

纳米颗粒影响润滑膜摩擦特性的分子动力学

胡成志, 白敏丽, 吕继组, 王 鹏

(大连理工大学 能源与动力学院, 辽宁 大连 116024)

摘 要: 向润滑油中添加纳米颗粒可以降低摩擦系数, 提高承载能力, 但其中的物理机制并不完全清晰. 采用分子动力学方法研究了理想摩擦副间纳米流体和基础流体摩擦特性的不同, 着重探明纳米颗粒与基础流体的相互作用机制. 研究发现在较高的载荷下纳米流体和基础流体均由液态转化成类固体, 但纳米流体的相变压力明显高于基础流体; 在相变点后, 纳米流体表现出了良好的摩擦特性. 纳米颗粒增强了润滑膜的承载能力, 且在相变点后强化效果更好. 最后对纳米颗粒改善润滑摩擦的物理机制做了详细的解释.

关 键 词: 纳米流体; 分子动力学; 摩擦特性; 相变; 承载能力

中图分类号: TH 117.1

文献标志码: A

文章编号: 1005-3026(2015)03-0415-04

Molecular Dynamics Simulation of the Effect of Nanoparticles on the Tribological Properties of Lubricant Film

HU Cheng-zhi, BAI Min-li, LYU Ji-zu, WANG Peng

(School of Energy and Power Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China.

Corresponding author: LYU Ji-zu, E-mail: lvjizu@dlut.edu.cn)

Abstract: The lubricant film has excellent load-carrying capacity, anti wear and friction-reducing properties with the addition of nanoparticles, but the physical mechanism is still unclear. Using molecular dynamics simulation, the difference of tribological properties between nanofluid and base fluid was studied when the lubricant film was confined to idealized atomistic surfaces. The interaction between nanoparticles and base fluid was studied. The results indicate that: under high load, liquid-solid transition takes place for both base fluid and nanofluid; the critical pressure of nanofluid phase transition is higher than that of the base fluid. After phase transition, nanofluid shows excellent friction-reducing properties. Nanoparticles can also increase the load-carrying capacity effectively and the enhancement effect is better after phase transition. The mechanisms responsible for the nanofluids friction properties are explained in detail.

Key words: nanofluids; molecular dynamics; tribological properties; phase transition; load-carrying capacity

在机械系统运转过程中摩擦磨损现象十分常见, 摩擦是机械系统能量损耗的主要原因之一, 磨损容易导致配合表面损坏和材料损耗. 为了提高机械系统的能源利用率和可靠性, 良好的润滑环境是必不可少的.

润滑的目的是减少摩擦阻力和降低材料磨损, 纳米颗粒有着优良的物理化学特性, 目前众多研究表明将纳米颗粒添加到润滑剂中制备成纳米润滑油可以有效地降低摩擦系数, 提高承载能

力^[1-4]. 学者们也相继提出了一些纳米颗粒改善润滑油性能的机理, Qiu 等^[1]、Gao 等^[2]、Yu 等^[3]和 Peng 等^[4]认为纳米颗粒能够形成保护膜, 避免摩擦表面直接接触, 进而改善润滑油膜的摩擦特性. Peng 等^[4]根据实验现象推测纳米颗粒能够填充摩擦表面, 降低摩擦表面粗糙度. 这些机理均是根据实验现象进行推测得到的, 缺乏理论支持. 为了对纳米润滑油改善润滑摩擦的机制有一个准确认识, 需要对纳米润滑油在一定工作条件下(承

收稿日期: 2013-10-13

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51276031, 51476019, 51376002).

作者简介: 胡成志(1988-), 男, 山东聊城人, 大连理工大学博士研究生; 白敏丽(1962-), 女, 辽宁大连人, 大连理工大学教授, 博士生导师.

载、剪切)的流变特性进行研究. 由于润滑油膜尺度较小,采用实验手段来研究工作状态下纳米润滑油的流变特性(速度分布、油膜厚度、纳米颗粒的运动特性等)是相当困难的.

分子动力学方法根据牛顿定律求解系统中所有原子的速度和位置,能够用于求解微小尺度的流动和力学行为. 目前许多学者采用分子动力学方法对润滑油的摩擦特性进行了大量模拟研究,并取得了大量的成果^[5-7],但目前针对纳米流体摩擦特性的研究还很少. Lyu 等^[7]对氩-铜纳米流体的摩擦特性进行了研究,并根据纳米颗粒的运动状态提出了纳米颗粒能够有效隔开摩擦副的机制,但作者只关注了纳米颗粒的运动特性,并没有研究纳米颗粒与基础流体间的相互作用.

本文将采用分子动力学方法研究受摩擦副约束时纳米流体与基础流体摩擦特性的不同,揭示纳米颗粒与基础流体间的相互作用机制,给出纳米流体摩擦特性和承载能力不同于基础流体的物理本质,这也是本文与前人研究的不同之处. 由于本文不考虑摩擦表面形貌的变化,所以摩擦副采用理想的光滑表面.

1 物理模型和模拟方法

本文所采用的计算模型如图 1 所示, x 和 z 方向为周期性边界条件, y 方向为非周期性边界条件. 模型尺寸为 $6\text{ nm} \times 8.4\text{ nm} \times 6\text{ nm}$,流体区域初始高度 h 为 6 nm ,上下平板厚度相同. 为了简化计算,纳米流体由基础流体氩(Ar)和直径为 2 nm 的铜(Cu)颗粒构成,未加载时纳米流体的体积分数为 1.94% ,许多学者^[7-10]已经证明这种简化方式完全可以用于研究纳米流体的物理特性. 上下板的材料与纳米颗粒相同,润滑膜被限制在两个平板之间,下板固定,在上板施加沿 y 轴负方向的载荷 P 和沿 z 轴正向的滑动速度 v ,从而形成有载荷的剪切流动.

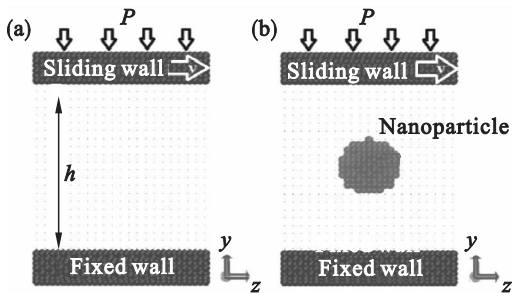


图 1 基础流体和纳米流体物理模型
Fig. 1 Model for base fluid and nanofluid
(a) — 基础流体; (b) — 纳米流体.

Ar - Ar 原子间和 Ar - Cu 原子间的相互作用均采用 Lennard - Jones (LJ) 12 - 6 势函数^[8]进行模拟.

$$\varphi(r_{ij}) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right]. \quad (1)$$

式中: ε 和 σ 为势能参数,分别表示势能和长度尺度; r_{ij} 为分子 i 和分子 j 之间的距离.

Ar - Cu 原子之间的势能参数由 Lorentz - Berthelot 原则^[9]得到,相关参数可以参考文献^[9]. Cu - Cu 原子间的相互作用采用嵌入原子势 (EAM)^[11]进行模拟.

模拟过程中首先保持上下板固定对系统弛豫 400 ps ,然后保持下板固定,上板添加恒定载荷 P ,添加完载荷后,再对系统进行充分地弛豫,最后在上板添加滑动速度 v ,待系统稳定后统计相关数据,共统计了 $6\,000\text{ ps}$. 在模拟过程中采用 Nose - Hoover 热浴方法^[12]控制系统温度为 86 K ,势函数的截断半径为 0.86 nm ,时间步长为 0.002 ps ,采用 velocity Verlet 方法求解运动方程.

2 结果与讨论

本文通过计算上板所受到的侧向力的总和作为摩擦力 F_f ,通过计算上板质心位置 H_p 作为系统的高度.

2.1 纳米流体和基础流体摩擦特性对比

图 2 所示为纳米流体和基础流体的摩擦力随载荷的变化情况,载荷范围为 $2 \sim 140\text{ MPa}$,剪切速度 $v = 5\text{ m/s}$. 从图中可以看出当载荷范围为 $2 \sim 70\text{ MPa}$ 时,纳米流体的摩擦力高于基础流体,这是因为纳米流体的黏度大于基础流体^[13-14],相应的纳米流体的摩擦力也有所提高. 许多学者通过实验研究发现纳米颗粒可以有效地降低润滑油膜的摩擦力,而本文的研究发现在小载荷范围内纳米流体的摩擦力较高,这是由于本文所采用的摩擦副是理想的光滑表面,不涉及固体接触,与实验研究相差较大的缘故. 在重载工况下,往往会出现润滑膜厚度降低,摩擦加剧的现象,从图中可以看出,当载荷大于 70 MPa 时,纳米流体的摩擦力明显低于基础流体的,表现出了优良的摩擦性能,说明纳米流体可以很好地改善重载工况下润滑膜的摩擦特性.

当载荷高于 70 MPa 时,基础流体的摩擦力急剧增大. 分析系统高度的变化情况可以发现,基础流体系统的高度在载荷为 70 MPa 时急剧下降,相应的体系的密度也会发生突变. 润滑膜的摩擦力

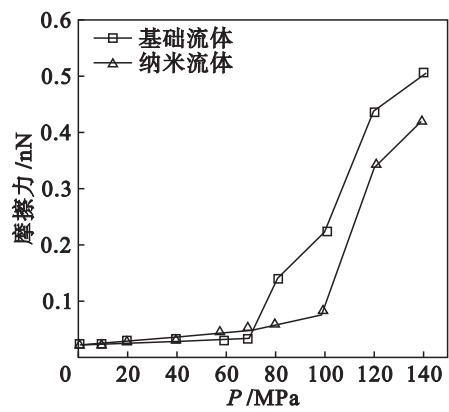


图 2 当 $v=5\text{ m/s}$ 时摩擦力随载荷的变化
Fig. 2 Friction as a function of load when $v=5\text{ m/s}$

和密度在较高的载荷下都出现突变,说明润滑膜由液体转化成了类固体. 为了更直观地说明润滑膜固化的现象,图 3 所示为润滑膜局部原子从 t_1 时刻到 t_2 时刻空间分布的变化情况. 从图中可以看出,当载荷 $P=70\text{ MPa}$ 时,基础流体局部原子经过 Δt 时间后,分布在整个润滑区域,说明此时基础流体仍然是液体状态;当载荷 $P=80\text{ MPa}$ 时,基础流体局部原子在 t_2 时刻和 t_1 时刻的空间分布并无大的差别,说明此时基础流体已经转化成了类固体. 润滑膜在高压下发生相变的现象已经被 Bair 等^[15] 和 Hu 等^[6] 所证实. 分析纳米流体摩擦力的变化情况可以发现,直到载荷大于 100 MPa 时,纳米流体的摩擦力才发生突变. 从图 3 中也可以看出,当载荷为 100 MPa 时,纳米流体润滑膜仍然是液体状态,当载荷增大到 120 MPa 时,润滑膜呈现出了固体特性. 上述现象说明纳米颗粒提高了润滑膜的相变压力,所以在实际应用中,纳米流体润滑膜在较高的载荷下仍可保持流动性和较低的摩擦力. 纳米颗粒提高润滑膜相变压力的机制将会在后面解释.

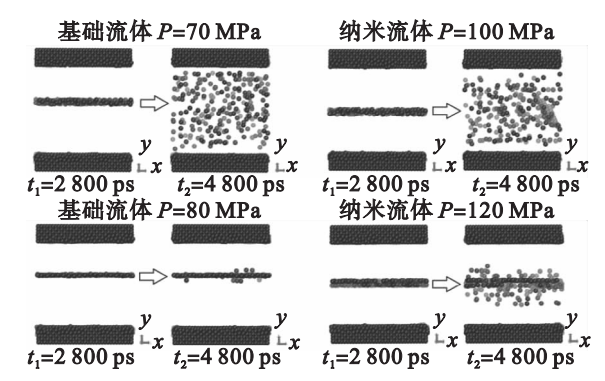


图 3 不同时刻纳米流体和基础流体部分原子空间分布的变化情况
Fig. 3 Changes in the spatial distribution of atoms for base fluid and nanofluid at different time

为了研究纳米颗粒对润滑膜承载能力的影响,本文引入压缩率的概念,表达式为 $\eta = (H_0 - H_p)/H_0 \times 100\%$. 式中, H_0 为系统未添加任何载荷时的高度, η 为润滑剂的压缩率,压缩率越小表示润滑膜越不容易被压缩,承载能力也就越高. 图 4 所示为纳米流体和基础流体的压缩率随载荷的变化情况,可以发现当载荷增加时,二者的压缩率均增大. 当基础流体发生相变时,压缩率发生突变,这意味着润滑膜的密度也发生突变. 对比基础流体和纳米流体的压缩率曲线可以发现纳米润滑膜的压缩率变化曲线相对平缓,并且纳米流体的压缩率明显低于基础流体的,尤其在相变点后更低,说明纳米颗粒提高了润滑膜的承载能力,且在相变点后强化效果更好.

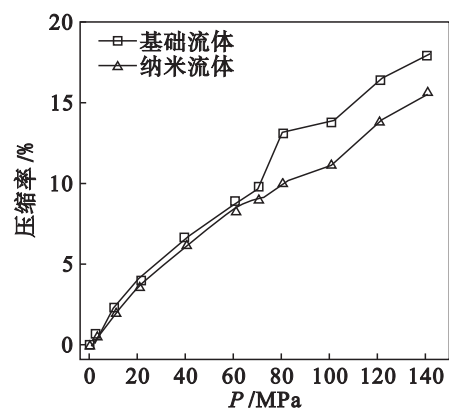


图 4 当 $v=5\text{ m/s}$ 时压缩率随载荷的变化情况
Fig. 4 Compression rate as a function of load when $v=5\text{ m/s}$

2.2 纳米颗粒改善润滑膜摩擦特性的物理机制

纳米流体的相变压力之所以高于基础流体,这是由纳米颗粒的体积效应和纳米颗粒的扰动效应造成的. Lyu 等^[7] 研究发现纳米颗粒可以有效地对摩擦副起到支撑作用. 当润滑膜发生固化时,往往伴随着膜厚的突变(如图 4 所示),而纳米颗粒的体积效应可以有效地抵御膜厚变薄,避免润滑膜在较低载荷下固化. Sun 等^[8]、Lyu 等^[9] 和 Cui 等^[10] 通过分子动力学研究发现纳米流体在流动过程中,纳米颗粒存在着剧烈的无规则运动. 纳米颗粒的无规则运动势必会对基础流体形成扰动,当载荷较高时,纳米颗粒的无规则扰动将会增强纳米流体的流动性,防止纳米流体过快固化.

纳米流体在较高的载荷下表现出优良的摩擦特性是因为纳米流体较高的相变压力、纳米颗粒的体积效应和扰动效应导致的. 当基础流体发生固化而纳米流体未固化时,纳米流体仍然是液态,其摩擦力势必会低于基础流体. 纳米颗粒在润滑膜中占有一定体积且不可忽略,纳米颗粒的存在

必定会使得润滑膜中原子排列的无序性增强. 纳米颗粒还有着剧烈的无规则运动^[8-10],势必会增强氩原子的活跃性. 润滑膜原子排列的无序性和较高的活跃程度说明纳米流体内部原子仍然具有部分液体特性,润滑膜并未完全转化成“类固体”,所以纳米流体固化以后的摩擦力仍然低于基础流体.

相对于基础流体,纳米流体承载能力提高,这是因为纳米颗粒的体积效应可以有效地提高润滑膜的抗压性. 当纳米流体和基础流体都未固化时,纳米流体的黏度高于基础流体,这也是纳米流体承载能力增强的一个重要原因.

3 结 论

1) 纳米流体和基础流体所形成的润滑膜均会在较高载荷下发生相变,但纳米流体的相变压力明显高于基础流体.

2) 由于纳米流体的黏度高于基础流体,在小载荷范围内(相变点前)纳米流体的摩擦力相对于基础流体有所增高;但在相变点后,纳米流体的摩擦力显著降低. 相对于基础流体,纳米流体的承载能力增强,且在相变点后提高显著.

3) 纳米流体相变压力的提高是由于纳米颗粒的体积效应和无规则运动的原因;由于纳米流体较高的相变压力,纳米颗粒的体积效应和扰动效应使得纳米流体在较高载荷下的摩擦力明显低于基础流体;纳米颗粒的体积效应及其对基础流体黏度的影响使得纳米流体承载能力提高.

参考文献:

[1] Qiu S,Zhou Z,Dong J,et al. Preparation of Ni nanoparticles and evaluation of their tribological performance as potential additives in oils [J]. *Journal of Tribology*,2001,123 (3) : 441 - 443.

[2] Gao Y,Chen G,Ya O,et al. Study on tribological properties of oleic acid-modified TiO₂ nanoparticle in water [J]. *Wear*, 2002,252 (5/6) : 454 - 458.

[3] Yu H L,Xu Y,Shi P J,et al. Tribological properties and lubricating mechanisms of Cu nanoparticles in lubricant [J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2008, 18 (3) : 636 - 641.

[4] Peng D X, Kang Y, Hwang R M, et al. Tribological properties of diamond and SiO₂ nanoparticles added in paraffin [J]. *Tribology International*, 2009, 42 (6) : 911 - 917.

[5] Thompson P A, Robbins M O, Grest G S. Simulations of lubricant behavior at the interface with bearing solids [M]. Leeds: Elsevier Press, 1993: 347 - 360.

[6] Hu Y Z, Wang H, Guo Y, et al. Molecular dynamics simulation of ultra-thin lubricating films [J]. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part J: Journal of Engineering Tribology*, 1998, 212 (3) : 165 - 170.

[7] Lyu J, Bai M, Cui W, et al. The molecular dynamic simulation on impact and friction characters of nanofluids with many nanoparticles system [J]. *Nanoscale Research Letters*, 2011, 6 (1) : 1 - 8.

[8] Sun C, Lu W Q, Liu J, et al. Molecular dynamics simulation of nanofluid's effective thermal conductivity in high-shear-rate Couette flow [J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2011, 54 (11/12) : 2560 - 2567.

[9] Lyu J Z, Cui W Z, Bai M L, et al. Molecular dynamics simulation on flow behavior of nanofluids between flat plates under shear flow condition [J]. *Microfluidics and Nanofluidics*, 2010, 10 (2) : 475 - 480.

[10] Cui W Z, Bai M L, Lyu J Z, et al. On the flow characteristics of nanofluids by experimental approach and molecular dynamics simulation [J]. *Experimental Thermal and Fluid Science*, 2012, 39 : 148 - 157.

[11] Foils S M, Baskes M I, Daw M S, et al. Embedded-atom-potential functions for the fcc metals Cu, Ag, Au, Ni, Pd, Pt and their alloys [J]. *Physics Review B*, 1986, 33 (12) : 7983 - 7991.

[12] Hoover W G. Canonical dynamics; equilibrium phase-space distributions [J]. *Physical Review A*, 1985, 31 (3) : 1695 - 1697.

[13] Hwang K S, Jang S P, Choi S U S, et al. Flow and convective heat transfer characteristics of water-based Al₂O₃ nanofluids in fully developed laminar flow regime [J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2009, 52 (1/2) : 193 - 199.

[14] Williams W, Buongiorno J, Hu L W. Experimental investigation of turbulent convective heat transfer and pressure loss of alumina/water and zirconia/water nanoparticle colloids (nanofluids) in horizontal tubes [J]. *ASME Journal of Heat Transfer*, 2008, 130 (4) : 042412 - 7.

[15] Bair S, Winer W O. Some observations in high pressure rheology of lubricants [J]. *Journal of Lubrication Technology*, 1982, 104 (3) : 357 - 364.