DOI: 10.3901/JME.2020.01.110

分子动力学模拟环烷烃含碳量对边界润滑的影响*

潘 伶 鲁石平 陈有宏 余 辉
(福州大学机械工程及自动化学院 福州 350108)

摘要: 研究了四种不同含碳量的环烷烃润滑膜在不同负载下的边界润滑行为。建立具有正弦曲面凸峰的粗糙面边界润滑系统模型,采用分子动力学模拟了四种润滑膜分别在 25~500 MPa 的四种负载下沿膜厚方向的密度分布。在系统的上、下固体壁面施加方向相反的剪切速度,计算出壁面原子的应力、固液界面摩擦力、正压力和摩擦因数。试验测量了环己烷油膜的摩擦因数。结果表明,分子含碳量不同的四种环烷烃润滑剂均出现分层现象,随着润滑剂分子含碳量的增加,密度分布曲线中间区域的波谷值越高,层间的原子数越多,分层越不明显;润滑剂分子含碳量越大,承载能力越高;环己烷和环十二烷润滑膜在 50 MPa 时相继破裂,环二十四烷润滑膜在 100 MPa 时破裂,环四十八烷润滑油膜承载能力超过 500 MPa;模拟计算边界润滑状态下环己烷油膜的摩擦因数,符合试验测量值。

关键词: 边界润滑; 粗糙面接触; 分子动力学; 环烷烃; 剪切流动

中图分类号: TH117

Molecular Dynamics Simulation on Boundary Lubrication: The Effect of Cycloalkane Carbon Content

PAN Ling LU Shiping CHEN Youhong YU Hui

(School of Mechanical Engineering and Automation, Fuzhou University, Fuzhou 350108)

Abstract: Molecular dynamics (MD) simulation is adopted to investigate the boundary lubrication behaviors of cycloalkane lubricants on nanoscale. The effects of lubricant molecular carbon content and loads on boundary lubrication are studied. The boundary lubrication model with single asperity for friction analysis is set up. The distributions of density are illustrated in the direction of the film thickness when the pressure changes from 25 to 500 MPa. The converse shear velocity is enforced on each wall. The friction, the normal pressure and the stress of the system are calculated. The results show that all the four cycloalkane lubricants are stratified. With the increase of carbon content in lubricant molecule, the trough value in the middle of density distribution curve get higher, the number of the atoms between layers get larger, and the stratification become less obvious. The bearing capacity of the lubricating film increases with the carbon content of the lubricant molecules. The cyclohexane and cyclododecane lubricating films are successively broken at 50 MPa, the cyclotetradecane lubricating film is broken at 100 MPa, while the bearing capacity of the cyclotetradecane exceeds 500 MPa. The friction coefficient of cyclohexane oil film under boundary lubrication is simulated, which is in accordance with the experimental measurement.

Key words: boundary lubrication; rough interface contact; molecular dynamics; cycloalkane; shear flow

0 前言

近二十年,薄膜润滑机理的研究一直是摩擦学研究的热点^[1]。润滑薄膜进入纳米量级时,出现层状结构^[2-4]、黏滑运动^[5]和边界滑移^[6-8]等特殊的物理现象。此时,传统的流体动力学规律不再适用,而相关的理论和实物试验还不完善。分子动力学

(Molecular dynamics, MD)的方法,可以通过原子运动的演变过程来揭示纳米结构的变形及内在机制,已经成为研究纳米尺度下材料力学行为的一种有效手段。

真实的摩擦情况不可避免地涉及表面粗糙度之间的接触。GAO 等^[9]建立的单峰摩擦 MD 模型和 MO 等^[10]建立的多峰摩擦 MD 模型,模拟结果均表明摩擦力与接触面积成正比。XU 等^[11]对金刚石在 γ -Ti-Al 基体中的纳米压痕和摩擦磨损行为进行 MD 模拟,发现摩擦力和磨损率与载荷之间呈线性关系。

* 国家自然科学基金(51875105, 51875106)和福建省自然科学基金(2016J01226)资助项目。20190323 收到初稿, 20190618 收到修改稿

SPIJKER 等^[12]用 MD 模拟的方法研究了温度与干摩擦之间的关系,发现温度对摩擦力的影响与两接触表面晶格的相对转角有关。LI 等^[13]采用 MD 方法,得出相对速度的增加会增大摩擦力的结论。HU 等^[14]用 MD 模拟的方法在摩擦界面间加入了 Cu 纳米颗粒,研究结果表明随着相对速度的增加,摩擦力会降低。此外,BALAKRISHNA 等^[15]和 LI 等^[16]采用 MD 研究了晶体取向对摩擦的影响。这些研究都没有考虑润滑剂的存在。

同时,考虑润滑剂和表面粗糙度的研究也较少。EWEN 等^[17]用 MD 方法研究了纳米级铁表面硬脂酸吸附膜的结构和摩擦学特性,没有考虑粗糙峰之间的接触。ZHENG 等^[18-19]用 MD 模拟了不同润滑条件下的三维粗糙表面接触行为,发现润滑剂能够减小接触面积,从而保护表面形貌。并进一步研究了直链烷烃润滑剂的承载能力。

本文采用 MD 模拟的方法,考虑两表面粗糙度之间的相互作用,以环烷烃(环烷油是润滑油的基础油之一,具有优异的低温性能、高溶解力、优良的兼容性和无毒副作用等特点,广泛应用于变压器油、化学工艺油、橡胶填充油等许多领域,其主要成分是环烷烃。)为润滑剂,考察分子含碳量不同的润滑油膜,在不同负载条件下的密度分布,以及在剪切运动过程中固体壁面的力学响应和应力变化,探究环烷烃分子的含碳量对边界润滑的影响。

1 分子动力学模拟

1.1 模型的建立

本文的模拟过程通过大规模原子分子并行模拟器(Large-scale atomic/molecular massively parallel simulator, LAMMPS)^[20]编程实现。MD 模型采用 ZHENG 等^[19]构建的边界润滑模型(图 1)。上下两壁面为 BCC 晶体铁 Fe(100)晶面。鉴于 MD 的计算量,简化两固体粗糙表面为上、下各一个微凸体,微凸体是正弦曲面的一个波峰,周期为 92 Å,振幅为 15 Å。上、下壁面之间的纳米间隙中填充有润滑剂,根据润滑剂分子的含碳量选择了四种环烷烃,分别是:环己烷(C_6H_{12})、环十二烷($C_{12}H_{24}$)、环二十四烷($C_{24}H_{48}$)和环四十八烷($C_{48}H_{96}$),分子结构如图 2a。

边界润滑模型在 x 、 y 方向的尺寸分别约为 171 Å 和 85 Å。将 x 、 y 方向设置为周期性边界, z 方向设置为非周期性边界。在 z 方向施加 25~500 MPa(25 MPa、50 MPa、100 MPa、500 MPa)的压强。金属壁面设为 6 层:两个刚性层(上层 1 和下层 1)、两个控温层(上层 2 和下层 2)和两个自由变形层(上

图 1 边界润滑系统模型

图 2 环己烷和环十二烷分子

层 3 和下层 3)。模型中共有 54 520 个铁原子,其中刚性层有 9 360 个,控温层有 24 960 个,自由变形层有 20 200 个。由于粗糙峰的高度为 15 Å,当油膜中碳原子的总数过少时,在加压阶段油膜会破裂,导致无法形成完整的油膜,凸峰直接嵌入到另一表面中,使剪切运动时直接进入干摩擦或边界摩擦状态。当油膜中碳原子的总数过多时,两凸峰之间的垂直距离太大,降低两凸峰相互作用的效果,而这是本文研究的重点。通过调试,最终将油膜中碳原子的总数固定为 9 984 个。因此,环己烷、环十二烷、环二十四烷和环四十八烷的分子个数分别是:1 664 个、832 个、416 个和 208 个。

1.2 势函数

铁原子之间的相互作用采用 Finnis-Sinclair(FS) EAM 势函数^[21],它是在密度函数理论上基于准原子近似的一种半经验理论,相比于 L-J 势和 Morse

势,能够更好地表征金属原子之间的相互作用。

所有的润滑剂分子均采用联合原子模型,分子之间的相互作用使用联合原子力场(TraPPE-UA)^[22]。该模型将相邻原子分组以减少原子个数和自由度,从而减少计算量。在烷烃类分子中,每个碳原子和与它相连的氢原子被归为一组,这样每个 CH₃、CH₂ 或 CH₁ 基团都被看成是一个原子,且中心处在碳原子上。不考虑基团内部的变形,只考虑分子链的位置和结构的变化。所以对于环烷烃来说,组成分子的最小单元就是 CH₂ 基团(图 2b)。

不同分子上的原子和相同分子上间距在三个原子以上的原子之间的非键结作用采用 Lennard-Jones(L-J)势

$$E_{\text{nonb}} = 4\varepsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (1)$$

式中, E_{nonb} 为原子间的 L-J 势; ε_{ij} 为原子 i 和原子 j 相互作用时作用强度的能量特征值; σ_{ij} 为原子 i 和原子 j 之间的分子特征长度; r_{ij} 为原子间的距离。用 Lorentz-Berthelot 结合法则来计算 σ_{ij} 和 ε_{ij}

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{2}(\sigma_{ii} + \sigma_{jj}) \quad \varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_{ii}\varepsilon_{jj}} \quad (2)$$

CH₂、Fe 之间的 L-J 势参数及相关力场参数列于表 1~4,表中部分数据和式(3)~(5)中的参数取自文献[22-23]。烷烃分子内部相邻原子之间的作用包括共价键的拉伸、弯曲和扭转三种能量。各能量计算式如下

$$E_{\text{bond}} = \frac{K_b}{2} (r - r_0)^2 \quad (3)$$

$$E_{\text{bend}} = \frac{K_\theta}{2} (\theta - \theta_0)^2 \quad (4)$$

$$E_{\text{torsion}} = C_0 + C_1(1 + \cos \alpha) + c_2(1 - \cos(2\alpha)) + c_3(1 + \cos(3\alpha)) \quad (5)$$

表 1 L-J 12-6 势参数

原子(团)	$\sigma/\text{\AA}$	ε/eV	质量/(g/mol)
CH ₂	3.95	0.003 963 9	14.027 2
Fe	2.2	0.029 472	55.845

表 2 拉伸能参数

键	$K_b/(\text{eV}/\text{\AA}^2)$	$r_0/\text{\AA}$
C—C	39.027 946 4	1.54

表 3 弯曲能参数

键角	$K_\theta/(\text{eV}/\text{rad}^2)$	$\theta_0/(\text{^\circ})$
C—C—C	5.385 839 3	114

表 4 扭转能参数

异面角	C_0/eV	C_1/eV	C_2/eV	C_3/eV
C—C—C—C	0	0.030 594 1	-0.005 876 1	0.068 190 7

1.3 模拟过程

模拟中经典原子运动方程的数值积分采用 Velocity-Verlet 算法,时间步长为 2 fs。模拟过程分为三个阶段:弛豫 0.2 ns、加压 0.6 ns 和剪切 1.25 ns。在弛豫阶段,上层 1 和下层 1 被定义为刚性层,使得系统的高度固定,充分弛豫润滑剂分子和金属原子,达到充分弛豫的标志是体系总能量收敛于一个常数值。在 $t \geq 0.1$ ns 时,体系的总能量收敛于 $-2.9 \times 10^5 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$,为了在保证模拟准确性的同时提高计算效率,弛豫时间取为 0.2 ns。在加压阶段,固定下层 1,并在上层 1 施加 25~500 MPa 的压强;运用 Nose-Hoover 恒温方法控制上层 2 和下层 2 的温度,设置温度为 300 K,温度阻尼系数为 200 fs。图 3 是系统高度随时间变化的曲线,由图 3 可见,系统高度在加压 0.2 ns 后就趋于平稳,为了确保加压后体系达到平稳状态,继续加压 0.4 ns,因此加压过程的时间取为 0.6 ns。在剪切阶段,沿 x 向给上层 1 和下层 1 施加大小相等,方向相反的速度(5 m/s),此过程中能量被恒温层消散。为了保证两凸峰充分地相互作用,剪切运动的距离应大于一个模拟框的长度,因此这一阶段的模拟时间为 1.25 ns。

图 3 加载阶段,系统高度随时间的变化

2 结果及讨论

2.1 加压阶段

加压阶段,给上层 1 施加 z 向 25~500 MPa 的压力。图 3 中,开始加压阶段,系统具有瞬态响应的现象。系统高度值开始振荡,振荡幅值逐渐衰减。在 0.17 ns 以后,系统高度值变化很小,达到

稳定状态。

达到稳定状态后, 系统高度 Lz 的大小能够反映润滑油膜厚度的大小。从图 3 还可以看出: ① 对于环己烷润滑剂, 随着压力的增加, 系统高度减小, 润滑油膜厚度减小; ② 500 MPa 时, 在润滑层原子总数不变的条件下, 环烷烃分子的含碳量对润滑油膜厚度的影响较小。

环己烷的宏观密度可由经典的 Tait 方程计算

$$\rho(T, P) = \frac{\rho^0(T)}{\{1 + C(T) \ln[(B(T) + 0.1) / (B(T) + P)]\}} \quad (6)$$

$$\rho^0(T) = \rho_0^0 + \rho_1^0 T \quad (7)$$

$$C(T) = C_0 + C_1 T \quad (8)$$

$$B(T) = B_0 + B_1 T \quad (9)$$

式中, ρ 为密度; T 为温度; P 为压强; ρ_0^0 、 ρ_1^0 、 C_0 、 C_1 、 B_0 和 B_1 是与润滑剂种类有关的常数, 见表 5。表 5 中数据和式(6)~(9)来自文献[24]。计算得到环己烷润滑剂在 $P=25\sim 500$ MPa, $T=300$ K 时的宏观密度曲线(图 4)。

表 5 环己烷的 Tait 方程相关参数

参数	数值
密度 $\rho_0^0 / (\text{kg}/\text{m}^3)$	1 073.7
密度 $\rho_1^0 / (\text{kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{K}))$	-1.005 2
参数 $B_0 / (\text{MPa})$	60.819
参数 $B_1 / (1/(\text{MPa} \cdot \text{K}))$	$-6.662 9 \times 10^{-2}$
参数 C_0	$-7.156 3 \times 10^{-2}$
参数 $C_1 / (1/\text{K})$	$4.207 4 \times 10^{-4}$

图 4 $T=300$ K 时, 环己烷密度与压强的关系

为了便于计算, 在模拟体系 x 向 $60\sim 112$ Å 的平行光滑壁面间计算压强为 25 MPa、50 MPa、100 MPa 和 500 MPa, 温度为 300 K 时环己烷润滑剂的平均密度, 模拟结果见图 4。与 Tait 方程计算结果的平均相对误差为 2.85% (小于 5%), 验证了模拟结果的可靠性。

图 5a 是环己烷在不同压力下, 沿 z 向的密度分布曲线, 由图 5a 可见, 在压力为 25~500 MPa 的范围内, 每条密度分布曲线都有 5 个波峰, 4 个波

谷, 且波谷值接近 0, 可见润滑剂分为 5 层。图 6 是环己烷油膜在 $P=500$ MPa 时的密度分布云图, 在中间的平坦壁面区域内, 可以明显看到油膜分为 5 层。

(a) 环己烷润滑系统

(b) $P=50$ MPa

图 5 润滑油膜沿膜厚方向的密度分布

图 6 $P=500$ MPa 时, 环己烷油膜密度云图

随着压力的增加, 靠近固液界面的波峰值越高, 密度越大, 类固化现象越明显。从图 5b 中可以看到, 在压力为 50 MPa 时, 环己烷润滑油膜密度分布曲线有明显的 5 个波峰。而环四十八烷润滑油膜的密度分布曲线只在近壁面区域有明显的 2 个波峰。随着润滑剂分子含碳量的增加, 润滑油膜密度分布曲

线的相应波谷值越大,越接近与其相邻的波峰值,分层现象越不明显。

2.2 剪切运动分析

系统加压达到稳定状态后,润滑剂分子充满上下铁壁面之间,上下铁壁面被润滑膜隔开。此时保持系统的加压状态,并给系统的刚性层(上层1和下层1)在 x 向施加方向相反,大小都为5 m/s的剪切速度。

图7展示了润滑剂为环己烷和环二十四烷,压强为50 MPa时,不同时刻 t 的润滑系统状态。在图7b中可以发现上下壁面的两个凸峰有直接接触的过程,说明环己烷润滑膜在剪切过程中破裂,两金属表面直接接触。在图7c中可以明显观察到凸峰的塑性变形和粘着磨损现象,两个凸峰上的铁原子有相互转移,磨损严重。图7e和7f中,环二十四烷润滑膜在剪切运动过程中没有发生金属粗糙壁面直接接触,说明润滑油膜未破裂。

图7 环己烷和环二十四烷润滑系统的剪切过程

图8展示了系统压强为50 MPa时,不同含碳量的环烷烃润滑系统在剪切运动过程中的高度变化。系统的高度变化大致经历爬升和下降两个阶段。环四十八烷润滑系统在0.62~1.71 ns时段从77.7 Å逐渐爬升到92.9 Å,系统高度增加了15.2 Å,相对高度增量为19.56%。在1.71 ns之后,系统高度逐渐降低到稳定状态;环二十四烷润滑系统在0.62~1.68 ns之间从72.5 Å逐渐爬升到87.1 Å,系统高度增加了14.6 Å,相对高度增量为20.14%。在1.68 ns之后,系统高度逐渐降低到稳定状态。结合图7,还可以观察到环二十四烷润滑系统在爬升和下降阶段均出现了空隙;环十二烷润滑系统在0.62~1.64 ns之间从76.1 Å爬升到86 Å,系统高度增加了9.9 Å,相对高度增量为13%。其中在1.5 ns处系统高度有一个小幅降低,是由于正弦凸峰之间的润滑层

在系统爬升阶段被挤压变薄所致。在1.55 ns处,系统高度又迅速升高。在1.64 ns之后,系统高度出现阶段性的小幅度急剧下降,并伴随有小幅振动,产生原因是润滑膜破裂,正弦凸峰直接接触,发生塑性变形和黏着现象所致;环己烷润滑系统在0.62~1.62 ns之间从77.6 Å爬升到83.25 Å,系统高度增加了5.65 Å,相对高度增量为7.28%。在1.62 ns之后出现与环十二烷润滑系统下降阶段同样的现象。

图8 $P=50$ MPa时,剪切过程中,系统的高度变化

图9是压强为50 MPa时,环己烷和环二十四烷润滑系统在剪切运动过程中金属壁面的原子应力(Von Mises)^[25]云图。环己烷润滑系统的最大应力为20 GPa,出现在干摩擦区域。如此大的应力在研究纳米压痕、裂纹扩展和金属切削的相关文献中也有报道^[26-28]。

图9 环己烷和环二十四烷润滑系统在剪切过程中,壁面原子的应力云图

2.3 力学响应

摩擦力和正压力均由两部分组成,一个是润滑油膜对上层3的作用力,另一个是两凸峰接触时,下层3对上层3的作用力,都可以通过LAMMPS直接输出。其中作用于上层3 x 向的合力为摩擦力

F_L , z 向的合力为正压力 F_N 。

图 10a、10b 分别为 50 MPa 时, 不同含碳量环烷烃润滑系统的摩擦力和正压力随时间的变化关系。由图 10 可见当上下两凸峰 x 向相距较大时(即 1.62 ns 之前), 摩擦力和正压力都与润滑剂的含碳量无关, 约为常数(摩擦力为 2~7 eV/Å, 正压力约为 5.5 eV/Å)。当两凸峰接近时, 摩擦力和正压力都出现剧烈振荡, 其数值与润滑剂分子的含碳量有关。

图 10 剪切过程中, 不同含碳量润滑剂润滑系统
摩擦力与正压力随时间的变化

图 10a 中, 对于环己烷润滑系统, 在 1.66 ns 时, 摩擦力从 10.58 eV/Å 下降到 -3 eV/Å, 摩擦力出现负值的原因是接触界面间润滑膜破裂, 两凸峰相互接近的过程中, 下壁面凸峰上的原子对上壁面凸峰上的原子产生吸引力, 从而促进了上壁面沿着滑动方向运动(与设定的摩擦力正值方向相反), 在其他文献中也有这种现象的报道^[29]。之后, 摩擦力逐渐振荡增加, 在 2 ns 时, 摩擦力达到最大值 129.3 eV/Å, 之后开始振荡下降, 直至稳定状态。摩擦力振荡的原因是由于两凸峰直接接触的过程中, 接触表面附近的铁原子出现严重的晶格畸变。在 BCC 晶格破坏前, 晶格阻碍滑动进行, 引起摩擦力的增大。当晶格变形超过它的极限时, 晶格中的原子重新调整它们的位置以形成新的晶格。在此期间, 变形晶格中的应力被释放, 摩擦力减小。在不考虑润滑的单个凸峰接触的研究中也观察到这种现象^[30]。在 2.3 ns 时, 摩擦力稳定在 1.5 eV/Å; 环十二烷润滑系统的摩擦力变化趋势与环己烷润滑系统一致, 在 1.77 ns 时(比环己烷稍迟), 摩擦力开始振荡增加, 在 1.95 ns 时, 摩擦力达到最大值 134.3 eV/Å。在 2.3 ns 时,

摩擦力稳定在 3 eV/Å; 环二十四烷和环四十八烷润滑系统在整个剪切过程中, 摩擦力波动不大, 因为润滑剂分子始终填充在壁面之间, 避免了两凸峰的直接接触。在上壁面凸峰开始沿着下壁面凸峰爬升的过程中, 随着两个凸峰的移动, 下壁面凸峰的存在会阻碍上壁面凸峰的运动, 此过程中润滑膜没有破裂, 这种阻碍作用又会逐渐减小, 出现摩擦力逐渐减小, 甚至减小到 0 的情况。随着上壁面凸峰沿着接触面向下滑动, 下壁面凸峰的右表面对上壁面凸峰的左表面有力的作用, 接触力的水平分量推动上壁面凸峰沿着滑动方向运动, 导致了负摩擦力的产生。在 2.28 ns 之后, 两个凸峰完全分离, 摩擦力又缓慢回复到正值约为 3.5 eV/Å。

图 10b 中, 环二十四烷和环四十八烷润滑系统在剪切过程中的正压力始终稳定在 5.5 eV/Å 左右, 润滑油膜没有破裂; 环己烷润滑系统在 1.7 ns 以后正压力值开始剧烈震荡, 环十二烷润滑系统在 1.8 ns 以后正压力值开始剧烈震荡, 但平均值均保持在 5.5 eV/Å 左右, 因为环己烷润滑油膜比环十二烷润滑油膜更早破裂; 说明含碳量较大的环烷烃润滑油膜承载能力较高。

图 11a 和图 11b 分别是环二十四烷和环四十八烷润滑系统在 25~500 MPa 压强下, 摩擦力随时间的变化关系。环二十四烷润滑系统在压力值为 50 MPa 时, 摩擦力保持稳定, 润滑油膜没有破裂; 在压力值为 100 MPa 时, 出现了摩擦力急剧增大的过程, 润滑油膜破裂; 环四十八烷在 25~500 MPa 下, 摩擦力均保持稳定, 润滑油膜都没破裂。说明较大含碳量的环烷烃润滑剂承载能力较好, 能够更有效地保护表面形貌, 减少磨损。符合 SIVEBAEK 等^[31]得出的随着烷烃长度的增加, 磨痕直径逐渐减小的试验结果。

图 11 不同负载条件下摩擦力随时间的变化

3 摩擦因数及试验

在纳米尺度内, 润滑剂分子之间、润滑剂分子与壁面原子之间的粘附力对润滑系统的力学响应有显著影响, 因此计算摩擦因数 μ 时, 宏观摩擦学中的计算方法($F_L = \mu \cdot F_N$)不再适用。DERJAGUIN^[32]在宏观摩擦力计算公式中引入了一个恒定的内载荷 L_0 , 以考虑粘附力的影响

$$F_L = \mu(L_0 + F_N) = F_0 + \mu \cdot F_N \quad (10)$$

式中, F_0 是摩擦力偏量(Derjaguin offset), 在系统稳定的状态下是一个常数。

图 12 是环己烷润滑系统在边界润滑状态下 MD 模拟出的摩擦力与正压力的对应关系, 并用式(10)进行拟合, 拟合直线与 y 轴的截距就是摩擦力偏量, 其斜率就是摩擦因数。因此环己烷边界润滑系统的摩擦力偏量为 $1.268 \text{ eV} \cdot \text{\AA}^{-1}$, 摩擦因数为 0.21。

图 12 摩擦力与正压力的关系

表面力仪器(SFA)、原子力显微镜(AFM)和纳米压痕仪等都可以测量摩擦因数, 但其配对的摩擦副材料通常受限于云母、硅或金刚石等, 与工程实际不完全一致。为了验证模拟结果的可靠性, 采用济南益华摩擦学测试技术有限公司生产的 MMS-2A 微机控制摩擦试验机测量两固体铁在环己烷边界润滑状态下的摩擦因数。

采用环块式摩擦磨损试验, 如图 13 所示。下试样为灰铸铁环(外圆直径 40 mm, 表面粗糙度为 $Ra 0.08 \sim 0.04$), 被夹紧固定在主动轴上随轴旋转, 转速为 300 r/min; 上试样为纯铁块(尺寸为 $30 \text{ mm} \times 7 \text{ mm} \times 6 \text{ mm}$, 表面粗糙度为 $Ra 0.08 \sim 0.04$), 被固定在螺旋夹紧装置中; 上、下试样均购自盛世达金属材料有限公司。在 200~800 N 的载荷作用下, 上试样与下试样相对滑动, 在摩擦副间持续滴入环己烷润滑油(购自西陇科学股份有限公司, 纯度 $\geq 99.7\%$), 滴速为 75 滴/min。记录摩擦因数-时间曲

线和载荷-时间曲线, 随着载荷的增加摩擦因数减小并趋于稳定。

图 13 环块式摩擦磨损试验

MD 模拟、试验和相关文献得到的边界润滑状态摩擦因数列于表 6, 可见摩擦因数的模拟值与试验值吻合, 符合边界润滑状态典型的摩擦因数范围 ($0.1 \sim 0.4$)^[33]。

表 6 不同出处的摩擦因数数值

出处	摩擦因数	润滑状态	润滑剂	固体壁面	试验方法和设备
MD 模拟	0.21	边界润滑	环己烷	纯铁-纯铁	LAMMPS
MD 模拟	0.248	边界润滑	环十二烷	纯铁-纯铁	LAMMPS
MD 模拟	0.305	边界润滑	环二十四烷	纯铁-纯铁	LAMMPS
MD 模拟	0.133	边界润滑	环四十八烷	纯铁-纯铁	LAMMPS
试验	0.15~0.22	边界润滑	环己烷	纯铁-灰铸铁	MMS-2A
文献[34]	0.21	边界润滑	PAO	云母-云母	SFA
文献[35]	0.21	边界润滑	正十六烷	硅-硅	AFM
文献[36]	0.2	边界润滑	正十六烷	钢-钢	MTM

4 结论

(1) MD 模拟可以从原子尺度实时观察润滑系统在负载条件下进行剪切时的油膜润滑过程、油膜破裂过程和凸峰破坏过程。

(2) 当压强为 25~500 MPa, 原子总数相同时, 分子含碳量不同的四种环烷烃润滑剂均出现分层现象, 随着含碳量的增加, 油膜中间区域的分层越来越不明显。

(3) 在润滑油膜原子总数相同的条件下, 压强为 50 MPa 时, 环己烷润滑油膜较环十二烷润滑油膜先破裂; 压强为 100 MPa 时, 环二十四烷润滑油膜破裂; 压强为 500 MPa 时, 环四十八烷润滑油膜仍未破裂。环烷烃润滑油膜的分子含碳量越大, 承载能力越高。

(4) MD 模拟得到环己烷润滑系统在边界润滑状态的摩擦力偏量为 $1.268 \text{ eV} \cdot \text{\AA}^{-1}$, 摩擦因数为 0.21。符合试验测量结果。

参 考 文 献

- [1] 温诗铸. 纳米摩擦学研究进展[J]. 机械工程学报, 2007, 43(10): 1-8.
WEN Shizhu. Progress in nanotribology[J]. Journal of Mechanical Engineering, 2007, 43(10): 1-8.
- [2] 董培林, 吕强, 王文杰, 等. 纳米尺度下烷烃润滑薄膜分层现象和速度滑移机制的分子模拟研究[J]. 摩擦学学报, 2015, 35(6): 665-671.
DONG Peilin, LÜ Qiang, WANG Wenjie, et al. Molecular simulation studies on delamination phenomenon and velocity slippage mechanism of alkanes lubricating film at nanoscale[J]. Tribology, 2015, 35(6): 665-671.
- [3] PAN Ling, GAO Chenghui. Confined fluid density of a pentaerythritol tetraheptanoate lubricant investigated using molecular dynamics simulation[J]. Fluid Phase Equilibria, 2015, 385: 212-218.
- [4] 潘伶, 高诚辉. 纳米间隙润滑剂季戊四醇四酯的压缩性能分子动力学模拟[J]. 机械工程学报, 2015, 51(5): 76-82.
PAN Ling, GAO Chenghui. Molecular dynamics simulation on the compressibility of pentaerythritol tetra in nanogap[J]. Journal of Mechanical Engineering, 2015, 51(5): 76-82.
- [5] BUSTOS V A, FURLONG O J. Stick-slip friction: A Monte Carlo study[J]. Tribology International, 2016, 102: 355-360.
- [6] GUO L, WONG P L, GUO F. Effects of viscosity and sliding speed on boundary slippage in thin film hydrodynamic lubrication[J]. Tribology International, 2017, 107: 85-93.
- [7] 高诚辉, 杜华, 王巍琦, 等. 液体润滑剂的黏度对边界滑移影响的试验研究[J]. 中国机械工程, 2015, 26(12): 1635-1638.
GAO Chenghui, DU Hua, WANG Weiqi, et al. Experimental research on boundary slip affected by liquid viscosity[J]. China Mechanical Engineering, 2015, 26(12): 1635-1638.
- [8] 白敏丽, 刘美, 王宇, 等. 薄膜润滑的结构和摩擦特性的分子动力学模拟[J]. 润滑与密封, 2017, 42(4): 12-16.
BAI Minli, LIU Mei, WANG Yu, et al. Molecular dynamics simulation of the structure and friction properties of thin film lubrication[J]. Lubrication Engineering, 2017, 42(4): 12-16.
- [9] GAO G, CANNARA R J, CARPICK R W, et al. Atomic-scale friction on diamond: A comparison of different sliding directions on (001) and (111) surfaces using MD and AFM[J]. Langmuir, 2007, 23(10): 5394-5405.
- [10] MO Y, TURNER K T, SZLUFARSKA I. Friction laws at the nanoscale[J]. Nature, 2009, 457(7233): 1116-9.
- [11] XU S, WAN Q, SHA Z, et al. Molecular dynamics simulations of nano-indentation and wear of the γ Ti-Al alloy[J]. Computational Materials Science, 2015, 110: 247-253.
- [12] SPIJKER P, ANCIAUX G, JEAN-FRANÇOIS M. Relations between roughness, temperature and dry sliding friction at the atomic scale[J]. Tribology International, 2013, 59: 222-229.
- [13] LI J, FANG Q, ZHANG L, et al. Subsurface damage mechanism of high speed grinding process in single crystal silicon revealed by atomistic simulations[J]. Applied Surface Science, 2015, 324: 464-474.
- [14] HU C, BAI M, LV J, et al. Molecular dynamics investigation of the effect of copper nanoparticle on the solid contact between friction surfaces[J]. Applied Surface Science, 2014, 321: 302-309.
- [15] BALAKRISHNA S G, WIJN A S D, BENNEWITZ R. Preferential sliding directions on graphite[J]. Phys. Rev. B, 2014, 89(24): 245440.
- [16] LI Q, DONG Y, MARTINI A, et al. Atomic friction modulation on the reconstructed Au(111) surface[J]. Tribology Letters, 2011, 43(3): 369-378.
- [17] EWEN J P, RESTREPO S E, MORGAN N, et al. Nonequilibrium molecular dynamics simulations of stearic acid adsorbed on iron surfaces with nanoscale roughness[J]. Tribology International, 2016, 107: 264-273.
- [18] ZHENG X, ZHU H, TIEU K, et al. A molecular dynamics simulation of 3D rough lubricated contact[J]. Tribology International, 2013, 67(4): 217-221.
- [19] ZHENG X, ZHU H, KOSASIH B, et al. A molecular dynamics simulation of boundary lubrication: The effect of n-alkanes chain length and normal load[J]. Wear, 2013, 301(1-2): 62-69.
- [20] PLIMPTON S. Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics[J]. Journal of Computational Physics, 1995, 117(1): 1-19.
- [21] MENDELEV M I, HAN S, SROLOVITZ D J, et al. Development of new interatomic potentials appropriate for crystalline and liquid iron[J]. Philosophical Magazine, 2003, 83(35): 3977-3994.
- [22] MARTIN M G, SIEPMANN J I. Transferable potentials for phase equilibria. 1. United-atom description of n-alkanes[J]. Journal of Physical Chemistry B, 1998, 102: 2569-2577.
- [23] BERRO H, FILLOT N, VERGNE P. Molecular dynamics simulation of surface energy and ZDDP effects on friction

- in nano-scale lubricated contacts[J]. Tribology International, 2010, 43(10): 1811-1822.
- [24] AMORIM J A, CHIAVONE-FILHO O, MÁRCIO L L P, et al. Modeling high-pressure densities at wide temperature range with volume scaling: Cyclohexane + n-hexadecane mixtures[J]. Fluid Phase Equilibria, 2007, 259(1): 89-98.
- [25] EGAMI T. Atomic level stresses[J]. Progress in Materials Science, 2011, 56(6): 637-653.
- [26] 汪久根. 硅晶体纳米压痕试验与应力场分析[J]. 摩擦学学报, 2001, 21(6): 488-490.
- WANG Jiugen. Nanoindentation test and stress field analysis of silicon crystals[J]. Tribology, 2001, 21(6): 488-490.
- [27] XU S, DENG X. Nanoscale void nucleation and growth and crack tip stress evolution ahead of a growing crack in a single crystal[J]. Nanotechnology, 2008, 19(11): 115705.
- [28] 赵岩, 梁迎春, 白清顺, 等. 微细加工中的微型铣床、微刀具磨损及切削力的试验研究[J]. 光学精密工程, 2007, 15(6): 894-902.
- ZHAO Yan, LIANG Yingchun, BAI Qingshun, et al. Micro-milling machine tool, micro-tool wear and cutting forces in micro-machining[J]. Optics and Precision Engineering, 2007, 15(6): 894-902.
- [29] 潘帅航, 尹念, 张执南. 微动界面连续干摩擦行为的分子动力学模拟[J]. 机械工程学报, 2018, 54(3): 82-87.
- PAN Shuaihang, YIN Nian, ZHANG Zhinan. Molecular dynamics simulation for continuous dry friction on fretting interfaces[J]. Journal of Mechanical Engineering, 2018, 54(3): 82-87.
- [30] SONG J, SROLOVITZ D J. Atomistic simulation of multicycle asperity contact[J]. Acta Materialia, 2007, 55(14): 4759-4768.
- [31] SIVEBAEK I M, SAMOILOV V N, PERSSON B N J. Squeezing molecular thin alkane lubrication films between curved solid surfaces with long-range elasticity: Layering transitions and wear[J]. The Journal of Chemical Physics, 2003, 119(4): 2314.
- [32] STEFAN J E, ANDRAS V, GERHARD B. On the Derjaguin offset in boundary-lubricated nanotribological systems[J]. Langmuir, 2013, 29(45): 13760-13772.
- [33] 温诗铸, 黄平. 摩擦学原理[M]. 5 版. 北京: 清华大学出版社, 2018.
- WEN Shizhu, HUANG Ping. Principles of Tribology[M]. 5th ed. Beijing: Tsinghua University Press, 2018.
- [34] YAMADA S, INOMATA K A, KOBAYASHI E, et al. Effect of a fatty acid additive on the kinetic friction and stiction of confined liquid lubricants[J]. Tribology Letters, 2016, 64(2): 23.
- [35] 陈天星. 利用原子力显微镜对近壁面受限液体性质的研究[D]. 北京: 清华大学, 2011.
- CHEN Tianxing. Study on the properties of near-wall confined liquids by atomic force microscopy[D]. Beijing: Tsinghua University, 2011.
- [36] SPIKES H A, RATOI M. Molecular scale liquid lubricating films[J]. Thinning Films and Tribological Interfaces, 2000: 359-370.
-
- 作者简介: 潘伶(通信作者), 女, 1969 年出生, 博士, 教授。主要研究方向为机械设计及理论、摩擦学。
E-mail: panling@fzu.edu.cn
鲁石平, 男, 1994 年出生。主要研究方向为摩擦学。
E-mail: n160220050@fzu.edu.cn
陈有宏, 男, 1992 年出生。主要研究方向为摩擦学。
E-mail: 949976847@qq.com
余辉, 男, 1994 年出生。主要研究方向为摩擦学。
E-mail: 15659125105@163.com