідами, за парами і триплетами зв'язків, відповідно. Енергії розтягування і згину зв'язків описуються першим і другим членом, відповідно, r_{ij} – відстань між найближчими сусідами для зв'язку $i - j$, θ_{ijk} позначає кут між зв'язком $i - j$ і зв'язком $j - k$ в шарі графена. Третій член відповідає енергії згину локальної планарної структури внаслідок зсуву i -го атома з копланарної позиції по відношенню до трьох атомів-сусідів j, k, l , а δz_i означає нормальне зміщення i -го атома з початкового положення. Параметри для V_C мають такі значення: $r_0 = 0.1421$ нм, $\mu_r = 4188.1$ еВ/нм², $\theta_0 = 2\pi/3$, $\mu_\theta = 299.59$ еВ/нм², і $\mu_p = 1822.5$ еВ/нм².

Вираз для сили, що діє на атом вуглецю з номером i з боку інших атомів

вуглецю, має вигляд:

$$\begin{aligned}
\mathbf{f}_i = & - \sum_{i-j} \mu_r (r_{ij} - r_0) \frac{\mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}} + \sum_{j \neq i, k \neq i} \mu_\theta r_0^2 (\theta_{jik} - \theta_0) \left[1 - \left(\frac{\mathbf{r}_{ji} \mathbf{r}_{ki}}{r_{ji} r_{ki}} \right)^2 \right]^{-\frac{1}{2}} \times \\
& \times \frac{\left(1 - \frac{r_{ji}}{r_{ki}} \cos \theta_{jik} \right) \mathbf{r}_{ik} + \left(1 - \frac{r_{ki}}{r_{ji}} \cos \theta_{jik} \right) \mathbf{r}_{ij}}{r_{ji} r_{ki}} + \\
& + \sum_{j \neq i, k \neq i} \mu_\theta r_0^2 (\theta_{ijk} - \theta_0) \left[1 - \left(\frac{\mathbf{r}_{ij} \mathbf{r}_{kj}}{r_{ij} r_{kj}} \right)^2 \right]^{-\frac{1}{2}} \left[\frac{\mathbf{r}_{kj}}{r_{ij} r_{kj}} - \frac{(\mathbf{r}_{ij} \mathbf{r}_{kj})}{r_{ij}^3 r_{kj}} \mathbf{r}_{ij} \right] - \\
& - \sum_{j,k,l} \frac{2}{3} \mu_p [2\delta z_i - (\delta z_j + \delta z_k + \delta z_l)] - \frac{1}{9} \mu_p \sum_{m,n} (\delta z_m + \delta z_n). \quad (3.16)
\end{aligned}$$

Індекси m, n в останній сумі позначають сусідів атома i , наступних за найближчими.

Для взаємодії метал–вуглець використовується парний 6–12 потенціал Леннарда-Джонса (ЛД). Для обох металів використовуються значення параметрів $\varepsilon = 0.8738 \cdot 10^{-2}$ еВ, $\sigma = 0.24945$ нм із відстанню відсікання $r_c = 2.5\sigma = 0.62363$ нм із роботи [59]. Неточний підхід до вибору значень параметрів обумовлений відсутністю в літературі надійних даних для енергій взаємодії атомів Ag і Ni з графеном.

Код для розрахунків реалізований з використанням платформи NVIDIA® CUDA™ [60], що дозволяє виконати обчислення на одній графічній карті (GPU) NVIDIA® GeForce™ GTX 260. Використовується алгоритм для GPU, заснований на методі списку сусідів із роботи [60], разом зі спеціально розробленим алгоритмом для розміщення атомів в комірці. Рівняння руху інтегрується методом Верле [61] з кроком за часом $\Delta t = 0.2$ фс.

3.2 Результати моделювання тертя срібних та нікелевих наночастинок

У ході обчислень вимірюються такі величини, як температура T системи, латеральні положення X_{CM} і швидкість V_X центру мас (ЦМ) наночастинки, повна сила зсуву F_S . Також сила тертя F_f визначається як сума x компонент сил, що діють на атоми металу з боку атомів вуглецю. Розміри L_X , L_Y , L_Z наночастинки розраховуються як різниця між координатами атомів металу з максимальним і мінімальним значеннями вздовж відповідного напрямку.

В даній роботі наночастинки виходять процедурою, що імітує відшарування тонких металевих плівок внаслідок теплової обробки [62], і більш детально вона полягає в наступному. На початку моделювання пластина, що складається з декількох шарів атомів металу, упакованих в ідеальну ГЦК решітку, поміщається над шаром графена. Вертикальна відстань між площиною графена і нижнім шаром металу дорівнює 0.21 нм і 0.24 нм для Ni і Ag відповідно. Оскільки багато атомів в пластині знаходяться на її поверхні і мають координацію, меншу ніж в об'ємному стані, така ідеальна ГЦК решітка не є енергетично вигідною, і атоми металу починають перебудовуватися в більш компактну конфігурацію, що відповідає мінімальній вільній енергії. На рис. 3.1 це проявляється у зменшенні латерального розміру пластини L_X з часом. Цей процес супроводжується виділенням енергії, температура T системи підвищується (див. нижній графік на рис. 3.1), оскільки на цьому етапі система знаходиться в канонічних умовах, і наноострівок плавиться. Однак внаслідок набагато меншої енергії взаємодії метал–вуглець в порівнянні з енергією метал–метал, кут змочування металевого кластера, що формується, повинен досягти 180° [63]. Конфігурація з мінімальною енергією буде відповідати кулі, що не підходить для нашого завдання, оскільки вона має малу площу контакту. Тому для отримання НЧ з бажаною напівсферичною формою у відповідний

момент часу (на рис. 3.1 це 26 пс), який визначається емпірично для кожного розміру системи, ми починаємо прикладати термостат Берендсена [61] як до атомів металу, так і до графену протягом відповідного часового інтервалу, щоб охолодити систему до температури близько 300 К. Після цього термостат відключається від атомів металу і прикладається тільки до графену, щоб дисипувати тепло, вироблене при зсуві НЧ.

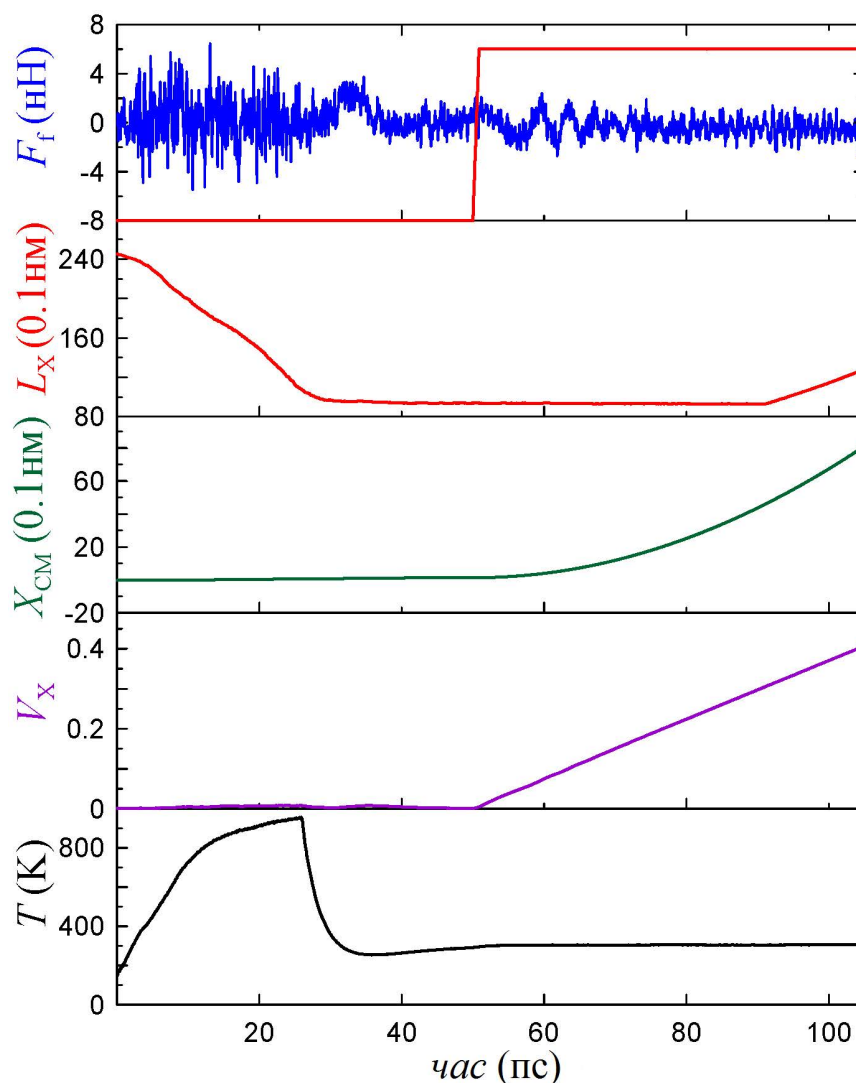


Рисунок 3.1 – Часові залежності температури T системи, латеральних координати X_{CM} і швидкості V_X центру мас наночастинки, повної сили зсуву F_S , сили тертя F_f і латерального розміру L_X , отримані для Ni nanoострівка, що містить 16000 атомів

Розглянуто шар графену розміром $15.74 \text{ нм} \times 13.63 \text{ нм}$, що складається з 8192 атомів вуглецю, що взаємодіють з Ni НЧ, що містить 5000 атомів. Використовуються потенціали взаємодії, згадані вище, і величина енергії взаємодії

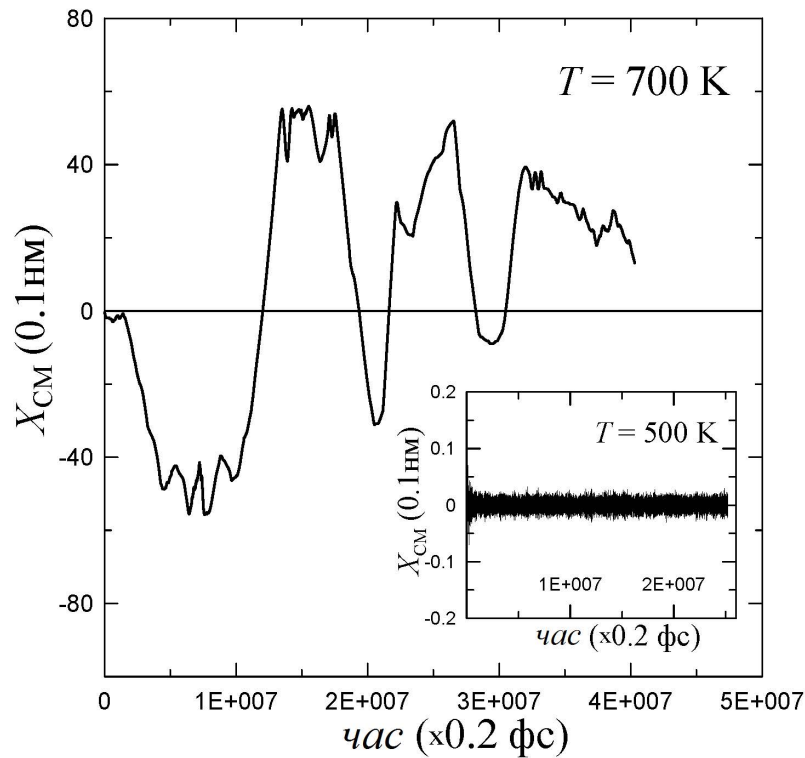


Рисунок 3.2 – Часові залежності латеральної координати X_{CM} центра мас, отримані для Ni НЧ, що містить 5000 атомів при 500 К і 700 К без зсуву

метал–С приблизно в 2.5 рази менше, ніж у роботі [64]. Поведінка системи при двох значеннях температури $T = 500$ К і 700 К вивчалася для відносно тривалих запусків моделювання. При 500 К етап охолодження простягається на повний час моделювання, яке становить 5 нс. Для випадку 700 К етап охолодження складає 46 пс, і тривалість моделювання 8 нс. З рис. 3.2 видно, що при $T = 500$ К величина X_{CM} має фактично нульове значення і не змінюється значно впродовж моделювання, вказуючи на відсутність дифузії. Однак при 700 К НЧ проявляє високу рухливість, виражену в помітних змінах X_{CM} з часом.

На рис. 3.1 показані типові залежності згаданих величин для нікелевої НЧ, що містить 16000 атомів. Після початку зсуву V_X і X_{CM} зростають лінійно і квадратично з часом, вказуючи на переміщення зі сталим прискоренням, що відповідає сталій F_S . Однак сила тертя F_f , що діє на НЧ, не є однорідною, а має пилкоподібну форму зі зростаючою частотою піків, що могло б вказувати

на переривчастий рух НЧ. Такий сценарій міг би бути справедливим для моделей, де об'єкти зміщуються з допомогою пружини, переміщеної зі сталою швидкістю, де пилкоподібна сила може привести до переривчастої поведінки X_{CM} [67]. Але в нашому випадку $X_{CM}(t)$ має безперервну параболічну форму завдяки сталій силі зсуву, і, отже, НЧ рухається безперервно.

Щоб прояснити поведінку F_f , розглянемо рис. 3.3 і рис. 3.4, на яких зображені залежності F_f від X_{CM} для декількох Ag і Ni НЧ. У той час як для більшості Ni НЧ сила тертя має пилкоподібну форму, і піки F_f більш-менш регулярні, для Ag сила тертя має нерегулярну форму. Відстань між піками для Ni флюктує біля значення модуля вектора сталої решітки графену, рівній 0.246 нм [68], що може вказувати на вплив решітки графену на спостережувану поведінку. Відзначимо, що мають місце додатні значення F_f , вказуючи на те, що сила тертя змінює напрямок при переміщенні наноострівка. У середньому амплітуда піків для Ni більше, ніж для Ag.

Усереднене за часом значення F_f (див. рис. 3.5) зростає приблизно лінійно з площею контакту A . Для Ni спостерігається відносно великий розкид даних, і F_f має менше значення для Ag наночастинок. Кут нахилу лінійних апроксимацій складають 2.91 пН/нм² і 1.21 пН/нм² для Ni і Ag, відповідно. Останнє значення досить близьке до експериментально отриманого 1.04 пН/нм² для Sb наночастинок з площами більш, ніж 10⁴ нм², що зсуваються в ультрависокому вакуумі [69]. Відзначимо, що в експериментах, коли Sb наночастинок переміщуються на різних поверхнях (графіт і дисульфід молібдену), отримані лінійні апроксимації мають один і той же кут нахилу. У нашому випадку для різних металів, але для однієї і тієї ж поверхні нахили різні.

Площа контакту A в розрахунках визначається аналогічно експериментам, використовуючи латеральні розміри L_X і L_Y НЧ і апроксимуючи її за допомогою еліпса. На рис. 3.1 розмір L_X лінійно зростає з часом, коли НЧ наближається до межі шару графену (це спостерігалось для всіх НЧ). Щоб

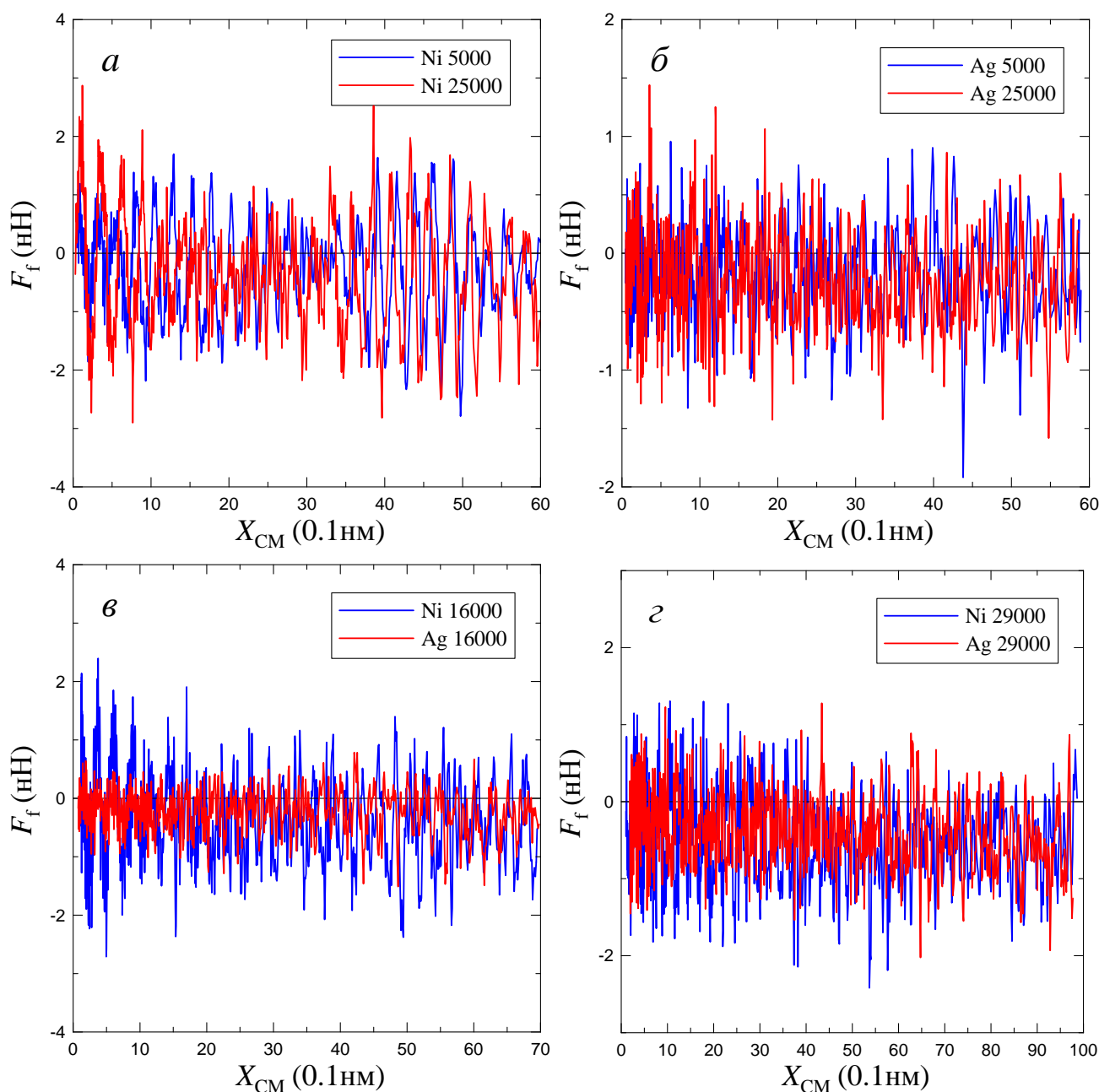


Рисунок 3.3 – Сила тертя в залежності від латеральної координати центру мас нанострівок: Ni з 5000 і 25000 атомів (*a*), Ag з 5000 і 25000 атомів (*б*), Ni і Ag з 16000 атомів (*в*), Ni і Ag з 29000 атомів (*г*). Для ясності показані лише початкові частини графіків

уникнути впливу цього граничного ефекту на результати, усереднення F_f виконувалося з моменту, коли прикладається F_S , до початку зазначеної зміни розміру L_X .

Сила зсуву F_S і зсувне напруження σ також зростають приблизно лінійно з A (див. рис. 3.6). Значення σ порядку $10\text{--}10^2$ МПа ближче до експериментальних даних, отриманих для великих НЧ з площами, що перевищують

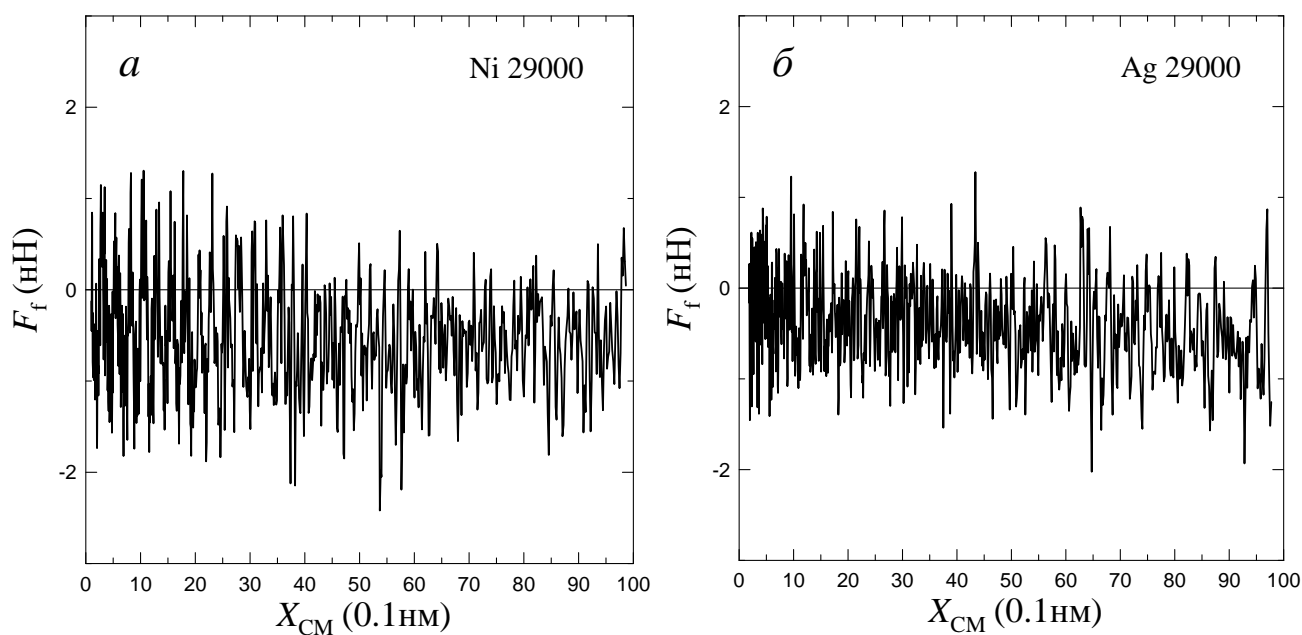


Рисунок 3.4 — Сила тертя в залежності від латеральної координати центру мас Ni (а) і Ag (б) наноострівків, що містять 29000 атомів

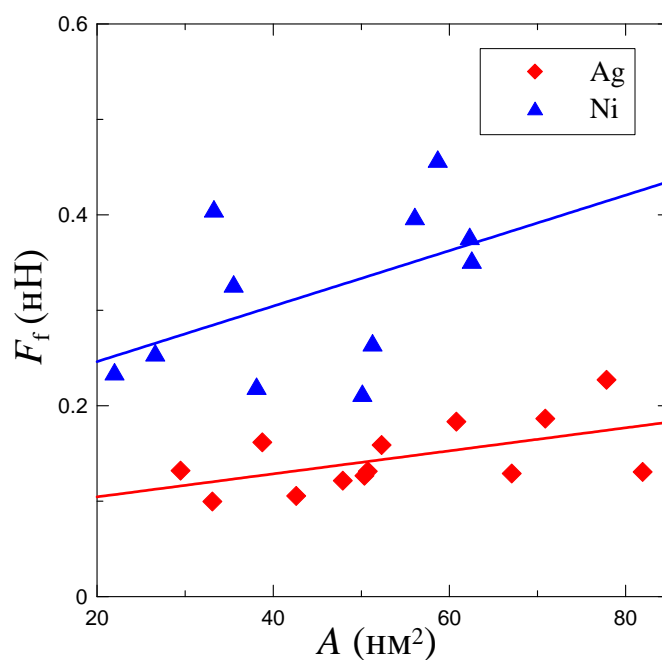


Рисунок 3.5 — Сила тертя в залежності від площі контакту, розрахована для Ni і Ag наночастинок

близько 10^4 nm^2 . Більш дрібні наноострівки в експериментах як правило вимагають менших зсувних напружень порядку 1 МПа і менше [69].

Говорячи про вплив розміру, як правило адгезійні взаємодії передбачаються пропорційними площі контакту [70]. Проте в наших обчисленнях Ni

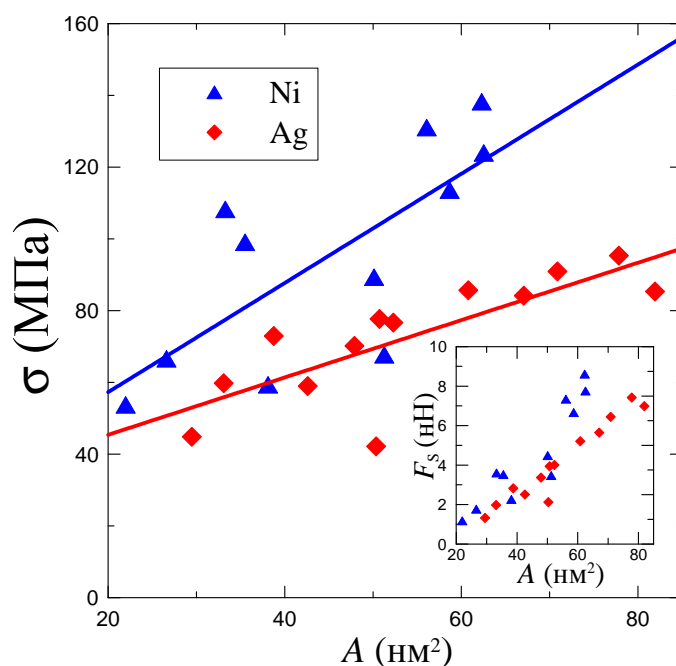


Рисунок 3.6 — Зсувні напруження в залежності від площі контакту, розраховані для Ni і Ag наночастинок. Вставка: сила зсуву в залежності від площі контакту

НЧ, що мають меншу площу контакту, ніж Ag, відчують більше тертя. Це пов'язано з кількісними відмінностями атомної структури матеріалів, що приводить до різних поверхневих енергій НЧ. Меншу відстань між найближчими сусідами в Ni, обумовлює те, що більша кількість атомів розташована на одиниці поверхні НЧ в порівнянні з Ag. Це призводить до більш високої поверхневої енергії і більш сильної адгезії. До того ж атоми металу, розташовані вище, ніж нижній шар, можуть давати відчутний для таких відносно малих НЧ внесок у адгезію, оскільки вони лежать в діапазоні дії ЛД потенціалу. Оцінки енергії взаємодії, отримані з ЛД потенціалу для відстані, рівної двом відстаням до найближчого сусіда, дають вклади близько 6% і 2% від мінімуму енергії ϵ для Ni і Ag, відповідно. Таким чином, враховуючи неупорядковану структуру НЧ і деформацію графена, ймовірно є те, що атоми металу, розташовані далі, ніж поверхневий шар, можуть давати відчутний внесок у адгезію. Для Ni він повинен бути в кілька разів більшим, ніж для Ag. Отже, тертя може залежати не тільки від площі, але також від особливостей структури НЧ в напрямку, нормальному до поверхні.

3.3 Результати моделювання тертя мідних та золотих наночастинок

На рис. 3.7 показані типові залежності для мідної НЧ, що містить 19000 атомів.

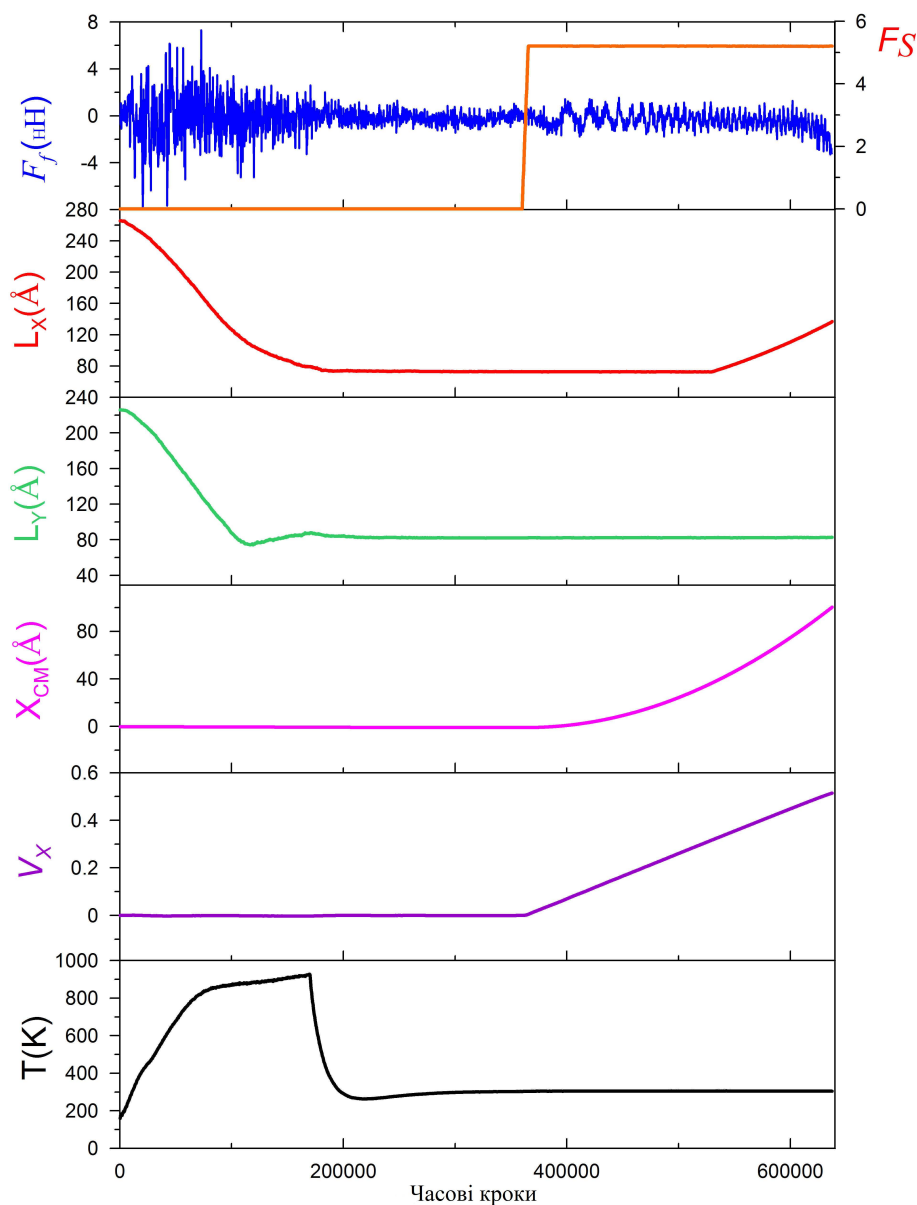


Рисунок 3.7 – Часові залежності температури T системи, латеральних координат X_{CM} і швидкості V_X центру мас НЧ, повної сили зсуву F_S , сили тертя F_f і латеральних розмірів L_X , L_Y , отриманих для нанострівка Cu, що містить 19000 атомів

Можна відзначити, що після початку зсуву V_X і X_{CM} зростають лінійно і квадратично з часом, вказуючи на переміщення зі сталим прискоренням,

що відповідає сталій F_S . Однак сила тертя F_f , що діє на НЧ, не є однорідною, а має пілоподібну форму зі зростаючою частотою піків, що може вказувати на переривчастий рух НЧ. У нашому випадку, $X_{CM}(t)$ має безперервну параболічну форму завдяки сталій силі зсуву, отже, НЧ рухається безперервно.

Щоб більш детально вивчити поведінку F_f розглянемо рис. 3.8, на якому зображені залежності F_f від X_{CM} для декількох Си і Аи наночастинок.

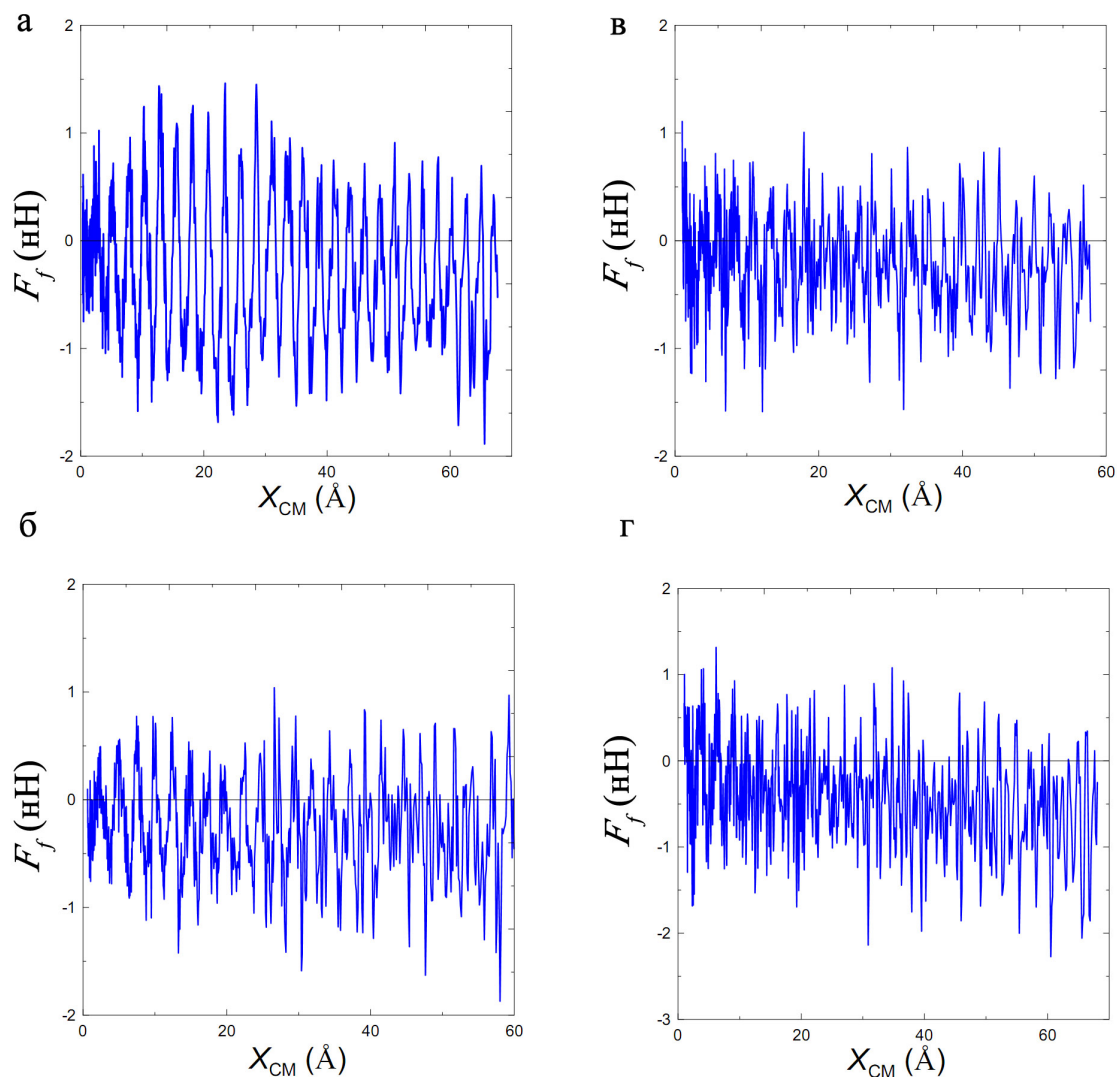


Рисунок 3.8 — Сила тертя в залежності від латеральної координати центру мас НЧ: Си 5000 (а) і 2900 (б) атомів, Аи 10000 (в) і 25000 (г) атомів

У той час як для більшості Си наночастинок сила тертя має пілоподібну форму, і піки F_f більш-менш регулярні, для Аи сила тертя має нерегулярну форму. Відстань між піками для Си флукутує біля значення модуля вектора

сталої решітки графену, рівного 2.46 \AA [71, 72]. Можна зробити висновок про вплив решітки графену на спостережувану поведінку. Відзначимо, що мають місце додатні значення F_f , що вказує на те, що сила тертя змінює напрямок при переміщенні наноострівка. У середньому амплітуда піків для Си більше, ніж для Au.

На рис. 3.7 розмір L_x лінійно зростає з часом, коли наночастка наближається до межі шару графену (дане явище спостерігалось для всіх наночастинок). Таке явище пояснюється тим, що межі пластини графена, в даному експерименті, вважаються жорсткими. Щоб уникнути впливу цього граничного ефекту на результати, усереднення F_f виконувалося з моменту, коли прикладається F_S до початку зазначеної зміни розміру L_x . Для більш докладного дослідження трибологічних властивостей наночастинок золота, проводилося два експерименти з різною швидкістю зсуву наночастинки. Два різних значення сили зсуву Au наночастинки досягалися таким чином. Згідно з методикою прикладання зсуву, сила прикладається до атомів, що лежать лівіше центру мас НЧ, покроково збільшуючись, поки швидкість центру мас не досягне значення 3.55 м/с . Потім швидкість зсуву залишається сталою. У даних комп'ютерних експериментах використовувалися два значення кроку збільшення сили зсуву 0.0001 пН і 0.00001 пН , що дозволило досягти зазначеної швидкості при різних кінцевих значеннях зсувних напружень. Це забезпечило різні значення сили зсуву. Таким чином, було перевірено припущення щодо пилкоподібної форми графіка залежності сили тертя від положення центру мас.

На рис. 3.9 представлені залежності сили тертя від латеральної компоненти центру мас для малого значення сили зсуву. Можна відзначити відміну від рис. 3.8, що складається в наявності більш-менш вираженої пилкоподібної форми залежностей, в той час як на рис. 3.8 залежності нерегулярні. Також, на відміну від рис. 3.8, де піки для малих НЧ є чітко вираженими, на рис. 3.9 вони

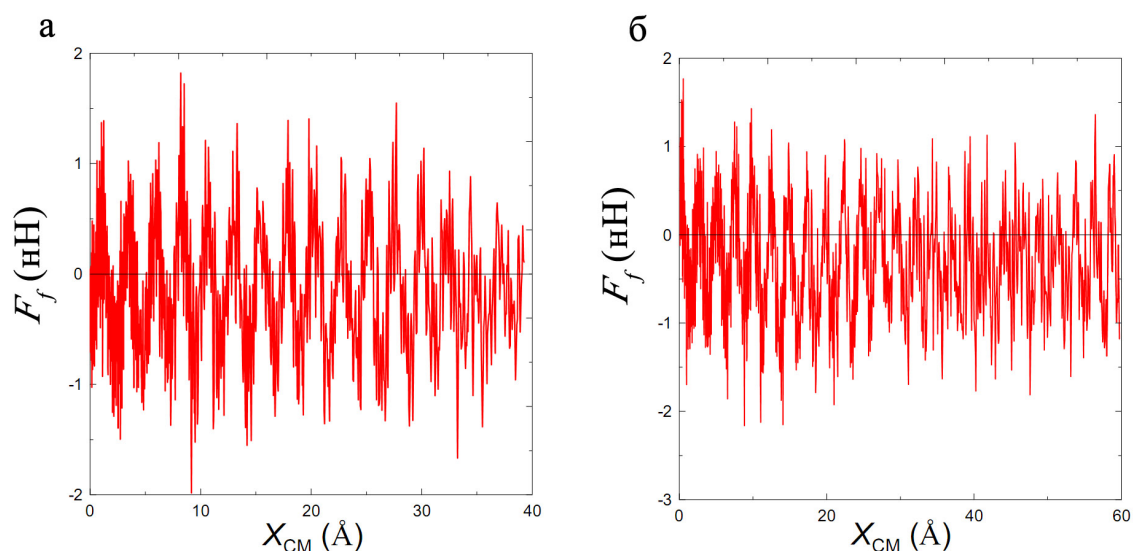


Рисунок 3.9 – Сила тертя в залежності від латеральної координати центру мас Au НЧ при малій силі зсуву: 10000 атомів Au (а), 25000 атомів Au (б). Сила зсуву F_S для НЧ, що містить 10000 і 25000 атомів, відповідно дорівнює 0.7442939 нН і 2.0778005 нН

мають “тонку структуру” для всіх розмірів НЧ і складаються з декількох менш виражених піків. При великих силах зсуву атоми не мають достатньо часу для створення локальних сумірних станів, що і призводить до нерегулярної форми залежностей. Для пояснення даної поведінки можна припустити, що при малих силах зсуву і, відповідно, прискореннях, атоми на поверхні контакту НЧ можуть мати достатньо часу для невеликого відхилення від рівноважного положення з метою заповнення потенційних мінімумів шару графену. При цьому може відбуватися локальна співрозмірність поверхонь.

ВИСНОВКИ

У запропонованій роботі розроблена термодинамічна модель, що описує поведінку трибологічної системи в режимі межового тертя, яка дозволяє пояснити ряд ефектів, що були виявлені експериментально. Показано, що до переривчастого режиму руху призводить фазовий перехід першого роду між рідиноподібним і твердоподібним станами мастила. Досліджено вплив температури мастила, коефіцієнта жорсткості пружини і коефіцієнта пропорційності між в'язкістю та градієнтом швидкості на поведінку системи. Встановлено, що для псевдопластичних рідин з ростом температури мастила пружні напруження і сила тертя в системі зменшуються. При збільшенні коефіцієнта жорсткості пружини сила тертя і напруження зростають для всіх типів мастил. При зростанні коефіцієнта пропорційності k для псевдопластичних рідин максимальні напруження суттєво не змінюються, а сила тертя зростає. Для порівняння наведені результати розрахунків для ділатантних та ньютонівських рідин. Знайдено режими, у яких зсув поверхонь тертя нееквівалентний напряму руху верхнього блока, що відповідає реалізації в системі ефектів пам'яті. При побудові моделі використовується термодинамічний потенціал з двома стійкими стаціонарними станами, у якого нульовий і ненульовий мінімуми розділені максимумом. Проте експериментально встановлено, що мастило характеризується більше ніж одним типом переходу і може існувати в декількох (твердоподібному або рідиноподібному) метастабільних станах. Для опису такої ситуації достатньо врахувати додаткові члени розкладання вільної енергії більш високих порядків.

Використовуючи атомістичний підхід, виявлена неоднорідна, зокрема пилкоподібна форма сили тертя, що діє на металеві наночастинки, адсорбовані на графені. Показано, що для температури 300 К дифузія нікелевих нанострічков розглянутих розмірів не спостерігається, проте залежність дифузії від

температури може бути дуже швидкою. Виявлено, що форма і середнє значення сили тертя залежать від типу матеріалу наноострівка. Залежності сили тертя підкладки від латеральної компоненти положення центру мас для всіх Cu та більшості Ni НЧ має пилкоподібну форму. Для золотих НЧ спостерігаються залежності двох типів: неоднорідна і пилкоподібна. Для Ag НЧ сила тертя має нерегулярну форму. Встановлено, що середнє за часом значення сили тертя зростає приблизно лінійно з площею контакту наночастинок. Для Ni має місце великий розкид даних, і сила є меншою для Ag та Au НЧ. Нахили лінійних апроксимацій становлять 2.29 та 2.03 пН/нм² для Au для великих та малих навантажень, 2.91 пН/нм² для Ni та 1.21 пН/нм² для Ag. Ці нахили близькі до експериментально спостережуваних. Сила тертя та форма її координатної залежності в різних напрямках ковзання можуть суттєво відрізнятися. Запропоновано якісну модель для пояснення результатів, що спостерігаються. Адгезія і, відповідно, тертя маленьких НЧ може залежати не тільки від площі контакту, але також від локальної структури матеріалу, зокрема, в напрямку, нормальному до поверхні.

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. Persson B. N. J. Sliding friction. Physical principles and applications. — Berlin: Springer-Verlag, 2000. — 515 p.
2. Ляшенко Я. А. Трибологические свойства режимов сухого, жидкостного и граничного трения // Журнал технической физики. - 2011. - Т. 81, № 5. - С. 115-121.
3. Ruths M. Boundary friction of aromatic self-assembled monolayers: comparison of systems with one or both sliding surfaces covered with a thiol monolayer // Langmuir. - 2003. - Vol. 19, № 17. - P. 6788–6795.
4. Yoshizawa H., Chen Y.-L., Israelachvili J. Fundamental mechanisms of interfacial friction. 1. Relation between adhesion and friction // Journal of Physical Chemistry. - 1993. - Vol. 97, № 16. - P. 4128-4140;
Yoshizawa H., Israelachvili J. Fundamental mechanisms of interfacial friction. 2. Stick-slip friction of spherical and chain molecules // Journal of Physical Chemistry. - 1993. - Vol. 97, № 43. - P. 11300-11313.
5. Berman A. D., Ducker W. A., Israelachvili J. N. Origin and characterization of different stick-slip friction mechanisms // Langmuir. - 1996. - Vol. 12, № 19. - P. 4559-4563.
6. Persson B. N. J. Theory of friction and boundary lubrication // Physical Review B. - 1993. - Vol. 48, № 24. - P. 18140-18158.
7. Filippov A. E., Klafter J., Urbakh M. Friction through dynamical formation and rupture of molecular bonds // Physical Review Letters. - 2004. - Vol. 92, № 13. - P. 135503 (4).
8. Хоменко О. В., Ляшенко Я. О. Фазова динаміка тонкої плівки мастила між твердими поверхнями при деформаційному дефекті модуля зсуву //

Журнал фізичних досліджень. – 2007. – Т. 11, № 3. – С. 268-278.

9. Brener E. A., Marchenko V. I. Frictional shear cracks // JETP Letters. - 2002. - Vol. 76, № 4. - P. 211–214.
10. Попов В. Л. Термодинамика и кинетика плавления сдвигом тонкого слоя смазки, заключенного между твердыми телами // Журнал технической физики. - 2001. - Т. 71, № 5. - С. 100-110.
11. Хоменко А. В., Ляшенко Я. А. Периодический прерывистый режим граничного трения // Журнал технической физики. - 2010. - Т. 80, № 1. - С. 27-33.
12. Demirel A. L., Granick S. Transition from static to kinetic friction in a model lubricating system // Journal of Chemical Physics. - 1998. - Vol. 109, № 16. - P. 6889-6897.
13. Reiter G., Demirel A. L., Peanasky J. Stick to slip transition and adhesion of lubricated surfaces in moving contact // Journal of Chemical Physics. - 1994. - Vol. 101, № 3. - P. 2606-2615.
14. Persson B. N. J., Prodanov N., Krick B. A., Rodriguez N., Mulakaluri N., Sawyer W.G., and Mangiagalli P. Elastic contact mechanics: Percolation of the contact area and fluid squeeze-out // The European Physical Journal E. - 2012. - Vol. 35. P. 5-21.
15. Pogrebnjak A. D., Shpak A. P., Azarenkov N. A. and Beresnev V. M. Structures and properties of hard and superhard nanocomposite coatings // Physics – Uspekhi. - 2009. - Vol. 52. - P. 29–54.
16. Tshiprut Z., Filippov A. E., and Urbakh M. Tuning diffusion and friction in microscopic contacts by mechanical excitations // Physical Review Letters. - 2005. - Vol. 95, № 1. - P. 016101(4).
17. Aranson I. S., Tsimring L. S., Vinokur V. M. Stick-slip and nuclear dynamics of ultrathin liquid films // Physical Review B. - 2002. - Vol. 65, № 12. - P. 125402(7).

18. Ляшенко Я. А., Хоменко А. В., Метлов Л. С. Феноменологическая теория плавления тонкой пленки смазки между двумя атомарно-гладкими твердыми поверхностями // Журнал технической физики. - 2010. - Т. 80, № 8. - С. 120-126.
19. Carlson J. M., Batista A. A. Constitutive relation for the friction between lubricated surfaces // Physical Review E. - 1996. - Vol. 53, № 4. - P. 4153-4165.
20. Хоменко А. В., Ляшенко Я. А. Плавление ультратонкой пленки за счет диссипативного разогрева поверхностей трения // Журнал технической физики. - 2007. - Т. 77, № 9. - С. 137-140.
21. Хоменко О. В., Ляшенко Я. О., Борисюк В. М. Самоподібна фазова динаміка межового тертя // Український фізичний журнал. - 2009. - Т. 54, № 11. - С. 1142-1151.
22. Khomenko A. V., Lyashenko I. A., Borisyuk V. N. Multifractal analysis of stress time during ultrathin lubricant film melting // Fluctuation and Noise Letters. - 2010. - Vol. 9, № 1. - P. 19-35.
23. Israelachvili J. Adhesion forces between surfaces in liquids and condensable vapours // Surface Science Reports. - 1992. - Vol. 14, № 3. - P. 109-159.
24. Хоменко А. В., Ляшенко Я. А. Гистерезисные явления при плавлении ультратонкой пленки смазки // Физика твердого тела. - 2007. - Т. 49, № 5. - С. 886-890.
25. Хоменко А. В., Ляшенко Я. А. Стохастическая модель прерывистого режима граничного трения с учетом деформационного дефекта модуля сдвига смазочного материала // Трение и износ. - 2010. - Т. 31, № 4. - С. 412-422.
26. Popov V. L. A theory of the transition from static to kinetic friction in boundary lubrication layers // Solid State Commun. - 2000. - Vol. 115. - P. 369-373.

27. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М., Статистическая физика. Ч. 1. — Москва, Наука, 1995. — 608 с.
28. Lemaître A., Carlson J. Boundary lubrication with a glassy interface // *Physical Review E*. - 2004. - Vol. 69. - P. 061611 (18).
29. Lemaître A. Rearrangements and dilatancy for sheared dense materials // *Physical Review Letters*. - 2002. - Vol. 89, № 19. - P. 195503 (4).
30. Luedtke W. D., Landman U. Slip diffusion and Levy flights of an adsorbed Gold nanocluster // *Phys. Rev. Lett.* - 1999. - Vol. 82. - P. 3835-3838.
31. Lewis L. J., Jensen P., Combe N., Barrat J.-L. Diffusion of gold nanoclusters on graphite // *Phys. Rev. B*. - 2000. - Vol. 61, № 23. - P. 16084-16090.
32. Yoon B., Luedtke W. D., Gao J., Landman U. Diffusion of gold clusters on defective graphite surfaces // *J. Phys. Chem. B*. - 2003. - Vol. 107. - P. 5882-5891.
33. Rapaport D. C. *The art of molecular dynamics simulation*. - Cambridge: Cambridge University Press, 2004. - 549 p.
34. Ляшенко Я. А. Фазовый переход первого рода между жидкоподобной и твердоподобной структурами граничной смазки // *Журнал технической физики*. - 2012. - Т. 82, № 1. - С. 19-28.
35. Ляшенко Я. А. Трибологическая система в режиме граничного трения под периодическим внешним воздействием // *Журнал технической физики*. - 2011. - Т. 81, № 6. - С. 125-132.
36. Попов В. Л. Термодинамическая модель кристаллических упругопластических сред // *Письма в ЖТФ*. - 1999. - Т. 25, № 20. - С. 31-38.
37. Luengo G., Israelachvili J., Granick Generalized effects in confined fluids: new friction map for boundary lubrication // *Wear*. — 1996. — Vol. 200, № 1-2. — P. 719-731.
38. Lyashenko I. A., Khomenko A. V., Metlov L. S. Thermodynamics and kinetics of boundary friction // *Tribology International*. — 2011. — Vol. 44. — P. 476-

482.

39. Olemskoi A. I. Axiomatic theory of self-organizing system // *Physica A*. - 2002. - Vol. 310, № 1-2. - P. 223-233.
40. Braun O. M., Manini N., Tosatti E. Role of lubricant molecular shape in microscopic function // *Physical Review E*. - 2008. - Vol. 78. - P. 195402 (5).
41. Sivebaek I. M., Samoilov V. N., Persson B. N. J. Effective viscosity of confined hydrocarbons // *Physical Review Letters*. - 2012. - Vol. 108, № 3. - P. 036102 (4).
42. Ляшенко Я. О., Хоменко О. В., Метлов Л.С. Феноменологічна теорія переривчастого режиму межового тертя // *Український фізичний журнал*. - 2011. - Т. 56, № 3. - С. 278-286.
43. Ландау Л. Д., Халатников И. М. Об аномальном поглощении звука вблизи точек фазового перехода второго рода // *Доклады Академии наук СССР*. - 1954. - Т. 96. - С. 469-473.
44. Israelachvili J. N. Intermolecular and surface forces [2nd ed.] — London: Academic Press, 1998. — 450 p.
45. Israelachvili J. N. Techniques for direct measurements of forces between surfaces in liquids at the atomic scale // *Chemtracts: Analytical and Physical Chemistry*. - 1989. - Vol. 1. - P. 1-12.
46. Yang C.-R., Chiou Y.-C., Lee R.-T. Tribological behavior of reciprocating friction drive system under lubricated contact // *Tribology International*. - 1999. - Vol. 32. - P. 443-453.
47. Yang C.-R., Lee R.-T., Chiou Y.-C. Study on dynamic friction characteristics in reciprocating friction drive system // *Tribology International*. - 1997. - Vol. 30. - P. 443-453.
48. Popov V. L., *Kontaktmechanik und Reibung. Ein Lehr- und Anwendungsbuch von der Nanotribologie bis zur numerischen Simulation.* — Berlin: Springer, 2009. — 312 p.

49. Braun O. M., Naumovets A. G. Nanotribology: Microscopic mechanisms of friction // Surf. Sci. Rep. – 2006. – Vol. 60. – P. 79-158.
50. Gee M. L., McGuiggan P. M., and Israelachvili J. N. Liquid to Solidlike Transitions of Molecularly Thin Films Under Shear // J. Chem. Phys. – 1990. – Vol. 93. – P. 1895-1906.
51. Thompson P. A., Grest G. S., Robbins M. O. Phase transitions and universal dynamics in confined films // Phys. Rev. Lett. – 1992. – Vol. 68. – P. 3448-3451.
52. Metlov L. S., E-print archives, cond-mat/0711.0399.
53. Качанов Л. М. Основы теории пластичности. – Москва: Наука. – 1969. – 420 с.
54. Панин В. Е., Егорушкин В. Е. Физическая мезомеханика измельчения кристаллической структуры при интенсивной пластической деформации // Физ. мезомех. - 2008. - Т. 11, № 5. - С. 5-16.
55. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Теоретическая физика: Учебное пособие в 10 т. Т.7: Теория упругости. Т.7, Изд.6 – Москва: URSS. – 2007. – 264 с.
56. Zhou X. W., Wadley H., Johnson R. Atomic scale structure of sputtered metal multilayers // Acta Materialia. – 2001. – Vol. 49. – P. 4005 – 4015.
57. Wadley H. N. G., Zhou X., Johnson R. A., Neurock M. Mechanisms, models and methods of vapor deposition // Progress in Materials Science. – 2001. – Vol. 46. – P. 329 – 377.
58. Rapaport D.C. The art of molecular dynamics simulation – Cambridge: Cambridge University Press, 2004. – 549 p.
59. Sasaki N., Kobayashi K., Tsukada M. Atomic-scale friction image of graphite in atomic-force microscopy // Physical Review B. – 1996. Vol. 54, № 3. – P. 2138 – 2149.
60. Anderson J.A., Lorenz C. D., Travesset A. General purpose molecular dynamics simulations fully implemented on graphics processing units //

- Journal of Computational Physics. – 2008. – Vol. 227. – P. 5342 – 5359.
61. Griebel M., Knapek S., Zumbusch G. Numerical simulation in molecular dynamics – Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2007. – 470 p.
 62. Geissler A., He M., Benoit J.-M., Petit P. Effect of hydrogen pressure on the size of Nickel nanoparticles formed during dewetting and reduction of thin Nickel films // Journal of Physical Chemistry C. – 2010. – Vol. 114. P. 89 – 92.
 63. Shibuta Y., Elliott J. A. A molecular dynamics study of the carbon–catalyst interaction energy for multi-scale modelling of single wall carbon nanotube growth // Chemical Physics Letters. – 2006. – Vol. 427. – P. 365 – 370.
 64. Lewis L. J., Jensen P., Combe N., Barrat J.-L. Diffusion of gold nanoclusters on graphite // Physical Review B. – 2000. – Vol. 61, № 23. – P. 16084 – 16090.
 65. Resch R., Bugacov A., Baur C. Manipulation of nanoparticles using dynamic force microscopy: simulation and experiments // Applied Physics A. – 1998. – Vol. 67. – P. 265 – 267.
 66. Baur C., Bugacov A., Koel B. E. Nanoparticle manipulation by mechanical pushing: underlying phenomena and real-time monitoring // Nanotechnology. – 1998. – Vol. 9. – P. 360 – 364.
 67. Matsushita K., Matsukawa H., Sasaki N. Atomic scale friction between clean graphite surfaces // Solid State Communications. – 2005. – Vol. 136, № 1. – P. 51 – 55.
 68. Castro Neto A. H., Guinea F., Peres N. M. R. The electronic properties of graphene // Reviews of Modern Physics. – 2009. – Vol. 81. – P. 109 – 162.
 69. Dietzel D., Ritter C., Mönninghoff T. Frictional duality observed during nanoparticle sliding // Physical Review Letters. – 2008. – Vol. 101. – P. 125505 (4).
 70. Khomenko A. V., Prodanov N. V. Molecular dynamics simulations of ultrathin

water film confined between flat diamond plates // Condensed Matter Physics. — 2008. — Vol. 11, № 4 (56). — P. 615 — 626.

71. Khomenko A. V., Prodanov N. V. Study of friction of Ag and Ni nanoparticles: an atomistic approach // J. Phys. Chem. C. - 2010. - Vol. 114. - P. 19958-19965.
72. Khomenko A. V., Prodanov N. V., Persson B. N. J. Atomistic modeling of friction of Cu and Au nanoparticles adsorbed on graphene // Condensed Matter Physics. — 2013. — Vol. 16, № 3. — P.33401(8).