ってってってってってってっ

ろうろうろうろうろ

DOI: 10. 3969/j. issn. 0254 - 0150. 2010. 04. 022

纳米润滑油添加剂抗磨减摩分子动力学模拟研究

刘芳熊锐唐智

(广东工业大学机电工程学院汽车工程系 广东广州 510006)

摘要:研究分子动力学模拟的基本原理,建立摩擦副的分子动力学模型。通过计算对磨材料原子与被磨面材料原 子之间作用力,建立运动方程,通过数值方法求解运动方程,模拟出不同时刻原子运动轨迹,根据运动轨迹和原子间作 用力分析摩擦磨损过程。对 Fe/Fe 和 Fe/Cu 2 种摩擦副的抗磨减摩性能进行模拟计算,分析磨损量与模拟时间和载荷曲 线的变化趋势。结果表明有中间纳米 Cu 润滑层的 Fe/Cu 摩擦副具有良好的摩擦性能。

关键词:纳米粒子;润滑油;分子动力学模拟;摩擦磨损

中图分类号: TH117 文献标识码: A 文章编号: 0254-0150 (2010) 4-094-3

Molecular Dynamics Simulating Study on Tribological Characteristics of Nano-material Additives in Lubricating Oil

Liu Fang Xiong Rui Tang Zhi

(Department of Automobile Engineering, Faculty of Electro-Mechanical Engineering,

Guangdong University of Technology, Guangzhou Guangdong 510006, China)

Abstract: The principle of molecular dynamics simulation was studied, molecular dynamics model of friction surfaces was established. The force between two friction surfaces was calculated, movement equation was established and solved by numerical value methods, and the atom movement track of different time was simulated. According to the atom movement track and force between atoms, the process of friction and wear was analyzed. The tribological characteristics of the Fe/Fe and Fe/Cu friction surfaces were simulated. The results of molecular dynamic simulation show that the tribological characteristics of Fe/Cu friction surface are better than those of Fe/Fe friction surface.

Keywords: nano particle; lubricating oil; molecular dynamics simulation; friction and wear

磨损是指摩擦副的对偶表面产生相对运动时工作 表面物质不断损失、表面质量与尺寸变化的一种复杂 物理化学现象。目前有关纳米材料摩擦磨损微观机制 的研究还主要是通过金相显微镜和扫描电子显微镜 (SEM)等检测分析手段推测磨损过程中发生的原子 微观变化,因而其分析结果尚缺乏有力的理论支撑。 分子动力学方法可通过原子运动的演变过程深刻地揭 示纳米结构的变形及内在机制,在纳米尺度下材料力 学行为数值模拟的研究中得到广泛应用^[1]。本文作者 应用分子动力学方法,构建了 Fe/Cu、Fe/Fe 摩擦副 摩擦模型,通过研究分析纳米材料在摩擦过程中的微 观运动机制以及耐磨机制,获得了其在不同载荷条件 下的磨损规律。

1 分子动力学的基本原理

分子动力学模拟过程中, 要确定系统中各粒子的

收稿日期: 2009-11-23

相空间轨迹,进而研究系统的平衡热力学、结构动力 学和非平衡性等性质,首先要建立粒子系统的几何模 型,通过描述原子间相互作用的势函数,根据给定的 边界和初始条件求出系统中每一时刻单个粒子或原子 的能量和所受的力,用牛顿动力学方程组求解原子的 位置和速度,获得系统在相空间的运动轨迹。对足够 大数量的粒子在足够长时间的结果进行统计平均,就 可以得到类似于宏观意义上的物理量和力学量。

对于粒子数为 n 的物理系统,其力学描述的哈密 顿形式^[2]可以写为:

$$\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i}$$
 (*i* = 1, 2, ..., *n*) (1)

$$p_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i} \qquad (i = 1, 2, \cdots, n) \tag{2}$$

$$H = \sum_{i} \frac{p_i^2}{2m_i} + U \tag{3}$$

式中: *H* 为哈密顿函数; *U* 为系统总势能; *q_i* 为第 *i* 个粒子的广义坐标; *p_i* 为第 *i* 个粒子的广义动量; *m_i* 为第 *i* 个粒子的质量。

作者简介:刘芳(1984—),男,硕士研究生,主要研究方向为 汽车节能和排放控制. E-mail: lami2004@126.com.

该系统力学描述的牛顿形式则为:

$$\ddot{r}_i = \frac{F_i(r_i)}{m_i}$$
 (*i* = 1, 2, ..., *n*) (4)

$$F_i = -\nabla_i U(r_i) \tag{5}$$

式中: F_i 为第 i 个粒子的合力; r_i 为第 i 个粒子的位置坐标; ∇_i 为算子。

以此建立线性微分方程组,给定初始位置和速度,由于方程是封闭的,可得到任意时刻系统中所有 原子的位置 $r_i(t)$ 和速度 $v_i(t)$ 。

$$U(r_i) = \sum_{i \neq j} u_{ij}(r_{ij})$$
(6)

则式(5)的力计算公式变为

$$\begin{aligned} r_{ij} &= r_j - r_i \end{aligned} \tag{7} \\ F &= \sum F(r) \end{aligned}$$

$$\frac{\partial \mu_{i}(r_{ij})}{\partial \mu_{i}(r_{ij})}$$

$$F_{ij} = -F_{ji} = \frac{\partial F_{ij} + \partial F_{ij}}{\partial r_{ij}}$$
(9)

式中: F_{ij} 为粒子j对粒子i的作用力; r_{ij} 为粒子j和粒子i之间的距离。

假设各个粒子质量相等,式(4)的牛顿运动方 程形式变为

$$\frac{d^2 r_i(t)}{dt^2} = \frac{1}{m} \sum_{j} F_i(r_{ij})$$
(10)

式中: m 为粒子的质量。

牛顿运动方程组求解通过数值方法实现,对式 (10)的二阶微分算符使用离散化格式,即

$$r^{(2)}(t) = h^{-2}[r(t+h) - 2r(t) + r(t-h)] + o(h^2)$$
 (11)
得到显式中心差分方法

$$\frac{1}{h^2} \left[r_i(t+h) - 2r_i(t) + r_i(t-h) \right] = \frac{1}{m} F_i(t) \quad (12)$$

由式(12),根据粒子在前两步即 t 和 t - h 时刻 的位置及 t 时刻的作用力,可得出粒子在 t + h 时刻的 位置,对 t + h 时刻的粒子位置求解,得

$$r_{i}(t+h) = 2r_{i}(t) - r_{i}(t-h) + F_{i}(t)h^{2}/m \quad (13)$$

$$\Leftrightarrow t_{n} = nh, \ r_{i}^{n} = r_{i}(t_{n}), \ F_{i}^{n} = F_{i}(t_{n})$$

$$r_i^{n+1} = 2r_i^n - r_i^{n-1} + F_i^n h^2 / m$$
(14)

从位置 r_s和 r_a出发,随后的所有位置都可由式 (14) 决定。按照近似格式,可计算速度

$$\frac{\mathrm{d}r(t)}{\mathrm{d}t} = \frac{1}{2h} [r(t+h) - r(t-h)] + o(h^2)$$
(15)

$$v_i^n = (r_i^{n+1} - r_i^{n-1})/2h \tag{16}$$

式(14)和式(16)式连同初始位置就构成了 分子动力学模拟算法。

2 计算模型与方法

2.1 模型建立

两个固体表面相互接触实际上仅仅是粗糙表面的 微小凸起部分接触。为了减少这种摩擦和磨损,需要 在接触面间加入润滑剂,使其形成一层极薄的润滑油 膜将两表面隔开。纳米材料具有比表面积大、高扩散 性、易烧结性、熔点低和硬度大等特点,一些研究结 果表明⁽³⁻⁶⁾,纳米粒子可在磨斑表面上形成新的易剪 切沉积薄膜,不仅阻止了摩擦表面之间的直接接触, 而且有很高的承载能力,使得由剪切应力引起的弹性 变形和塑性变形局限于润滑薄膜区域,具可有效地抑 制摩擦表面微凸体的黏着磨损和接触疲劳,降低摩擦 因数。

建立的 Fe/Cu 摩擦模型分为3 部分,最上层为纯 铁层,在其上施加[001]方向的载荷和[010]方向 的作用力,中间层为纳米铜润滑层,即润滑薄膜,下 层为铁基体层。而 Fe/Fe 摩擦副模型上下2 部分均为 铁基体组成,没有中间层(第三体)存在。

2.2 分子间作用力计算

Fe/Cu 摩擦副模型中,基体与基体采用 Morse 势^[7],基体与纳米 Cu 润滑层之间的作用力选用 Lennard-Jones 势。Fe/Fe 摩擦副模型中原子间的作用力 均采用 Morse 势。

Morse 势常用来描述金属,其形式为:

$$U(r_{ii}) = A \lfloor e^{-2\alpha(r_{i}-r_{0})} - 2e^{-\alpha(r_{i}-r_{0})} \rceil \qquad (17)$$

式中: A 为结合能; α 为调节作用范围的参数; r_0 为 平衡间距; r_i 为原子 i、 j 间的距离。

Lennard-Jones 势函数的形式为:

$$U(r_{ij}) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{r_0}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{r_0}{r_{ij}} \right)^6 \right], r_{ij} \le r_c$$
(18)

式中: ε 和 r_0 分别为能量参数和长度参数; r_0 为截断 半径; r_{ij} 为原子 i、j间的距离。

势函数确定后,如果仅考虑摩擦磨损过程中被磨 材料原子与对磨材料原子之间相互作用力,则可通过 式(9)求出原子间作用力。而作用在第*i*个原子上 的总原子力等于其周围所有其他原子对该原子作用力 的合力,即按式(8)求出。

对于微观切削, 第 *i* 个被磨材料原子所受的总原 子力 *F*_{wi}为

$$F_{wi} = \sum_{j \neq i}^{N_{i}} F_{wij} + \sum_{j \neq i}^{N_{v}} F_{wwij} =$$

$$\sum_{j \neq i}^{N_{i}} \left(-\frac{\partial u(r_{wij})}{\partial r_{wij}} \right) + \sum_{j \neq i}^{N_{v}} \left(-\frac{\partial u(r_{wwij})}{\partial r_{wwij}} \right)$$
(19)

式中: N_i 为对磨材料原子数; N_w 为被磨材料原子数; F_{wij} 为第i个被磨材料原子与第j个对磨材料原子间的 作用力; F_{wwij} 为第i个被磨材料原子与第j个被磨材 料原子间的作用力; r_{wij} 为第i个被磨材料原子与第j个对磨材料原子间的距离; r_{wwij} 为第i个被磨材料原 子与第j个被磨材料原子间的距离。

同理, 第*i*个对磨材料原子所受的总原子力 F_{ii} 为 $F_{ii} = \sum_{j \neq i}^{N} F_{twij} + \sum_{j \neq i}^{N} F_{nij} = \sum_{j \neq i}^{N} \left(-\frac{\partial u(r_{twij})}{\partial r_{twij}} \right) + \sum_{j \neq i}^{N} \left(-\frac{\partial u(r_{tij})}{\partial r_{tuij}} \right)$ (20)

式中: F_{wij} 为第 i 个对磨材料原子与第 j 个被磨材料原 子间的作用力; F_{uij} 为第 i 个对磨材料原子与第 j 个对 磨材料原子间的作用力; r_{wij} 为第 i 个对磨材料原子与 第 j 个被磨材料原子间的距离; r_{uij} 为第 i 个对磨材料 原子与第 j 个对磨材料原子间的距离。

被磨材料原子运动方程的表达式为

$$m_{\rm wi} \frac{d^2 r_{\rm wi}(t)}{dt^2} = F_{\rm wi}(r_{\rm wwij}; r_{\rm wij}) \qquad (i = 1, 2, \cdots, N_{\rm w})$$
(21)

式中: m_{wi}为被磨材料原子质量; r_{wi}为被磨材料原子 位置。

磨粒原子运动方程的表达式为:

$$m_{u} \frac{d^{2} r_{u}(t)}{dt^{2}} = F_{u}(r_{twij}, r_{tuij}) \qquad (i = 1, 2, \cdots, N_{w}) \quad (22)$$

式中: m_u 为对磨材料原子质量; r_u 为对磨材料原子位置。

2.3 求解运动方程数值算法

具体步骤为:

(1) 确定被磨材料原子和磨粒原子初始位置 r_{wi}、 r_{ii}。

(2) 规定被磨材料原子和磨粒原子初始速度 v_{wi}、 v_{ui}。

(3) 计算第 n 时间步的力 F_i^n 。

(4) 计算第 n+1 时间步上的被磨材料原子和磨 粒原子的位置 r^{*+1}_u, r^{*+1}_u。

(5) 计算第 n+1 时间步上的力 F_{ui}^{n+1} 、 F_{ui}^{n+1} 。

(6) 计算第 *n* +1 时间步上的被磨材料原子和磨 粒原子的速度 *v*ⁿ⁺¹, *v*ⁿ⁺¹。

3 计算结果和分析





 Fig 1
 Variation of wear of two different surfaces with time

 图1
 为磨损量随模拟时间变化曲线图。可见,

Fe/Fe 摩擦副的磨损量远高于 Fe/Cu 摩擦副的磨损 量,并且从 8.0 ps 开始,纯铁摩擦副的接触表面发 生损坏使磨损量升高,而 Fe/Cu 摩擦副的磨损量基 本保持不变,说明其接触表面完好,依然处在稳定磨 损阶段,证明中间层纳米 Cu 薄膜的存在起到了很好 的减磨作用。

图 2 为不同载荷下,通过模拟得到的 Fe/Fe 摩擦 副与 Fe/Cu 摩擦副磨损量曲线图。可见,Fe/Fe 摩擦 副的磨损量远大于 Fe/Cu 摩擦副的磨损量,并且两 者的曲线斜率相差较大,Fe/Cu 摩擦副的磨损量曲线 斜率随着载荷的增大先减小后略有增加,最后再减 小。而纯铁摩擦副的磨损量与载荷近似呈线性增大, 说明 2 种摩擦副的磨损量与载荷表现出不同的关系, 这一现象主要是受对磨材料的物理性能影响。



Fig 2 Variation of wear of two different surfaces with load

Fe/Cu 摩擦副存在中间纳米 Cu 薄膜层,在与对 磨材料 Fe 相互摩擦的过程中,由于其硬度比对磨材 料 Fe 低,首先发生塑性变形,从而减少了对磨材料 Fe 的磨损量,当中间纳米 Cu 薄膜层致密度达到一定 时,才会增加对磨材料 Fe 的磨损量;而 Fe/Fe 摩擦 副由于材料相同,磨损量的斜率并不会出现明显变 化。这就解释了 Fe/Cu 摩擦副磨损量曲线斜率先减 小后增大的现象,但随后磨损量相对稳定,主要是由 于表面形成保护膜的原因,说明其磨损量受载荷的影 响较小,具有更好的摩擦稳定性。

4 结论

根据分子动力学模拟的基本原理,建立了2种摩擦副分子动力学模型。通过计算对磨材料原子与被磨面材料原子之间作用力,建立运动方程。然后通过数值方法求解运动方程,最后模拟出不同时刻原子运动轨迹,根据运动轨迹和原子间作用力分析摩擦磨损过程。采用分子动力学理论,对Fe/Fe和Fe/Cu2种摩擦副的抗磨减摩性能进行了计算模拟,对计算得到的磨损量与模拟时间和载荷曲线的变化趋势进行了分析,表明存在有中间纳米 Cu 润滑层的 Fe/Cu 摩擦副表现出很好的摩擦学性能。 (下转第 61 页)

离子进行交换或者同玻璃结构网络进行反应^[5]。玻璃 表面腐蚀过程可以理解为表面的硅酸盐与水或空气中 的水分发生水解反应,形成苛性碱和硅酸凝胶。前者 可溶于水中,而后者则留在玻璃表面上形成一层薄 膜。光学玻璃在抛光后或者在运转过程中,其表面会 出现不规则的薄膜点状或线状的斑痕,这种现象都是 受环境作用引起的破坏所致,即玻璃受水、酸、碱或 其他介质侵蚀之结果,称为玻璃的腐蚀。水、酸、碱 对玻璃的作用是十分复杂的,各种酸、碱、盐的水溶 液对玻璃发生破坏作用时,都是水先与玻璃表面起反 应。然后其他酸、碱、盐的存在加速了玻璃的溶解和 腐蚀。船用太阳能电池板所处的海洋环境极为苛刻, 恰好能提供大量的水分、盐分及其他一些杂质^[6-7], 受这些因素的影响,太阳能电池板玻璃盖片会发生污 染、着色、腐蚀和磨损等,从而导致玻璃盖片的光学 性能衰减、退化。作者仅展示了28天实验的研究结 果,后续的长时间实验正在进行之中,作者将及时报 告新的研究进展。

3 结论

(1)太阳能电池板玻璃盖片在人造海水条件下 随着实验时间的延长,光谱透过率呈下降趋势。

(2)太阳能电池板玻璃盖片的光谱透过率在 100~400 nm 波段时受影响比较大,尤其是随着海水 盐度的增加;在 20% 盐水条件下,玻璃盖片的光谱 透过率及表面腐蚀出现了较大的波动,并随着盖片被

(上接第96页)

参考文献

- Wu C D, Lin J F, Fang T H. Molecular dynamic simulation and characterization of self-assembled monolayer under sliding friction[J]. Computational Materials Science, 2007, 39:808 - 816.
- [2] Heermann D W. 理论物理学中的计算机模拟方法[M]. 北京:北京大学出版社,2006.
- 【3】王平,郑少华,苏登成,等. 几种无机纳米粒子在润滑油中抗磨性对比研究[J]. 润滑与密封,2006,31(9):157-159.
 Wang Ping, Zheng Shaohua, Su Dengcheng, et al. Comparison research of antiwear property for several inorganic nano-particles in lubricating oil [J]. Lubrication Engineering, 2006, 31 (9):157-159.
- 【4】张家玺,刘琨,胡献国. 纳米金刚石颗粒对发动机润滑油摩 擦学特性的影响[J]. 摩擦学学报,2002,22(1):44-47. Zhang Jiaxi, Liu Kun, Hu Xianguo. Effect of ultra-dispersed diamond nanoparticles as additive on the tribological properties of 15W/30 engine oil[J]. Tribology,2002,22(1):44-47.

污染、腐蚀的程度而加剧。

参考文献

- 【1】童忠良,张淑谦,杨京京.新能源材料与应用[M].北京:国 防工业出版社,2008.
- 【2】张红梅,尹云华.太阳能电池的研究现状与发展趋势[J].水电能源科学,2008(6):193-197.
 Zhang Hongmei,Yin Yunhua. Status Quo of Research on Solar Cells and Its Development Trends[J]. Water Resources and Power, 2008(6):193-197.
- 【3】黄锋,陈瑞润,郭景杰,等.太阳能电池用硅材料的研究现状 与发展趋势[J].特种铸造及有色合金,2008,28(12):925~ 930.

Huang Feng, Chen Ruirun, Guo Jingjie, et al. Research and Development Status of Silicon Materials for Solar Cell[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2008, 28(12):925-930.

- 【4】刘慎中,王青民,王连发,等.光学玻璃的腐蚀与防护[J].长春理工大学学报,1983(4):80-90.
 Liu Shenzhong, Wang Qingmin, Wang Lianfa, et al. The Corrosion and Protection of Optical Glass[J]. Journal of Changchun Institute of Optics and Fine Mechanics, 1983(4):80-90.
- 【5】孙承月.太阳能电池板玻璃盖片的空间带电粒子环境损伤效应研究[D].哈尔滨:哈尔滨工业大学,2007.
- 【6】侯宝荣.海洋腐蚀与防护[M].北京:科学出版社,1997.
- 【7】孙虎元,王在峰,黄彦良.海洋腐蚀监测的发展现状及趋势
 [J].海湖盐与化工,2005,34(2):33-37.
 SUN Huyuan, WANG Zaifeng, HUANG Yanliang. Progress and Trend of Marine Corrosion Monitoring [J]. Sea-lake Salt and Chemical Industry,2005,34(2):33-37.
- 【5】 董凌,陈国需,方建华,等. Si-Sn 型复合纳米粒子添加剂的 摩擦磨损和自修复性能[J].石油炼制与化工,2008,39 (11):39-44.

Dong Ling, Chen Guoxu, Fang Jianhua, et al. Tribological and self repairing performances of composite nanoparticle additive containing silicon and tin[J]. Petroleum Processing and Petrochemicals, 2008, 39(11): 39-44.

- [6] 郭延宝,徐滨士,许一. 原位检验润滑油添加剂自修复性能的方法探讨[J]. 润滑与密封,2005,30(3):68-69.
 Guo Yanbao, Xu Binshi, Xu Yi. The method to examinate insitu the self-repairing performance of lubrication oil additive [J]. Lubrication Engineering,2005,30(3):68-69.
- 【7】赵艳红,李英骏,杨志安,等.带孔洞的金属拉伸的分子动力 学[J]. 计算物理,2006,23(3):343-349.
 Zhao Yanhong,Li Yingjun, Yang Zhian, et al. Molecular dynamics simulation of Cu with a hole under minus static pressures
 [J]. Chinese Journal of Computational Physics, 2006, 23(3): 343-349.