

Оценка и прогнозирование свойств материалов при помощи молекулярного моделирования

И.А. Майба, Е.И. Никитин, М.И. Никитина

Ростовский государственный университет путей сообщения

Аннотация: В настоящей работе представлены исследования характеристик трения и изнашивания, протекающих в зоне фрикционного контакта при принудительном введении в активную зону контактного взаимодействия различных веществ фрикционного назначения методом молекулярной динамики.

Ключевые слова: активации трения, специальный материал, метод, квантово-химический анализ, молекулярная динамика, трибология, трение, компьютерное моделирование.

Трение и износ представляют одну из самых старых проблем в физике, имеющую огромную практическую значимость. Исследование процессов, протекающих в зоне контактного взаимодействия деформируемых твердых тел в условиях активации трения, и разработка методов управления трибологическими характеристиками фрикционного контакта является фундаментальной научной задачей.

Решение этой задачи предполагает теоретическое и экспериментальное изучение процессов адгезии, трения, износа и разрушения в атомных и молекулярных масштабах взаимодействия поверхностей. При этом важным аспектом использования знаний, полученных в ходе таких исследований, является изучение процессов, протекающих на атомарном уровне в зоне контактного взаимодействия деформируемых твердых тел.

Известно, что процессы трения зависят от большого числа нелинейно взаимосвязанных факторов, а также от динамических параметров механической системы. Среди численных методов поиска оптимальных решений и экспериментальных методов исследования фрикционных систем нет универсального, который бы эффективно решал задачу оптимизации любой фрикционной системы. В то же время система трения может содержать функционально разнообразные по характеру и видам трения узлы.

Одним из вариантов решения задач исследований фрикционных систем при изучении трибологических процессов, протекающих в зоне фрикционного контакта, является применение методов молекулярной динамики и квантово-химического анализа, базирующихся на методах квантовой механики и квантовой химии для решения задач, связанных с исследованиями физико-химических процессов, которые протекают в зоне контактного взаимодействия деформируемых твердых тел при вынужденной активации трения. Примером систем, в которых необходимо поддерживать или управляемо

активировать процессы трения, являются фрикционные муфты, контакт колес с рельсами, устройства, в которых требуется применение фрикционных материалов и прочие.

Основные задачи исследований заключаются в установлении закономерностей изменения характеристик трения и изнашивания, протекающих в зоне контакта при принудительном введении в активную зону контактного взаимодействия различных веществ фрикционного назначения. В связи с этим актуально при проведении исследований использовать эмпирические и неэмпирических методы, позволяющие в дополнение к лабораторно-стендовым испытаниям более надежно и быстро, используя компьютерные технологии, разработать композиции материалов, эффективные в заданных условиях. В основу этих методов необходимо положить анализ взаимодействия специального материала с поверхностью трибосопряжения.

К созданию научных основ управления физико-химическими процессами в зоне фрикционного контакта «поверхность катания колеса – рельс» при использовании материалов (активирующих процессы трения) относятся:

- модификаторы трения, предназначенные для сил сопротивления движению подвижного состава и потребления энергии для тяги поездов, увеличение ресурса колес и рельсов подвижного состава, уменьшение развития коротковолновых неровностей, исключение визга колес, исключение установки и вытягивания материалов, контактирующих с поверхностями, обеспечивая регулируемое снижение коэффициента трения на ходовой поверхности рельсов в системе «колесо-рельс» до уровня, обеспечивающего улучшение радиальной установки колесной пары в рельсовом пути в кривых и уменьшение на этом основании силового прилегания экипажа в кривых дорожках, а также сил, связанных с продольной и поперечной составляющей проскальзывания колеса на рельсах в кривых и прямых участках пути [1].

- активаторы трения, предназначенные для увеличения сцепления колесных пар локомотива с рельсами в тяговом режиме с целью исключения процесса заноса, полностью исключают или сокращают использование песка не менее чем на 80%, повышения эффективности торможения при отсутствии схватывания, отрыва материалов контактирующих поверхностей, обеспечения регулируемого увеличения сцепных сил

колес локомотива с рельсами за счет изменения характеристик трения в зоне контакта поверхности качения локомотивов с рельсами до уровня устойчивого осуществления тяговой силы локомотивов сцепкой [1].

В настоящее время создание способа управления трибологическими процессами, протекающими в зоне контакта поверхности катания колес и рельсов, в условиях активации трения специальными материалами является актуальной задачей исследования. Такой метод может быть использован в качестве средства анализа и формирования сбалансированных составов активаторов и модификаторов трения, применяемых в различных режимах работы. С помощью этого способа будет возможно моделировать оптимальную структуру активаторов и модификаторов трения на поверхности металла в зоне контакта поверхности катания колесо-рельс, с учетом механизма их действия и разрабатывать на этой основе технологии для их получения и применения.

Разработка научных основ применения активаторов и модификаторов трения, формирующих условия для управления процессами трения и сцепления в контакте «колесо-рельс» является фундаментальной научной проблемой. Решение этой проблемы особенно актуально для участков высокоскоростного и тяжеловесного движения. Элементы инфраструктуры на участках высокоскоростного и тяжеловесного движения подвержены усиленным воздействиям, следствием которых является значительное снижение ресурсных показателей контактирующих элементов [2].

Применение модификаторов трения позволяет регулируемо устанавливать необходимый коэффициент трения на поверхности катания рельсов до уровня, позволяющего снизить силовые, энергетические и износные показатели в контакте «колесо-рельс». Уровень снижения показателей определяется технологией применения модификаторов трения. Обобщенная информация по рекомендуемым уровням трения, формируемым модификаторами и активаторами трения, может быть представлена в графическом виде, как на рис. 1.

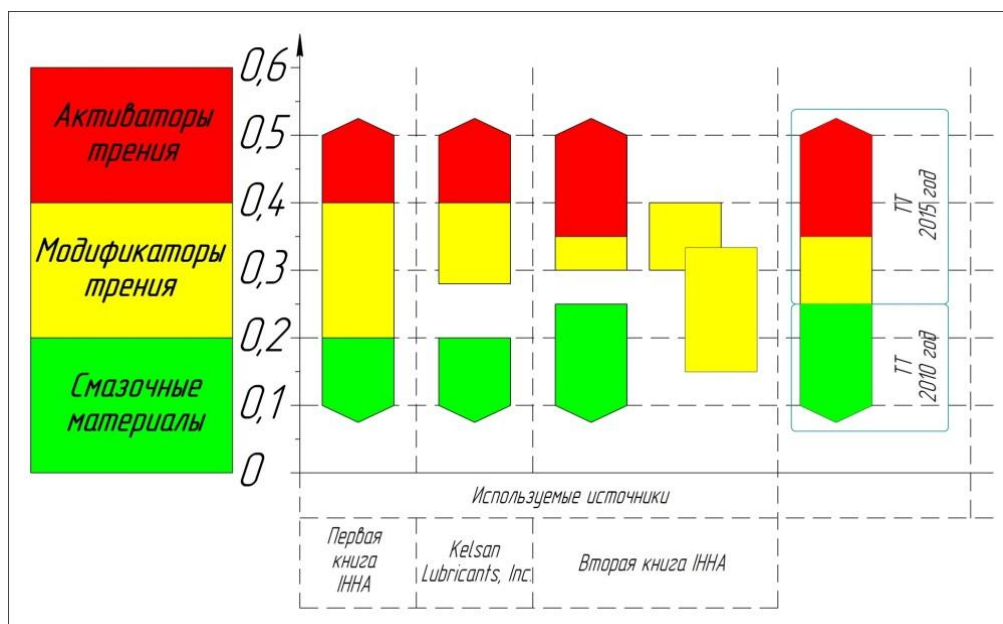


Рис. 1 – Рекомендованные уровни трения для активаторов, модификаторов трения и смазочных материалов для контакта колесо-рельс.

Особенностью реализации технологии применения модификаторов на железных дорогах является обеспечение стабилизированного коэффициента трения на поверхности катания рельсов, который достигается за счет нанесения данного материала на поверхности катания и наружного и внутреннего рельса при исходных значениях коэффициента трения от 0,45 до 0,70 [3, 4]. В результате применения модификаторов трения значения коэффициента трения устанавливаются в пределах от 0,28 до 0,40, обеспечивая возможность снижения силовых характеристик, экономию энергии при отсутствии ухудшения сцепления и торможения локомотива. Условно можно назвать такую технологию модифицирования «консервативной», ориентированной на обеспечение в первую очередь безопасности движения.

Основой метода компьютерного моделирования взаимодействия специального материала с поверхностью узла трения является изучение взаимодействия молекул с поверхностью металла. Ключевую роль при выяснении атомарных причин трения играет теоретический анализ. Моделирование трения и износа на атомарном масштабе методом молекулярной динамики значительно продвинуло понимание природы нанотрибологических процессов благодаря быстрому росту вычислительной производительности компьютеров. Ниже рассмотрены трибологические свойства различных наноразмерных систем, обнаруженные как экспериментально, так и теоретически.

Для проведения полного квантово-химического анализа необходимо иметь в виду, что гетерогенная система, такая, как система «молекула и поверхность», практически невозможна из-за большого количества межатомных взаимодействий в системе. Главное понятие квантовой химии - волновая функция, которая является решением уравнения Шредингера. Если волновая функция системы известна, мы можем определить, в принципе, все характеристики системы. Однако определение самой волновой функции для многоатомных систем с приемлемой точностью представляет чрезвычайно трудную задачу. Во многих упрощенных подходах вместо волновой функции используют понятие электронной плотности $n(r)$. Эта величина может быть найдена путем минимизации функционала полной энергии [5]:

$$E[n] = T[n] + V[n] + U[n],$$

где $T[n]$ - описывает кинетическую энергию частиц; $V[n]$ - описывает взаимодействие электронов с ядрами; $U[n]$ - описывает взаимодействие между электронами.

В методе DFT, основанном на работе Кона и Шэма (1965), предполагается, что электроны перемещаются независимо друг от друга, и их потенциальная энергия равна:

$$V_{KS}(x) = V_{ext}(r) + V_c(r) + V_{xc}(x), \quad (1)$$

где x - общая пространственно-спиновая координата одного электрона, в том числе пространственная координата r и спиновая координата σ ; V_{ext} - энергия поля, создаваемого внешними источниками; $V_c(r)$ - энергия кулоновских взаимодействий в системе; V_{xc} - так называемая обменно-корреляционная энергия.

Для расчета двух последних слагаемых в (1) наиболее часто применяют два подхода:

- 1) LDA (приближение локальной плотности);
- 2) GGA (обобщенное приближение градиента).

В рамках LDA энергия электрона зависит только от плотности в данной точке поля и в рамках GGA также учитывается градиент плотности.

Этот подход был успешен при вычислениях молекул и твердых частиц в том случае, когда превалирует химическое взаимодействие между атомами (электронные оболочки взаимодействующих атомов перекрываются) [6, 7]. Если превалирует физическое взаимодействие (электронные оболочки не перекрываются), то этот подход является менее точным. В этом случае необходимо рассмотреть силы Ван-дер-Ваальса,

имеющие дисперсионное происхождение. Аналогичная ситуация возникает и при изучении соединений со слоистой структурой.

В работах [5-8] представлен комбинированный подход (квантово-химический анализ и метод молекулярной динамики) моделирования взаимодействия специального материала с поверхностью узла трения, используется разномасштабное многоуровневое описание физико-химических свойств.

Создание компьютерной модели методом молекулярной динамики (LAMMPS) заключается в следующих последовательных этапах: 1) этап построения модели поверхности трения и специального материала; 2) этап определения силовых полей (force field) [9] для молекул компьютерной модели (таблица №1), 3) этап построения модели взаимодействия специального материала с поверхностью трения и в заключение - проведения молекулярно-динамического моделирования исследуемой системы, а именно «поверхность трения – специальный материал – поверхность трения».

Таблица №1

Параметры силового поля

Тип атома	q (e)	σ (Å)	ϵ (kcal/mol)
Глицерин			
C	0.510	3.750	0.105
O	-0.430	2.960	0.210
OS	0.330	3.000	0.170
CT	0.110	3.500	0.066
Порошок Al			
Al	-0.266	2.863	0.390
Поверхность			
Fe	0.771	2.320	0.340

В расчетах производилась оценка энергии связи ($E_{св}$) моделируемой системы и энергии адгезии ($E_{адг}$) специального материала. Поскольку полная энергия связи и энергия адгезии бесконечной пластины рассматриваются как бесконечные значения, в таблице №2 приведены данные для этих значений, касающиеся одной ячейки [10]. При проведении расчета предполагается, что энергия адгезии в своем конечном состоянии (после отделения от металла) на расстоянии между молекулами в слое специального материала остается одинаковой, как и в адсорбированном состоянии.

Таблица №2

Энергия связи адсорбционных комплексов и отдельных подсистем и энергия адгезии

№	Многоатомные системы и подсистемы	Есв, эВ	Еадг, эВ
1	12Fe	- 105,7	-
2	Al	- 72,4	-
3	C ₂ H ₈ AlNO ₅	- 87,	-
6	12Fe + C ₂ H ₈ AlNO ₅	- 298,1	12,9

При исследовании их взаимодействия с поверхностью использовался метод молекулярной динамики, который позволяет опуститься на молекулярные уровни и смоделировать супромолекулярные структуры, находящиеся как в гидродинамических, так и граничных смазочных слоях.

Для построения компьютерной модели создана пленка специального материала, ограниченная двумя твердыми стенками (верхняя пластина перемещается в направлении x , нижняя пластина находится в состоянии покоя), к атомам которой прикладывается термометр Ланжевена, основная его роль состоит в поддержании системы при неизменной температуре +298 К (рис.2). Термостат прикладывается в направлении y , перпендикулярном плоскости сдвига. Удерживаемая жесткой часть образована двумя плотно упакованными слоями атомов. Обе стенки из атомов имеют одинаковую структуру.

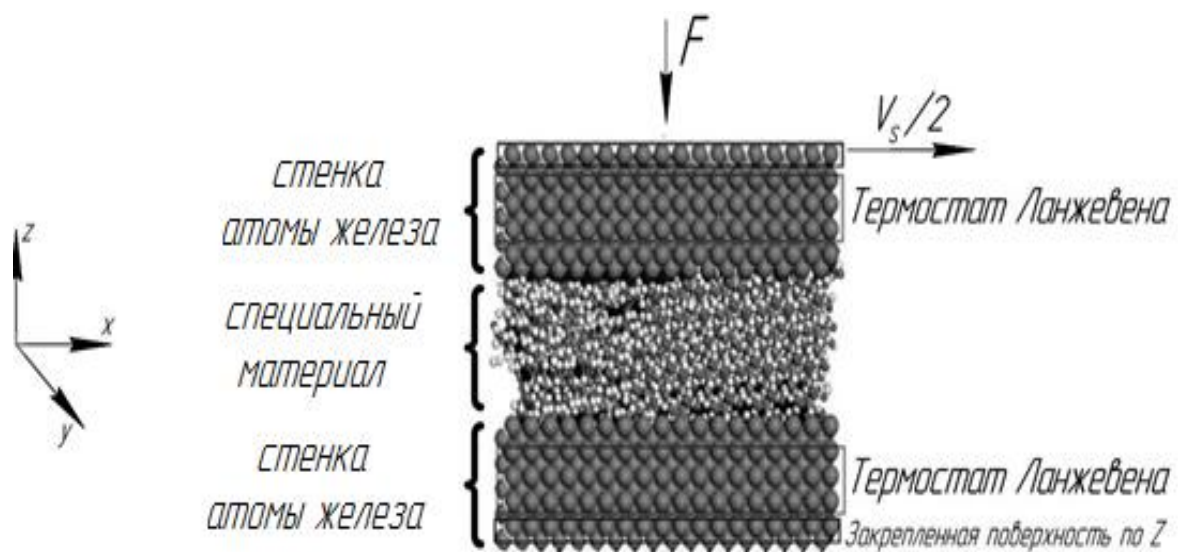


Рис. 2 – Моделируемая система

Для расчетов модели поверхности материала принят ряд условий, которые упрощают проведение моделирования, а именно: поверхность бездефектная, состоит из атомов одного типа, расположенных на фиксированном расстоянии друг от друга.

В качестве модельного специального вещества был выбран раствор глицерина с порошком алюминия. Во всех моделях аналогом субстратов использовались (100) [11, 12]

плиты железа (α -III) с размерами $60 \text{ \AA} \times 60 \text{ \AA} \times 18 \text{ \AA}$ (по осям хуз), описывающие единый контакт с поверхностью. Периодические граничные условия применялись в направлениях оси x и y . Температура термостатной системы поддерживалась на уровне $+298 \text{ K}$. Для поддержания необходимого значения температуры используют специальные подпрограммы – термостаты. Термостаты также используются для достижения требуемой температуры системы и релаксации системы, чтобы обеспечить непрерывность расчетов молекулярной динамики на начальном этапе.

На рис. 3 приведены силы трения при различных нормальных нагрузках (250 МПа, 500 МПа, 750 МПа, 1000 МПа), действующих на верхние атомы незакрепленной плоскости пластин железа, полученные с помощью сложения всех действующих сил на атомы твёрдого и термостатного слоя в продольном и вертикальном направлении осей.

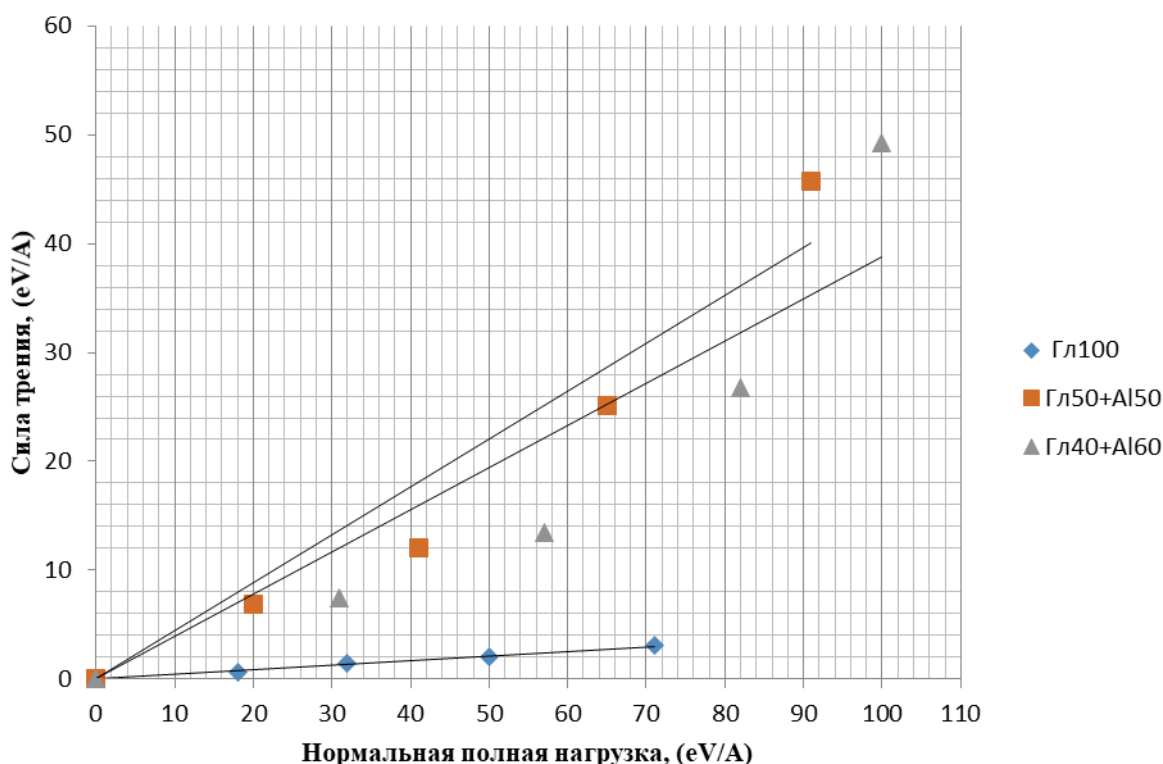


Рис. 3 – Сила трения относительно нормальных нагрузок

Структура смазочного материала была исследована при скорости скольжения ($V=1,51; 1,66; 1,7; 1,8 \text{ м/с}$), постоянном давлении и температуре. Результаты моделирования представлены в таблице №3 и 4.

Таблица №3

Коэффициент трения смазочного материала, рассчитанный при компьютерном моделировании при ювенильной поверхности, относительно нормальных значений

Моделируемый смазочный материал	Коэффициент трения (сред. значение)
Раствор глицерина	0.043
Раствор глицерина + с добавкой 50 % порошка алюминия	0.26
Раствор глицерина + с добавкой 60 % порошка алюминия	0.40

Таблица №4

Коэффициент трения при различных скоростях скольжения

Моделируемый смазочный материал	Скорость скольжения	Коэффициент трения
Раствор глицерина	1,51	0,043
	1,66	0,048
	1,73	0,051
	1,81	0,054
Раствор глицерина с добавкой 50 % порошка алюминия	1,51	0,18
	1,66	0,20
	1,73	0,23
	1,81	0,25
Раствор глицерина с добавкой 60 % порошка алюминия	1,51	0,36
	1,66	0,39
	1,73	0,4
	1,81	0,46

Анализ результатов испытаний на машинах трения ИИ – 5018 представлен в виде графика изменения коэффициента трения от времени при коэффициенте проскальзывания 10% (рис.4).

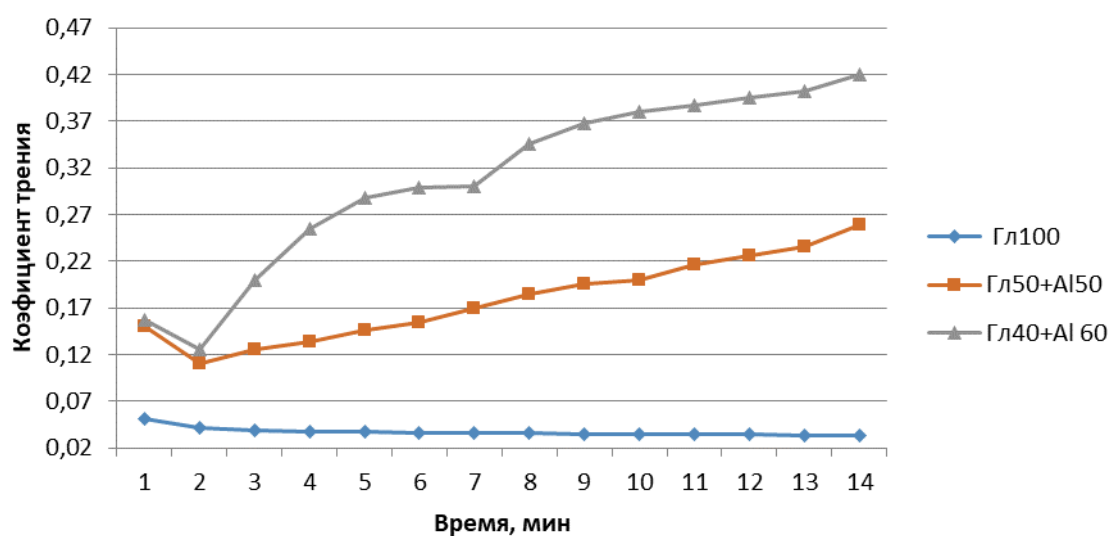


Рис. 4 – График изменения коэффициента трения от времени при 10% проскальзывания

В таблице №5 представлено сопоставления результатов компьютерного моделирования и эксперимента.

Таблица №5

Коэффициент трения при $v=\text{const}$

Критическая нагрузка $R_k, Н$	Нагрузка $F_k, Н/м^2$	Нагрузка $P, МПа$	Коэффициент трения полученный на ИИ5018	Коэффициент трения при молекулярно-динамическом моделировании
Раствор глицерина				
100	250 031 330,461	250	0,05	0,042
200	500 062 660,923	500	0,042	0,047
300	750 093 991,384	750	0,037	0,04
400	1 000 125 321,846	1000	0,034	0,043
Раствор глицерина с добавкой 50 % порошка алюминия				
100	250 031 330,461	250	0,19	0,18
200	500 062 660,923	500	0,25	0,21
300	750 093 991,384	750	0,36	0,34
400	1 000 125 321,846	1000	0,45	0,41
Раствор глицерина с добавкой 60 % порошка алюминия				
100	250 031 330,461	250	0,22	0,24
200	500 062 660,923	500	0,29	0,31
300	750 093 991,384	750	0,38	0,41
400	1 000 125 321,846	1000	0,49	0,52

Заключение. Эффективное использование взаимодействующих методик для описания структурных и триботехнических характеристик специального материала при граничном трении, таких как метод квантовохимического анализа и атомистической молекулярной динамики, позволит иметь возможность подбора и экспериментального обоснования эффективности применения тех или иных составов материала. Благодаря этому возможно оптимизировать процесс подбора эффективных компонентов, так как предложенный метод быстро позволяет отбросить заведомо неэффективные, что значительно сокращает время проведения полного цикла трибологических испытаний.

Благодарность за финансовую поддержку работы грант ФГБОУ ВО РГУПС на выполнение научных исследований (договор №621 от 14 июня 2019 г.).

Литература

1. Майба И.А., Ананко А.М., Бекетов А.С., Никитина М.И. Обоснование технических требований к активаторам трения в зоне контакта «колесо – рельс» // Вестник РГУПС. – 2017. – №1 (65). – С. 54-61.
 2. Буракова М.А., Даровской Г.В., Поляков В.Н. Разработка методики исследования фрикционных свойств жидких смазочных материалов // Труды Всероссийской научно-практической конференции «Транспорт: наука, образование, производство» – ФГБОУ ВО РГУПС. – 2016. Т1. С. 290-293.
 3. Wan S., Kiet Tieu A., Xia Y., Zhu H., Tran B. H., Cui S. An overview of inorganic polymer as potential lubricant additive for high temperature tribology // Tribology International. 2016. Vol. 102. pp. 620–635.
 4. Rudnick Leslie R. Lubricant Additives: Chemistry and Applications / Leslie R. Rudnick. CRC Press, 2009. 790 p.
 5. Майба И.А., Глазунов Д.В. Теоретическое обоснование механизма смешанной (полужидкостной) смазки в контакте «твердый оболочечный смазочный стержень-колесо-рельс» // Инженерный вестник Дона, 2012, №1. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n1y2012/664.
 6. Майба И.А., Мигаль Ю.Ф., Глазунов Д.В., Никитина М.И., Никитин Е.И. Компьютерное моделирование взаимодействия силикатных и фосфатных присадок методом квантово-химического анализа и молекулярной динамики // Инженерный вестник Дона, 2018, №3. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n3y2018/5167.
 7. Засядко Г.Е., Карпов А.В. Проблемы разработки графовых баз данных // Инженерный вестник Дона, 2017, №1. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n1y2017/3994.
 8. Астанин С.В., Драгныш Н.В., Жуковская Н.К. Вложенные метаграфы как модели сложных объектов // Инженерный вестник Дона, 2012, №4. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n4p2y2012/1434.
-

9. Zeng Z., Tian B. A study on wear and worn surfaces of grey cast iron affected by a novel silicate additive // *Lubrication Science*. 2015. № 27. pp. 479–487.

10. Ashcroft N.W., Mermin N.D. *Solid State Physics* // New York: Harcourt, 1976. 532 p.

11. Blonski P., Kiejna A., Hafner J. Theoretical study of oxygen adsorption at the Fe (110) and (100) surfaces // *Surface Science*. 2005. Vol. 590. № 1. pp. 88–100.

12. Te Velde G, Bickelhaupt F.M., Van Gisbergen S.J.A. Chemistry with ADF // *J. Comput. Chem*. 2001. № 22. pp. 931–967.

References

1. Maiba I. A., Ananko A.M., Beketov A. S., Nikitina M. I. *Vestnik RGUPS*. 2017. №1 (65). С. 54-61.

2. Burakova M. A., Darovskoy G. V., Polyakov V. N. *Trudy Vserossiyskoy nauchno-prakticheskoy konferentsii «Transport: nauka, obrazovaniye, proizvodstvo»*. RGUPS. 2016. T1. pp. 290-293

3. Wan S., Kiet Tieu A., Xia Y., Zhu H., Tran B. H., Cui S. *Tribology International*. 2016. Vol. 102. pp. 620–635.

4. Rudnick Leslie R. *Lubricant Additives: Chemistry and Applications*. CRC Press. 2009. 790 p.

5. Mayba I. A., Glazunov D. V. *Inzhenernyj vestnik Dona*, 2012, №1. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n1y2012/664.

6. Mayba I. A., Migal Yu. F., Glazunov D. V., Nikitina M. I., Nikitin E. I. *Inzhenernyj vestnik Dona*, 2018, №3. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n3y2018/5167.

7. Zasadko G.E., Karpov A.V. *Inzhenernyj vestnik Dona*, 2017, №1. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n1y2017/3994.



8. Astanin S.V., Dragnysh N.V., Zhukovskaja N.K. Inzhenernyj vestnik Dona, 2012, №4. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n4p2y2012/1434.
9. Zeng Z., Tian B. Lubrication Science. 2015. № 27. pp. 479–487.
10. Ashcroft N.W., Mermin N.D. Solid State Physics. New York: Harcourt, 1976. 532 p.
11. Blonski P., Kiejna A., Hafner J. Surface Science. 2005. Vol. 590. № 1. pp. 88–100.
12. Te Velde G., Bickelhaupt F.M., Van Gisbergen S.J.A. Chemistry with ADF. J. Comput. Chem. 2001. № 22. pp. 931–967.