

计入固液界面作用的润滑热力学模型与分析

经昊达 张向军 田煜 孟永钢

Thermodynamic analysis of lubrication considering solid-liquid interface interaction

Jing Hao-Da Zhang Xiang-Jun Tian Yu Meng Yong-Gang

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 64, 168101 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.168101

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.168101>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I16>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

非对称倾侧亚晶界的晶体相场法研究

Phase field crystal study on asymmetrical tilt subgrain boundaries

物理学报.2014, 63(18): 180508 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.180508>

磁头/磁盘间润滑剂转移机理及影响因素

Lubricant transfer mechanism and process between slider and disk

物理学报.2014, 63(12): 128104 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.128104>

二维 Frenkel-Kontorova 模型中六角对称结构的摩擦现象

Friction phenomena in two-dimensional Frenkel-Kontorova model with hexagonal symmetry lattice

物理学报.2013, 62(6): 068104 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.068104>

亚稳相的纳米尺度稳定化: 热力学模型与实验研究

Nanoscale stabilization of metastable phase: thermodynamic model and experimental studies

物理学报.2012, 61(20): 200510 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.200510>

滴状冷凝过程液滴自由表面温度场分析

The analysis of droplet surface temperature field during dropwise condensation process

物理学报.2012, 61(15): 150508 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.150508>

计入固液界面作用的润滑热力学模型与分析*

经昊达 张向军[†] 田煜 孟永钢

(清华大学机械工程系, 摩擦学国家重点实验室, 北京 100084)

(2014年12月29日收到; 2015年4月6日收到修改稿)

摩擦与润滑过程是典型的能量耗散过程, 在机理上与非平衡热力学中的熵增、耗散结构等理论颇有相似之处. 通过热力学分析可以对一些典型的摩擦磨损过程做出合理的机理揭示与推测. 本文利用热力学理论对典型的润滑过程进行了建模分析. 采用分离压模型表征和计入了微尺度下的固液界面作用, 揭示分析了润滑热力学模型与润滑状态 Stribeck 曲线的联系. 从分析计算结果来看, 润滑 Stribeck 曲线的摩擦系数最低点与系统热力学上的熵增率最低点具有相当好的对应关系, 而润滑状态从弹流润滑向薄膜润滑的转变过程, 可以用耗散结构理论加以机理解释. 文中的热力学模型和方法能够有效地体现出润滑过程中多物理要素跨尺度非线性耦合的作用, 对实际工程与实验有着重要的指导作用.

关键词: 润滑 Stribeck 曲线, 润滑热力学模型, 界面分离压, 自组织行为

PACS: 81.40.Pq, 05.70.Np, 05.70.Ln

DOI: 10.7498/aps.64.168101

1 引言

摩擦与润滑过程是典型的能量耗散过程, 其本质上是非平衡不可逆的^[1-3]. 因此, 非平衡热力学体系和系统自组织理论模型在机理上十分适合描述和揭示摩擦与润滑过程. 在非平衡热力学体系下, 可以有效地将摩擦与润滑过程中的机械能、界面能、表面材料变化与衰变等各方面因素综合到一起, 将宏观尺度与微观界面作用利用系统自由能进行统一, 可以更加明确地揭示摩擦润滑过程中多尺度多要素的耦合及竞争关系. 利用热力学方法可以在一定程度上实现对于摩擦润滑过程中的最佳条件与状态的分析描述和对于自组织过程的预测, 并将宏观尺度的系统构成参量与微观尺度上的局部结构和微观性质等参量统一结合在一起, 实现对于系统的定量化描述.

现有基于热力学理论的摩擦过程描述多是基于固体表面磨损量的分析与实验验证. Klamecki^[4-7] 基于非平衡热力学理论对摩擦过程进行了分析诠释; Zmitrowicz^[8-10] 建立了两体接

触的热力学计算模型; Doelling 等^[11] 阐述了熵流与磨损之间的关系; 戴振东等^[12] 建立了微动磨损的热力学模型; Bryant 等^[13,14] 讨论了磨损过程中的耗散熵产理论, 论证了摩擦与磨损过程具有相同的物理耗散机理; Nosonovsky 等^[15] 利用热力学中的熵增理论描述了固体自润滑与表面的自修复现象; Zypman 与 Ferrante^[16,17] 利用自组织理论探讨了干摩擦过程中的黏滑现象. 但目前为止, 针对液体膜与薄膜润滑状态下摩擦与润滑的热力学模型还未见到, 因为这不仅涉及固液相互作用的多物理场作用, 同时涉及明显的跨尺度效应, 如润滑膜厚从微米到纳米尺度的变化会导致润滑剂从宏观体相行为(如黏度)主导的动压润滑向微纳米膜厚下界面行为(如液膜的吸附能)主导的薄膜润滑转变等^[18]. 多物理场与跨尺度的润滑行为描述具有相当的复杂度, 而热力学理论和方法提供了可能的分析模型与途径.

本文将尝试利用热力学方法, 针对典型的润滑 Stribeck 曲线进行系统润滑状态的描述与分析, 揭示润滑过程中的最佳条件与关键点状态, 并对润滑过程中的自组织现象进行预测. 针对固液界面相互

* 国家重点基础研究发展计划(批准号: 2012CB934101)和国家自然科学基金(批准号: 51175282, 51375254)资助的课题.

[†] 通信作者. E-mail: xjzhang@mail.tsinghua.edu.cn

作用占主导的薄膜润滑状态,我们从液膜与壁面相互作用的界面自由能出发,将薄膜分离压与系统机械功耗散过程综合到一起,利用熵增理论对系统稳定性与薄膜状态进行探讨与修正. 本文认为,界面自由能变化典型地体现了表面结构与材料特性、液体分子特性等,也可表达静电力、压力、变形等物理因素的耦合影响,是固液相互作用与界面效应的核心体现,导致了润滑过程中产生界面耗散结构,并可能导致局部有序的自组织现象. 本文以期将宏观机械作用变量与微观尺度上的界面作用等参量跨尺度跨物理场地结合到一起,实现对于实际润滑系统的定量化描述,并揭示和预测关键的润滑规律.

2 理论分析

经典热力学理论的研究过程主要针对研究对象从一个平衡态过渡到下一个平衡态的可逆过程. 而实际中,大量的自然界现象均属于非平衡态不可逆过程. 针对这一问题,Prigogin和Nicolis等^[19,20]建立起了非平衡热力学理论,研究了非线性的不可逆过程,提出耗散结构理论,并利用局部平衡假设将经典热力学理论与方法延伸到了非平衡系统中,在诸多领域得到了良好的应用.

局部平衡的假设认为^[21],将所研究的系统划分为许多很小的体积元,假设体积元在宏观足够小、在微观足够大,则认为平衡态得到的热力学关系在微体积元之内仍然成立,借此可以对于非平衡系统加以研究.

本文针对典型的收敛楔形的润滑摩擦副,根据局部平衡的假设,取靠近壁面的液体薄层作为系统研究对象,分析其在润滑过程中的Gibbs自由能变化. 可初步将系统自由能变化按照来源简单分为以下两部分:机械能耗散带来的自由能变化,界面相互作用带来的自由能变化.

2.1 机械能耗散引起的系统熵变

对液膜薄层进行分析,考虑稳定条件下的近壁面一维熵流,其在数值上即为熵产. 从系统能量角度出发,认为整个润滑系统内能 U 为若干个参量影响下的函数,包括熵 S 、温度 T 、粒子数 N 等. 在给定载荷 W 和摩擦系数 μ 时,摩擦力 $F = \mu W$. 假定摩擦造成的能量耗散全部转化为系统热能,则对于润滑膜系统,摩擦过程带来的系统熵增率为^[22]

$$\frac{dS}{dt} = \frac{(\mu WV)^2}{\lambda T^2}, \quad (1)$$

式中 λ 为导热系数, V 为相对运动速率. 该式描述了近壁面热传递过程中的熵变,集中反映了润滑系统与外界的热交互过程.

从非平衡热力学角度出发,将时间独立的过程称为平稳过程,将空间独立的过程称为均一过程. 一个既平稳又均一的过程称为平衡过程. 显然,摩擦过程属于非平衡过程. 对于一个非平衡过程,可以选取一个广义坐标 J 和一个广义热力学力 X 来描述. 由广义力做功驱使这一过程的发生,特征流速 $J = LX$, L 为唯象系数,则系统单位时间内的熵变为

$$\frac{dS}{dt} = XJ. \quad (2)$$

2.2 界面相互作用导致的系统自由能变化

微间隙润滑条件下,界面效应占据主导地位. 对于薄膜润滑状态的系统而言,当液膜厚度达到100 nm以下量级时,分子间作用力开始主导,局部的固液相互作用足以影响到润滑系统的稳态,也可能造成润滑油膜破裂和润滑失效. 故而,进行热力学分析时必须考虑固液相互作用导致的系统自由能变化,并借此讨论薄膜润滑状态下润滑系统的热力学模型.

在讨论局部液膜自由能 G 时,需要考虑单位体积内的液体分子与壁面的相互作用,故而引入分离压加以描述与分析. 分离压反映了液膜单位体积内的液体分子与固体壁面之间的相互作用关系,是液膜界面性能的重要判据,最早由Derjaguin于1936年提出. 对于固体壁面上的液体薄膜(厚度 h),分离压可以定义为 $\Pi = -\partial G/\partial h$,可以认为其主要由三部分组成^[23]: $\Pi = \Pi_w + \Pi_e + \Pi_s$,其中 Π_w 反映的是液膜与壁面之间的范德瓦耳斯相互作用, Π_e 反映的是静电相互作用, Π_s 反映的是近壁面薄膜液体分子构型与体相液体分子的区别所带来的影响. 本文重点研究第一项范德瓦耳斯分离压造成的界面相互作用.

对于通常的润滑膜来说,液膜的范德瓦耳斯分离压可以写作如下形式:

$$\Pi_w = -\frac{A}{6\pi h^3}, \quad (3)$$

其中 h 为液膜厚度, A 为系统的Hamaker常量. 值得一提的是,不同的润滑剂与壁面材料组合有不同的Hamaker常量. 当润滑副的上下壁面为同一材质时,范德瓦耳斯作用所对应的Hamaker常量可利

用下式计算:^[24]

$$A = \frac{3}{4}kT \left(\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_3}{\varepsilon_1 + \varepsilon_3} \right)^2 + \frac{3\pi\bar{h}\nu_e}{8\sqrt{2}} \frac{(n_1^2 - n_3^2)^2}{(n_1^2 + n_3^2)^{3/2}}, \quad (4)$$

式中 $\varepsilon_1, \varepsilon_3$ 分别为壁面与润滑薄膜的介电常数, k, \bar{h}, ν_e 为玻尔兹曼常数、约化普朗克常数与吸收频率. 利用(4)式即可近似地计算出润滑系统对应的 Hamaker 常量.

若固体壁面为非极性的, 则在考虑固液相互作用时认为极性力对于液膜的作用较小, 可以忽略不计. 在这样的前提下可以将分离压的表达形式写作^[25]

$$\begin{aligned} \Pi &= -\phi \\ &= -\frac{A}{6\pi h_{\min}^n} \left[\left(\frac{h_{\min}}{h} \right)^n - \left(\frac{h_{\min}}{h} \right)^m \right], \end{aligned} \quad (5)$$

式中 A 为表面的 Hamaker 常量, h_{\min} 为短程斥力的平衡距离, ϕ 为结合压 (与分离压 Π 大小相等, 方向相反, 即 $\phi = -\Pi$), $\phi(h_{\min}) = 0, m > n > 1$. 通常来说 $(n, m) = (3, 9)$. (5) 式括号内的第二项表征了 Born 排斥力的影响.

由于 $\phi = \partial G / \partial h$, 则可以认为由于固液相互作用所造成的单位面积系统局部自由能改变量 G_0 为

$$\Delta G = G_0 = \int \phi dh. \quad (6)$$

2.3 系统熵变

根据现有理论分析, 机械耗散带来的系统熵变如(1)式, 由于固液相互作用而造成的自由能 (本文称之为界面自由能) 的改变量如(6)式, 由(6)式可得, 当相对运动距离为 L 时, 界面作用造成的系统自由能改变量为 $\Delta G \cdot L$, 若润滑过程近似处于匀速稳定状态, 假设 ΔG 与时间变化无关, 此时界面自由能的变化率可以表示为 $d(L\Delta G)/dt = G_0 dL/dt = VG_0$. 综合以上, 可以认为润滑过程带来的系统熵变为

$$\begin{aligned} \frac{dS}{dt} &= \frac{dS_1}{dt} + \frac{dS_2}{dt} \\ &= \frac{(\mu WV)^2}{\lambda T^2} + \frac{d}{dt} \left(-\frac{\Delta G}{T} \right) \\ &= \frac{(\mu WV)^2}{\lambda T^2} - \frac{VG_0}{T}. \end{aligned} \quad (7)$$

在以上的基础上可以分析系统稳态条件. 进而, 根据非平衡热力学的理论, 系统熵增率可记作 $dS/dt = XJ$ 的形式, 若系统处于相对较弱的非平衡状态, 则在非平衡态的线性区 (即, 近似认为 X

与 J 呈线性关系) 可以用最小熵增定理表征系统的非平衡定态.

在近平衡状态下, 与外界相适应的非平衡定态的熵产生具有极小值. 这一理论被称为最小熵产生定理^[26]. 这一理论反映了非平衡系统的惰性行为, 而此定态是稳定的.

最小熵增原理主要是用来表征非平衡热力学系统的线性区. 对于润滑膜系统而言, 同时考虑机械功热量耗散与固液相互作用带来的系统熵增改变, 可以根据(7)式设 $X_1 = \mu WV / (\lambda T^2)$, $J_1 = \mu WV$; $X_2 = VT^{-3/2}$, $J_2 = -G_0 T^{1/2}$. 这样, 我们获得了润滑过程非平衡热力学描述中的两对“力”与“流”, 即 X_1 与 J_1 , X_2 与 J_2 . 广义热力学的“力”体现了相应广义流的推动力, 广义热力学的“流”反映了不可逆过程的速率. 当“力”与“流”呈现线性关系时, 系统处于非平衡态的线性区, 即偏离平衡态的程度较浅. 针对润滑系统, X_1 与 J_1 是表征了机械耗散过程的力与流; X_2 与 J_2 表征了固液界面作用导致的力与流. 显然, 当温度与热传导系数恒定时, X_1 与 J_1 呈线性关系, 当系统偏离非平衡态程度较浅时, 系统处于非平衡态的线性区, 此时可以近似认为 X_2 与 J_2 也呈现线性关系, 可以利用最小熵增原理的理论对润滑现象加以揭示.

根据最小熵增原理, 系统熵增率最小时对应了系统的相对稳态, 则可得

$$\frac{d}{d\alpha} \left(\frac{dS}{dt} \right) = \frac{d}{d\alpha} \left(\frac{dS_1}{dt} + \frac{dS_2}{dt} \right) = 0, \quad (8)$$

其中变量 α 可以是系统的任意参数. 若取润滑副的滑动速度 V 作为变量 α , 则由上式结合(7)式可以推出系统摩擦系数的表达式

$$\mu^2 = \lambda T^2 \left(K + \frac{VG_0}{T} \right) / (WV)^2, \quad (9)$$

上式中 K 为某一常数. 该式反映出, 当润滑系统处于定态时摩擦系数与运动速率的相互关系.

若不考虑其他因素影响, 当系统熵增率极小时, 系统自由能的改变率亦取得极小值, 系统对外做功的功率最小、能量耗散最慢. 理论上此时系统的摩擦系数出现极小点, 即熵增率极小.

进一步, 对于远离平衡态的非线性区, 系统在失稳时往往会形成耗散结构, 发生自组织现象. 此时任何外因的改变都可能系统体系发生突变, 而系统稳定性判据通常可利用 Lyapunov 函数加以分析, 即若系统远离平衡态或定态, 系统的稳定条

件为 [20]

$$\frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial t} (\delta^2 S) = \sum_i \delta X_i \delta J_i \geq 0. \quad (10)$$

假设存在某一系数 α 用以表征系统偏离平衡态的程度, 若认为唯象系数 L 与参量 α 相关, 则

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial t} (\delta^2 S) &= \sum_k \delta X_k \delta J_k \\ &= \left[\frac{1}{L} \left(\frac{\partial J}{\partial \alpha} \right)^2 - \frac{J}{L^2} \frac{\partial L}{\partial \alpha} \frac{\partial J}{\partial \alpha} \right] (\delta \alpha)^2. \end{aligned} \quad (11)$$

从该表达式的形式可以发现, 若 $\frac{J}{L^2} \frac{\partial L}{\partial \alpha} \frac{\partial J}{\partial \alpha}$ 的值为正, 则“有可能”导致系统的熵增率符号发生改变, 即 $\frac{\partial L}{\partial \alpha}, \frac{\partial J}{\partial \alpha}$ 正负号相同时, 系统有可能出现稳定性变化, 即失稳.

另外, (11) 式也显示, 随着影响因素的增多, 熵增率表达形式的描述方程复杂度变大, 可能存在的负值项的比例也随之变大, 则系统失稳的可能性增大, 亦同时增大了失稳过程中发生局部自组织行为的可能性.

值得一提的是, 摩擦与润滑系统发生失稳后可能出现的局部自组织行为, 可能对润滑特性有积极的作用. 例如, 液体在固体壁面的热蒸发过程中, 会出现由局部自组织现象导致的 Bénard 流. 实践证明 [27,28], 此类液体薄层的自组织构型 (pattern) 会对其界面效应起到关键作用.

对于普通的润滑情况进行分析, 计算时, 若取运动面速度 V 为状态参量, 则根据本文得到的 X_1 与 J_1 以及 X_2 与 J_2 的表达式, 对 V 进行变分, 有

$$\begin{aligned} \delta X \delta J &= \left[\left(\mu W + W V \frac{\partial \mu}{\partial V} \right) \left(\frac{\mu W}{\lambda T^2} + \frac{W V}{\lambda T^2} \frac{\partial \mu}{\partial V} \right) \right. \\ &\quad \left. - \frac{\phi}{T} \frac{dh}{dV} \right] (\delta V)^2. \end{aligned} \quad (12)$$

根据热力学原理, 当 (12) 式的数值由正转变为负时, 系统会发生局部失稳并可能会出现自组织现象. 通常来说, 自组织现象只发生在系统失稳时, 多个独立过程的组合会在很大程度上增强系统的非平衡程度, 并增大发生自组织过程的可能性.

3 关于润滑系统失稳条件与自组织状态的实例计算

以 Bongaerts 等 [29] 采用 PDMS 材料球-盘接触的润滑实验为例进行热力学建模与分析计

算. 该例测试中摩擦系数呈现的 Stribeck 曲线如图 1 所示.

对于该 PDMS 材料球-盘接触的润滑实验进行具体分析, 其弹流润滑区的摩擦系数可以表示为 [29]

$$\mu_{ehl} = z (\eta V)^n, \quad (13)$$

式中的 z, n 均为拟合系数, 计算可得 $z = 0.077, n = 0.70$.

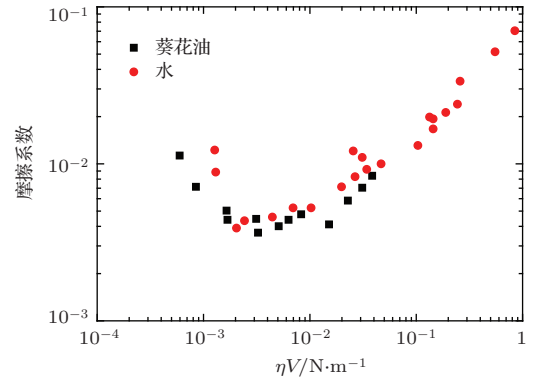


图1 PDMS 球-盘摩擦的 Stribeck 曲线

Fig. 1. Stribeck curves for PDMS ball-on-disk tribo-pair.

对系统建立熵增模型, 对于靠近基底的薄层液膜, 假设机械功耗散完全转化为热能, 此时由于机械功耗散造成的熵增率可以由 (1) 式表示 [22]; 对于单位面积液膜来说, 其界面自由能变化造成的熵增率可表示为

$$\Delta G = G_0 = \frac{1}{S_0} \iint G_S dS_0, \quad (14)$$

式中 S_0 为积分域, G_S 为局部自由能变化. 通过积分, 则微观尺度上的界面自由能变化与宏观尺度上的机械功耗散造成的熵增率在能量级别上得到统一, 系统熵增率可以仍由 (7) 式加以描述, 进而利用 (7) 式可以实现对于系统的熵增分析, 利用 (12) 式对系统失稳条件加以探讨.

图 2 中, F_G 表示由界面自由能变化造成的润滑过程等效阻力, F_1 表示普通弹流润滑过程的相对运动阻力.

由 (5) 式可知, 界面自由能的大小与膜厚密切相关, 润滑膜相对较厚时界面自由能造成的影响可以忽略不计, 但当润滑膜厚降到很低时, 界面作用对润滑过程的影响开始体现出来. 所以, 只有在润滑膜厚非常低时, 界面自由能的变化有可能对整个系统的自由能起到主要甚至是主导作用. 所以, 图 2 中当膜厚减小时, 界面自由能的变化变大, 系

统相对运动需要额外克服表面自由能的影响, 即 F_G 变大, 则其所需做的功增大.

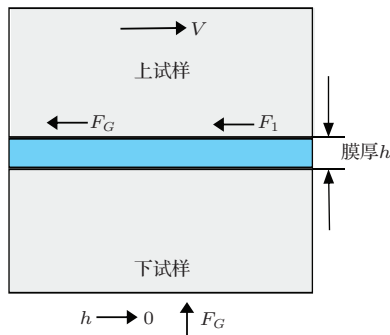


图2 系统自由能变化对润滑过程的影响

Fig. 2. The effect of the change of system free energy to the lubrication process.

F_G 本质上是界面作用对润滑过程造成的影响, F_G 给系统带来的熵变与界面自由能变化引起的熵变在结果是等价的, 因此仿照 (1) 式可得

$$\frac{dS_2}{dt} = \frac{(F_G V)^2}{\lambda T^2} = -\frac{V G_0}{T}. \quad (15)$$

通过 (15) 式可以利用界面自由能变化量 G_0 简单地求得 F_G , 并进而计算出界面自由能变化对总摩擦系数的影响, 此时

$$\mu = \mu_1 + \mu_G = \frac{F_1}{W} + \frac{F_G}{W}, \quad (16)$$

式中 μ_1 为不考虑界面效应时的摩擦系数, μ_G 表征了界面自由能变化量 G_0 造成的摩擦系数改变.

利用 matlab 对系统熵变进行计算. 计算时的一些相关参数为: 弹性模量 $E_{PDMS} = 2.4 \text{ MPa}$, $W = 1.3 \text{ N}$, 黏压系数为 $2.2 \times 10^{-8} \text{ Pa}^{-1}$, 导热系数 $\lambda = 0.16 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$, 球的半径 $R = 0.95 \text{ mm}$; 温度 $T = 308 \text{ K}$ 时, η 为液体黏度, $\eta_{\text{葵花油}} = 38.6 \text{ mPa}\cdot\text{s}$, $\eta_{\text{水}} = 0.725 \text{ mPa}\cdot\text{s}$.

由于系统自由能的变化与膜厚 h 有着密切关系, 本文中采用 Hamrock-Dowson 公式来近似表征液膜厚度与运动速率的关系 [30]:

$$h = 2.69 G^{*0.53} U^{*0.67} W^{*-0.067} (1 - 0.61 e^{-0.73 k_0}) R_x, \quad (17)$$

公式 (17) 中 G^* , U^* , W^* 分别为无量纲化的材料系数、速度和载荷, k_0 为椭圆率, R_x 为曲率半径.

从机理上讲, 在系统远离平衡态时, 单一要素的微小改变即有可能导致系统状态的重大变化, 且可能由于这样的突变而形成耗散结构. 对于润滑模型来说, 当系统处于流体动压润滑区时, 润滑剂的流体性质如黏度等导致的摩擦耗散起到主要作用;

随着膜厚减小, 系统进入弹性流体润滑区以及薄膜润滑区时, 界面作用起到主导作用; 随着润滑膜厚进一步降低, 界面作用和流体润滑的摩擦耗散二者都会对系统产生明显影响, 二者对系统的影响根据膜厚与速度的变化呈现了竞争关系, 在膜厚较低时, 微小的膜厚变化即会带来剧烈的界面相互作用强度变化. 因而若在某一位置界面作用与摩擦耗散作用对系统的影响相当, 则该位置附近微小的膜厚变化会对系统状态产生严重影响, 此时系统远离平衡态, 则发生突变而产生耗散结构的可能性较大.

根据超熵判据判定系统的失稳点, 由 (12) 式可得判据方程

$$\Phi = \left(\mu W + W V \frac{\partial \mu}{\partial V} \right) \left(\frac{\mu W}{\lambda T^2} + \frac{W V}{\lambda T^2} \frac{\partial \mu}{\partial V} \right) - \frac{\phi}{T} \frac{dh}{dV}, \quad (18)$$

Φ 为判据函数, 显然, 令 (18) 式为 0 的点即为系统的临界失稳点.

以下主要针对葵花油润滑的情况进行分析计算, 得到图 3. 在分析计算的过程中, 首先, 对葵花油润滑的测试数据采用误差相对较小的多项式拟合出局部对应的 Stribeck 曲线 (如图 3 中点划线所示), 并标注出摩擦系数的最小点 (A 点); 其次, 根据 (16) 式, 计算了计入界面自由能变化的摩擦系数变化曲线 (如图 3 虚线所示); 然后通过 (18) 式计算出系统的失稳判据曲线 (如图 3 实线所示) 和临界失稳点 (B 点).

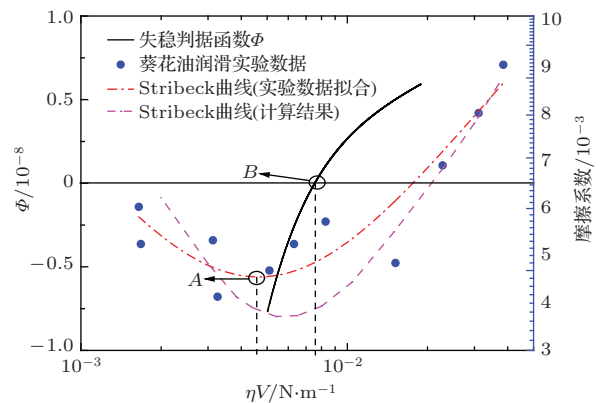


图3 失稳判据曲线与 Stribeck 曲线的对照 实验数据的拟合公式为 $\mu = B_0 + B_1(\eta V) + B_2(\eta V)^2$; $B_0 = -0.47$, $B_1 = 1.657$, $B_2 = 0.356$

Fig. 3. Criterion curve of the system stability and the Stribeck curve. The fitting curve of the experimental data is $\mu = B_0 + B_1(\eta V) + B_2(\eta V)^2$; $B_0 = -0.47$, $B_1 = 1.657$, $B_2 = 0.356$.

对图 3 进行分析, 此时系统失稳的临界点为 $\eta V = 7.5 \times 10^{-3}$. 对照测试结果的 Stribeck 曲线可

知, 随着 ηV 的降低, 润滑系统由弹流润滑区向薄膜润滑区过渡, 位置大致在 $\eta V = (8-10) \times 10^{-3}$ 处. 考虑到实验测量中可能存在的误差, 可以认为系统失稳点的计算结果与实际润滑状态转换点有着较好的对应关系. 在该位置附近, 液膜系统失稳并发生自组织现象, 液膜呈现出有序化结构, 润滑状态由弹流润滑转换为薄膜润滑.

经过了系统失稳与自组织过程之后, 液膜系统重新形成了局部的有序稳定结构, 则系统的演化方向将继续向熵增率或能耗率减小的方向发展. 采用 (7) 式计算系统的最小熵增率点 ηV_{\min} , 即此时

$$f(\eta V_{\min}) = \frac{d(dS/dt)}{dV} = \frac{d}{dV} \left(\frac{(\mu WV)^2}{\lambda T^2} - \frac{VG_0}{T} \right) = 0, \quad (19)$$

计算可得 $\eta V_{\min} = 3.8 \times 10^{-3}$. 对照测试数据的 Stribeck 曲线可知, 实验所得的摩擦系数最小值点大致在 $\eta V_{\min} = (2-4) \times 10^{-3}$ 处, 而根据 (16) 式计算得到的 Stribeck 曲线最低点在 $\eta V_{\min} = (4-5) \times 10^{-3}$ 处. 这三者有着较高的契合度, 可见, 计算所得的最小熵增率点 ηV_{\min} 与实际的最小摩擦系数点较为一致. 显然, 最小熵增率是摩擦耗散与界面效应相互竞争的结果, 此时系统能量耗散率最低, 由于摩擦系数是摩擦系统能量耗散的表观体现, 熵增率可以在很大程度上反映出摩擦系数的变化规律. 在最小熵增率点左侧, 界面效应对系统起到主导作用, 其反馈影响体现在相应位置的摩擦系数开始随着 ηV 减小而变大这一现象上面.

对于整个润滑 Stribeck 曲线来说, 在相对运动速度较大的弹流润滑区, 润滑膜厚较厚, 固液相互作用的影响可忽略不计, 摩擦耗散起到主导作用; 当系统开始由弹流润滑向薄膜润滑转换时, 膜厚降低, 摩擦耗散减弱, 固液作用开始体现其影响, 此时单一因素的微小改变即可对系统产生重要影响, 系统处于非平衡热力学状态; 从热力学机理来说, 系统失稳时往往伴随着自组织现象的发生, 并形成局部的有序结构, 而事实上在润滑状态由弹流润滑向薄膜润滑、混合润滑转化时亦会出现润滑液膜有序排列的现象^[18,31], 这种润滑剂的有序排列现象与液体薄膜的自组织现象有着相当高的一致性. 因此可以推测, 系统在到达临界状态时, 在摩擦耗散与界面效应的共同作用下失去稳态并发生自组织现象, 从而促进了润滑状态由弹流润滑向薄膜润滑的转化.

进入薄膜润滑区后, 界面效应对系统起到主导作用, 对系统而言固液相互作用与摩擦耗散作用的影响呈现出竞争关系, 在二者的竞争作用下可能存在一段相对稳定的状态, 从而导致非常低的摩擦系数, 这种 Stribeck 曲线在进入固-固接触导致的高摩擦系数之前出现的摩擦系数极低点被很多试验所证实^[18,32]; 当膜厚进一步降低时, 当界面效应的保护作用失效, 出现固-固接触, 摩擦系数迅速上升, 导致润滑失效.

本文建立的热力学模型, 定量地描述了润滑状态转变过程中的主导效应, 并且利用系统热力学的判据较好地俘获了润滑状态转换的临界点位置, 揭示了系统出现最小摩擦系数的临界参数以及可能对应的受限液膜自组织现象, 并与实验测试结果符合.

4 结 论

本文用非平衡热力学理论和方法揭示了润滑系统 Stribeck 曲线的状态转换规律和关键临界点. 根据非平衡热力学理论, 系统熵增率最小意味着系统的耗散速率最小, 这与润滑系统的摩擦系数变化规律得到了很好的符合. 从计算结果来看, 润滑系统的最小熵增率对应点 ηV_{\min} 与实验所得的 Stribeck 曲线中最低摩擦系数 ηV 点存在良好的对应关系. 系统热力学分析揭示, Stribeck 曲线上的薄膜润滑区在很大程度上体现了润滑摩擦耗散与固液界面作用这两种影响要素的协同作用, 而最小熵增率点对应了这二者均衡作用下形成的系统定态. 当润滑系统由弹流润滑向薄膜润滑区转化时, 润滑膜可能会形成有序化结构, 并导致极低的摩擦系数. 这与自组织现象和耗散结构的形成具有相当高的相似度. 另外, 系统热力学失稳的临界点与 Stribeck 曲线由弹性流体动压润滑向薄膜润滑转化的临界点所对应的 ηV 值相当一致. 从结果来看, 利用非平衡热力学的理论来描述润滑曲线的摩擦系数最小值点和润滑状态改变的临界点是可行的, 但若想更加全面准确地描述润滑状态机理和临界点, 仍需对实际条件与影响因素进行机理与规律的表征与建模, 进一步完善跨尺度与多因素的耦合计算.

参考文献

[1] Amiri M, Khonsari M M 2010 *Entropy* 12 1021

- [2] Fox-Rabinovich G S, Gershman I S, Yamamoto K, Biksa A, Veldhuis S C, Beake B D, Kovalev A I 2010 *Entropy* **12** 275
- [3] Nosonovsky M 2010 *Entropy* **12** 1345
- [4] Klamecki B E 1980 *Wear* **58** 325
- [5] Klamecki B E 1980 *Wear* **63** 113
- [6] Klamecki B E 1982 *Wear* **77** 115
- [7] Klamecki B E 1984 *Wear* **96** 319
- [8] Zmitrowicz A 1987 *Wear* **114** 135
- [9] Zmitrowicz A 1987 *Wear* **114** 169
- [10] Zmitrowicz A 1987 *Wear* **114** 199
- [11] Doelling K L, Ling F F, Bryant M D, Heilman B P 2000 *J. Appl. Phys.* **88** 2999
- [12] Dai Z D, Yang S R, Wang M, Xue Q J 2000 *J. Nanjing Univ. Aeronaut. Astronaut.* **32** 125 (in Chinese) [戴振东, 杨生荣, 王珉, 薛群基 2000 南京航空航天大学学报 **32** 125]
- [13] Bryant M D, Khonsari M M, Ling F F 2008 *Proc. Roy. Soc. A* **464** 2001
- [14] Bryant M D 2009 *FME Trans.* **37** 55
- [15] Nosonovsky M, Bhushan B 2009 *Phil. Trans. R. Soc. A* **367** 1607
- [16] Zypman F R, Ferrante J, Jansen M, Scanlon K, Abel P 2003 *J. Phys. Condens. Mat.* **15** 191
- [17] Adler M, Ferrante J, Schilowitz A, Yablon D, Zypman F 2004 *Mater. Res. Soc.* **782** 111
- [18] Zhang X J, Huang Y, Guo Y B, Tian Y, Meng Y G 2013 *Chin. Phys. B* **22** 16202
- [19] Nicolis G, Prigogine I 1977 *Self-organization in Nonequilibrium Systems* (New York: Wiley) pp32–62
- [20] Glandsdorff P, Prigogine I, Hill R N 1973 *Am. J. Phys.* **41** 147
- [21] Prigogine I, Nicolis G, Misguich J 1965 *J. Chem. Phys.* **43** 4516
- [22] Amiri M, Khonsari M M 2010 *Entropy* **12** 1021
- [23] Mate C M 1992 *J. Appl. Phys.* **72** 3084
- [24] Israelachvili J N 2011 *Intermolecular and Surface Forces* 3 (San Diego: Academic press) pp261–270
- [25] Mitlin V S 1995 *J. Colloid Interf. Sci.* **170** 65
- [26] Salamon P, Nitzan A, Andresen B, Berry R S 1980 *Phys. Rev. A* **21** 2115
- [27] Hanumanthu R, Stebe K J 2011 *Colloids Surf. A* **391** 51
- [28] Mellema M, Benjamins J 2004 *Colloids Surf. A* **237** 113
- [29] Bongaerts J H H, Fourtouni K, Stokes J R 2007 *Tribol. Int.* **40** 1531
- [30] Hamrock B J, Dowson D 1977 *J. Tribol-T. ASME* **99** 264
- [31] Zhang X J, Liu X X, Zhang X H, Tian Y, Meng Y G 2012 *Liq. Cryst.* **39** 1305
- [32] Bocquet L, Charlaix E 2010 *Chem. Soc. Rev.* **39** 1073

Thermodynamic analysis of lubrication considering solid-liquid interface interaction*

Jing Hao-Da Zhang Xiang-Jun[†] Tian Yu Meng Yong-Gang

(State Key Laboratory of Tribology, Department of Mechanical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

(Received 29 December 2014; revised manuscript received 6 April 2015)

Abstract

Friction or lubrication process is a typical process of the energy dissipation. It can be reasonably described and speculated by using the entropy increase and dissipative structure theory of the non-equilibrium thermodynamics. In this paper, we model and analyze the typical thin-film lubrication mechanism based on the theory of thermodynamics, by using the interfacial disjoining pressure to characterize the dominant role of the solid-lubricant interaction on a microscale and establishing the lubrication Stribeck curve based on thermodynamic concepts. The concept of entropy production is adopted to describe the lubrication system, which is defined as the sum of multiplications of the thermodynamic forces and flows. Then the variations and the competing relations between the pairs of thermodynamic forces and flows could be used to reveal the different factors dominated in the lubrication system, such as the solid-liquid interaction, the sliding velocity, and the normal load. In this paper, we assume that all the dissipated energy caused by the viscous resistance of lubricant is converted into heat, then the total entropy increase per surface area at the frictional interface is considered, affected by interfacial disjoining pressure and the one-dimensional heat flow. With the entropy increasing analysis of lubrication process, we find that when the entropy production in the steady state becomes minimum, the total energy dissipation due to friction also becomes minimum, which directly indicates the lowest friction coefficient point at the lubrication Stribeck curve. Moreover, when a lubrication system loses its stability slightly from the equilibrium state, self-organization may occur at the solid-lubricant interface, thus resulting in partially ordering interfacial structures, which may indicate the interfacial structures when tribosystem turns from hydrodynamic lubrication phase into thin-film lubrication phase. In the experimental aspect, the location of the lowest friction coefficient point at the Stribeck curve has a very good correspondence to the minimum entropy point predicted by our thermodynamic model, and the lubrication transition process from hydrodynamic phase to thin-film phase can be explained quite well by the theory of dissipative structures when the system loses its stability. Furthermore, a calculation model of the friction coefficient for thin-film lubrication is obtained when considering the dominant contribution of the solid-lubricant interfacial interaction through an equivalent force method. The calculation data correspond well to the experimental results. In summary, thermodynamic model could effectively characterize the lubrication process in mechanism by revealing the involved multi-scale effect, multi-physical effect and nonlinear coupling effect.

Keywords: Stribeck curve, thermodynamic model, disjoining pressure, self-organization

PACS: 81.40.Pq, 05.70.Np, 05.70.Ln

DOI: [10.7498/aps.64.168101](https://doi.org/10.7498/aps.64.168101)

* Project supported by the National Basic Research Program of China(Grant No. 2012CB934101) and the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51175282, 51375254).

[†] Corresponding author. E-mail: xjzhang@mail.tsinghua.edu.cn