

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ ДИФфуЗИОННЫХ ПРОЦЕССОВ В ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЯХ НИКОТРИРОВАННЫХ ТЕПЛОСТОЙКИХ СТАЛЕЙ В ПРОЦЕССЕ ТРЕНИЯ СКОЛЬЖЕНИЯ С РЕСУРСНЫМ СМАЗЫВАНИЕМ

П.И. Маленко

Рассмотрены особенности использования метода молекулярной динамики для анализа механизмов диффузии под действием термического удара применительно к фазам поверхностного слоя, образующихся в поверхностных слоях никотрированных теплостойких сталей в процессе трения скольжения с ресурсным смазыванием.

Ключевые слова: метод молекулярной динамики, моделирование диффузионных процессов, никотрированные теплостойкие стали, процесс трения скольжения, режим ресурсного смазывания.

Введение. Экспериментально установлено, что в процессе трения в поверхностных слоях сталей образуются вторичные структуры (ВС), фазовый состав которых отличается от исходного. Определены причины трансформации фазового состава – это диффузионные процессы и полиморфные превращения, происходящие в поверхностных слоях.

К особенностям кинетики структурно-фазовых превращений следует отнести смещение кинетических кривых в сторону пониженных температур относительно стандартных диаграмм состояния и аномально высокую скорость диффузионного переноса в направлении к поверхности трения [1, 2]. В результате моделирования нестационарного температурного процесса, происходящего в поверхностных слоях, установлено возникновение пульсирующих термических ударов (ТУ), определенной морфологией трущихся поверхностей и вызывающих высокие давления ($p \leq 2 \cdot 10^{10}$ ГПа) [3–5]. Расчеты показали, что ТУ является причиной отмеченных аномалий кинетики структурно-фазовых превращений [3–5].

1. Материалы и методы исследований. Экспериментальные методы исследования диффузионных процессов и полиморфных превращений в поверхностной зоне трения – сфероидная микроскопия (ЕМ) и сканирующий туннельный микроскоп (СТМ) – используются для проникновения в суть поверхностной диффузии, но доминирующий механизм диффузии с их помощью не может быть идентифицирован.

Металловедческие исследования, основанные на обработке экспериментальных данных и рассматривающие металлы в континуальном приближении, только подтверждают возможность наличия различных механизмов диффузии, но не доказывают их существование.

В этой связи возникла необходимость в анализе механизмов диффузии на атомном уровне, то есть на уровне кристаллических решеток (среда дискретная). Для решения подобных задач используется метод молекулярной динамики (ММД), основанный на численном интегрировании уравнений движения Ньютона для системы из N частиц (атомов). Число N выбирается обычно от нескольких сотен до десятков тысяч. Важная особенность метода – это задание закона межчастичного взаимодействия – потенциала парного взаимодействия (ППВ). Наибольшую точность дают расчеты ППВ «из первых принципов» (*ab initio*), в том числе и квантово-химические методы. Однако вследствие больших временных затрат они базируются на ограниченном количестве атомов ($n < 1000$) и не могут быть перенесены на большие атомные системы. В этой связи в последние годы широко используются полуэмпирические методы, в частности, формализм метода «погруженного атома» (ЕАМ). Дальнейшая процедура получения наблюдаемых физических величин (в частности, коэффициента диффузии D) состоит в статистической обработке (усреднении) функции диффузии в зависимости от микропеременных – координат атомов $r(t)$ и скоростей $v(t)$ атомов системы (кристаллита).

Цель данной работы состоит в изучении различных механизмов диффузии под действием ТУ, используя формализм ЕАМ, с последующей проверкой результатов моделирования путем

сравнения с экспериментальными данными. Объектом исследования послужила теплостойкая сталь 25Х3МЗНБЦА с низкотемпературным карбонитридным покрытием (процесс никотрирования). Данная сталь используется для изготовления узлов автоматики стрелково-пушечного вооружения, работающих в условиях трения скольжения с ресурсным смазыванием.

2. Результаты и их обсуждение. Молекулярно-динамические расчеты проводились с помощью стандартного пакета программ ХМД, основные характеристики которого описаны в работе [6].

Траектории частиц, получаемых ММД, подчиняются уравнениям

$$\dot{x}_n = v_n(\tau) + \xi_n(\tau), \quad \dot{v}_n = F_n(x) + \eta_n(\tau), \quad n = 1 \dots N, \quad (1)$$

где $\xi_n(\tau)$ и $\eta_n(\tau)$ – воздействие численных ошибок вычислений (погрешностей) численного интегрирования дифференциальных уравнений

$$\dot{v} = m \cdot F(x), \quad \dot{x} = \frac{x_{n+1} - x_n}{\tau}, \quad (2)$$

где $F(x)$ – сила, действующая на атом.

При наличии внешнего воздействия, например, термического удара с давлением P

$$F(x) = P \cdot S, \quad (3)$$

где S – площадь центрального сечения атома.

Для вычисления численных погрешностей используются специальные методы. В работе [6] учет η и ξ организован так, чтобы их действие на дрейф полной энергии E системы было бы минимальным. Полная энергия E при этом может флуктуировать относительно некоторого среднего значения, не являясь уже интегралом движения.

Программа, описанная в работе [6], позволяет вычислять средние значения траекторий атомов $\bar{r}(\tau)$, обладающие следующими свойствами погрешностей вычислений:

- они не зависят от точности, с которой рассчитывается траектория;
- могут быть вычислены при определенном разбиении траектории на интервалы τ_k ;
- определяются величиной $\frac{\tau_\Sigma}{\tau_k}$, то есть полным временным интервалом, для которого рас-

считывается траектория, а не числом шагов на траектории.

Особого внимания заслуживает обеспечение термостабилизации системы. При перемещении атомов в результате диффузии может происходить неконтролируемое повышение температуры T . Для контроля T к силе F , действующей на каждый атом, на каждом шаге численного интегрирования вводится дополнительное слагаемое – случайная сила, равномерно распределенная

$$\left[-\sqrt{\frac{3G}{h}}, \sqrt{\frac{3G}{h}} \right], \quad \text{где } G \text{ – спектральная плотность «белого» шума, } h \text{ – шаг интегрирования.}$$

На сформированный из кристаллических решеток кристаллит из N атомов могут накладываться как свободные, так и циклические граничные условия. Свободные условия используются для определения коэффициента диффузии D для конкретного кристаллита. Циклические граничные условия необходимы для кратного увеличения количества атомов. На границе кристаллита фиксируется текущее положение атомов. Затем рассматривается следующий аналогичный кристаллит, для которого начальное положение атомов – это положение атомов на границе предыдущего кристаллита.

Исследовались механизмы диффузии исходных структур защитного никотрированного слоя со следующим фазовым составом: α -Fe, карбиды Fe_3C , нитриды Fe_3N и Fe_4N , карбонитриды $Fe_3(CN)$. Для выполнения исследований были построены новые ППВ – ЕАМ для указанных структур с использованием основополагающих принципов, изложенных в работе [7]. Результаты моделирования – образование ВС: Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , FeS_2 , Fe_2P , $FeSi$, MoS_2 , $MoSi_{0,65}$. Ингредиентами для образования ВС служили элементы из окружающей среды (O, S, P) и из подслоя (Mo, Si, S).

Рассмотрим методику применения ММД на примере распада фазы γ - Fe_4N и образования новой фазы γ - Fe_2O_3 .

В этой фазе железо присутствует в полиморфном состоянии γ -Fe. Потенциальная энергия фазы записывается в виде

Расчет и конструирование

$$E_{\text{пот}} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \varphi(R_{ij}) + \sum_i F(\rho_i), \quad (4)$$

где $F(\rho_i)$ – потенциал погружения i -го атома, зависящий от эффективной электронной плотности ρ в месте нахождения центра атома; $\varphi(R_{ij})$ – парный потенциал между атомами i и j .

В свою очередь, эффективная электронная плотность ρ в точке нахождения атома, создаваемая окружающими атомами, определяется по формуле

$$\rho_i = \sum_j \psi(R_{ij}), \quad (5)$$

где R_{ij} – расстояние между атомами i и j .

Для определения $E_{\text{пот}}$ фазы Fe_4N необходимо иметь семь подгоночных функций: две $\varphi(R_{ij})$, две $F(\rho_i)$, две $\psi(R_{ij})$ и один парный потенциал $\varphi_{\text{Fe}_4\text{N}}(R_{ij})$. Этим обстоятельством и объясняется сложность нахождения ППВ ЕАМ. Тем не менее, используя результаты работ [3–5] и других работ, удалось найти потенциалы для исходных структур никотрированного слоя. Подгоночные функции вводятся в программу ММД в табличной форме и с их помощью строится кристаллическая структура (кристаллит) фазы необходимого объема. В результате кристаллит приобретает необходимые физико-механические свойства: упругость в виде модулей упругости и объемного сжатия, упругих констант, скорость распространения звука, магнитные свойства, фоннный спектр.

С помощью программы моделирования был сформирован кристаллит фазы $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}$ из 1000 атомов. При вводе в программу в результате воздействия на структуру в виде ТУ атомы вначале проходят фазу термического возбуждения, а затем происходит непосредственно диффузионный процесс. На рис. 1, а представлена исходная структура фазы Fe_4N , на рис. 1, б, в – собственно диффузионные процессы под действием ТУ.

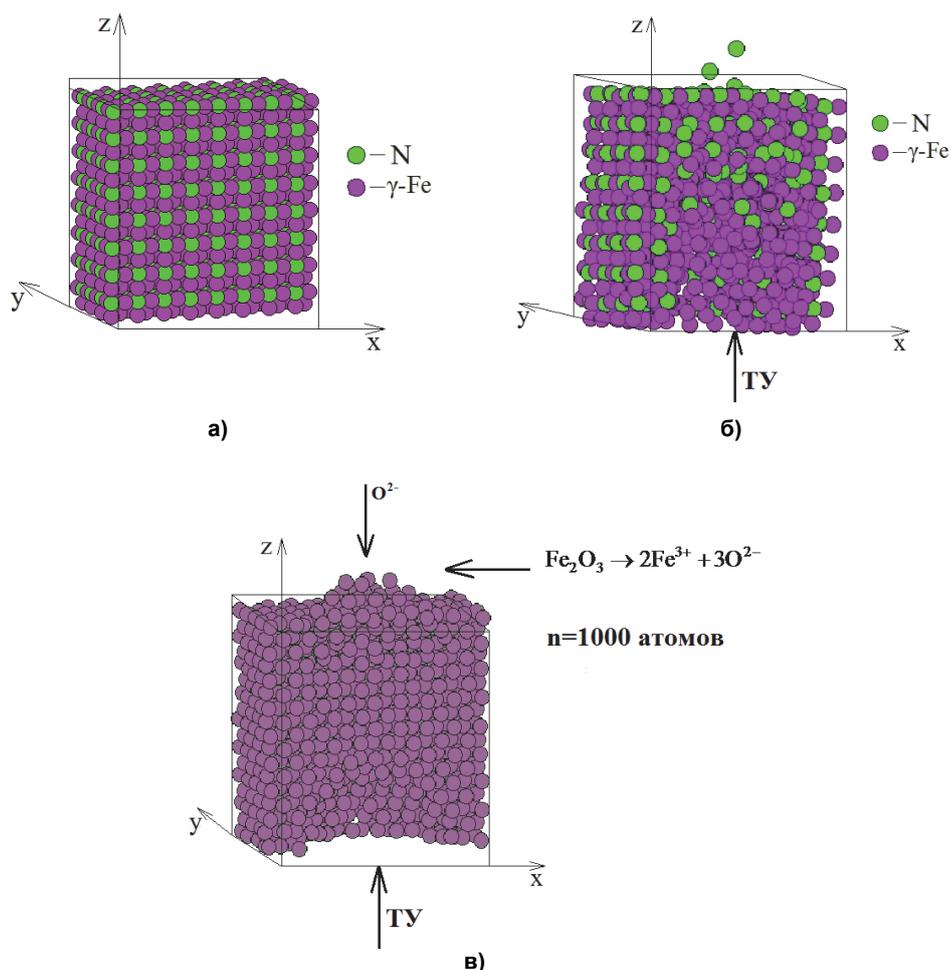


Рис. 1. Расположение атомов в кристалле ГЦК решетки фазы $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}$ ($T = 600$ К, $P = 8,9$ ГПа, $n = 1000$ атомов): а – исходное состояние; б – диффузия N; в – диффузия $\gamma\text{-Fe}$

Первоначально атомы N перемещаются более активно, чем атомы Fe (см. рис. 1, б). При этом происходит как выход атомов N из кристаллита в окружающую среду, так и их скопление непосредственно у поверхности трения. В дальнейшем атомы N полностью покидают кристаллит и активизируется процесс диффузии γ -Fe (см. рис. 1, в). Атомы γ -Fe распределяются по поверхности кристалла в виде аморфной структуры. Учитывая высокую степень ионизации кислорода (сродство к электрону), происходит процесс образования ВС – Fe_2O_3 .

Аналогичным образом происходит процесс диффузии в фазе защитного нитрированного слоя ϵ - Fe_3N . На рис. 2 представлены исходная структура фазы ϵ - Fe_3N (рис. 2, а) и собственно диффузионные процессы (рис. 2, б) под действием ТУ.

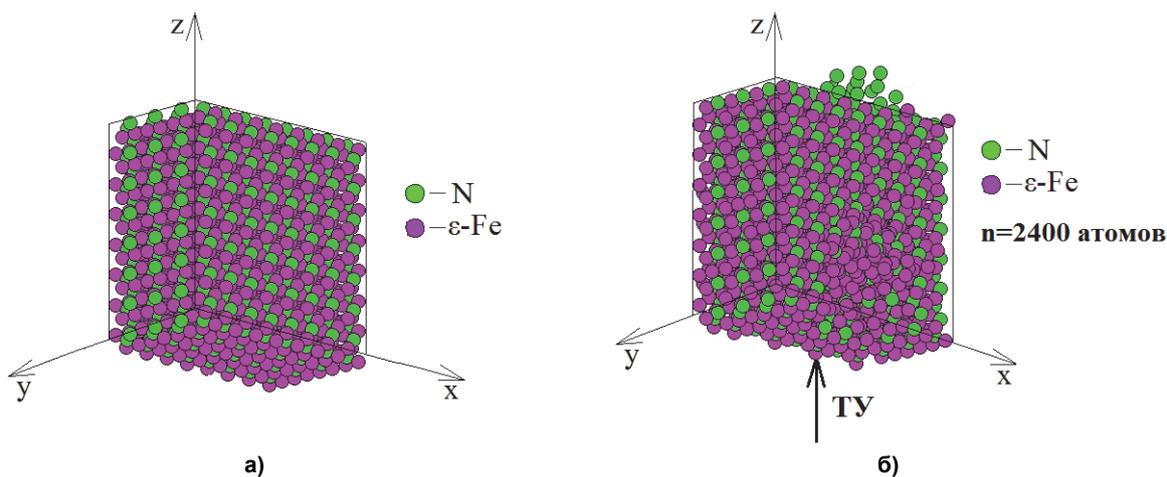


Рис. 2. Расположение атомов в кристалле ОЦК решетки фазы ϵ - Fe_3N ($T = 800 \text{ K}$, $P = 8,9 \text{ ГПа}$, $n = 2400$ атомов): а – исходное состояние; б – диффузия N

Графическая иллюстрация процесса диффузии атомов в кристаллах фазы подслоя FeS_2 представлена на рис. 3, а, б.

По аналогичному сценарию происходит и процесс образования других ВС. Из представленных схем очевидно, что механизм диффузии является кооперативным (эстафетным), когда одновременно диффундирует большое количество атомов ($n > 30$) и возможны их столкновения. Следовательно, можно утверждать, что отсутствует доминирующее влияние вакансионного механизма.

Оценку коэффициента диффузии D для γ -Fe и N (фаза γ - Fe_4N) произведем по формуле

$$D = \frac{\Delta r^2}{6\tau}, \quad (6)$$

где τ – время диффузии; $\Delta r^2 = x^2 + y^2 + z^2$ – квадрат перемещения атомов относительно осей координат.

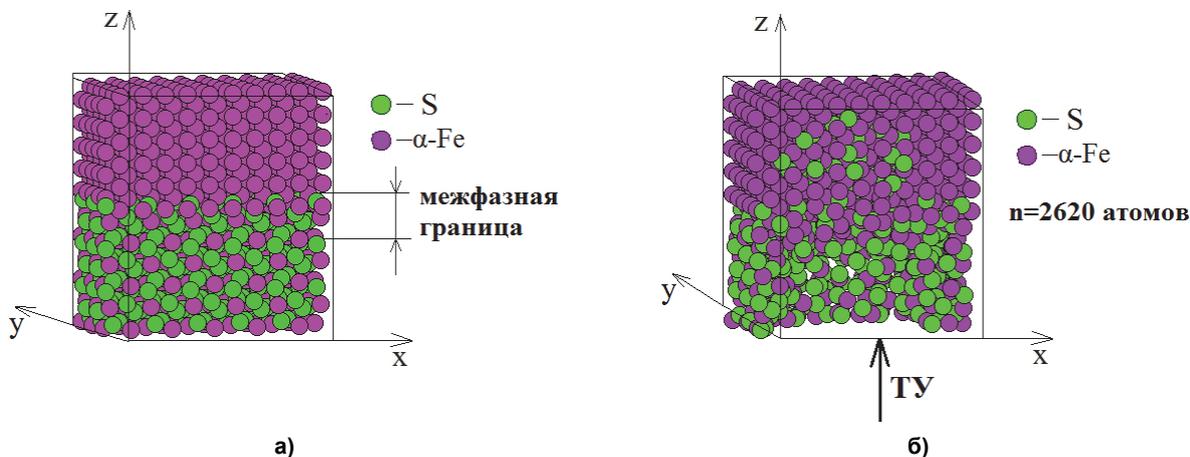


Рис. 3. Расположение атомов в кристалле решетки фазы FeS_2 ($T = 600 \text{ K}$, $P = 8,9 \text{ ГПа}$, $n = 2620$ атомов): а – исходное состояние; б – диффузия S_2

Расчет и конструирование

На рис. 4 показана зависимость среднего квадрата смещений атомов $\overline{\Delta r^2}$ от номера шага по времени. Полученные зависимости нелинейные, причем перемещение атомов N по отношению к атомам γ -Fe происходит ускоренно.

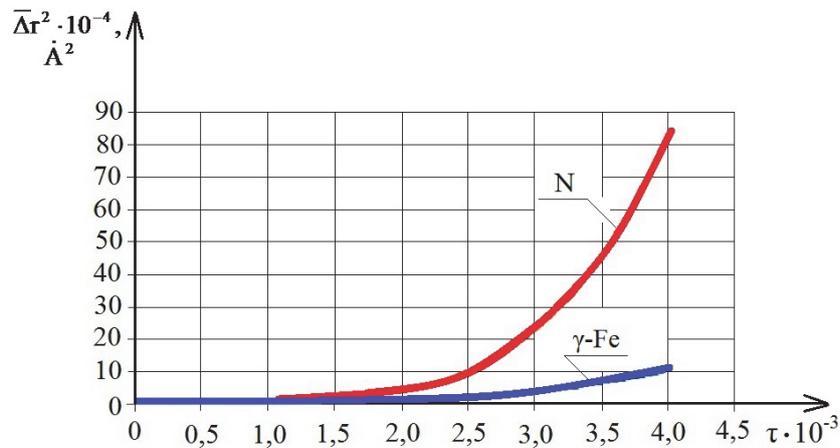


Рис. 4. Зависимость среднего квадрата смещений атомов от номера шага по времени для фазы Fe_4N ($T = 600 \text{ K}$, $P = 8,9 \text{ ГПа}$)

В табл. 1 приведены коэффициенты D для различных временных шагов, рассчитанные по формуле (6).

Полученные значения коэффициентов $D_{\gamma\text{-Fe}}$ несколько завышены от экспериментальных $D_{\text{эксп}} \approx 10^{-6} \dots 10^{-7} \text{ м}^2/\text{с}$. Однако расчетные значения D были получены для идеального кристалла без учета влияния дефектов решетки.

Для сравнения дадим оценку коэффициента диффузии D для α -Fe и S (фаза FeS_2), используя формулу (6).

На рис. 5 и 6 показана зависимость среднего квадрата смещений атомов $\overline{\Delta r^2}$ от номера шага по времени для Fe и S соответственно.

Таблица 1
Значения коэффициентов диффузии D для фазы $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}$
при $T = 600 \text{ K}$ и давлении $P = 8,9 \text{ ГПа}$

Время τ , с	$3 \cdot 10^{-13}$	$4 \cdot 10^{-13}$
D_N , $\text{м}^2/\text{с}$	$1,1 \cdot 10^{-4}$	$3,5 \cdot 10^{-4}$
$D_{\gamma\text{-Fe}}$, $\text{м}^2/\text{с}$	$2,8 \cdot 10^{-5}$	$4,6 \cdot 10^{-5}$

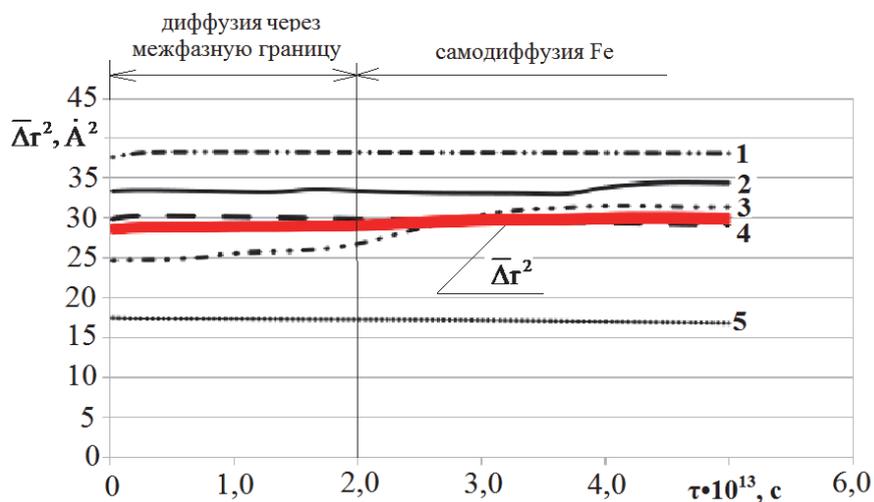


Рис. 5. Зависимость среднего квадрата смещений атомов от номера шага по времени для Fe

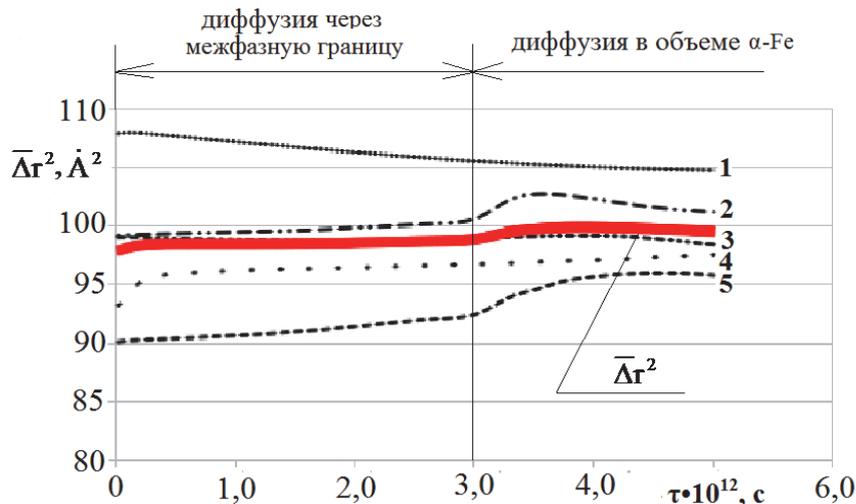


Рис. 6. Зависимость среднего квадрата смещений атомов от номера шага по времени для S

Для сбора и последующего анализа данных, необходимых при вычислении коэффициента диффузии, взяты по пять частиц Fe и S, находящихся около центра сферы приложения внешней силы. Среднее значение $\overline{\Delta r^2}$ на рис. 5 и 6 показано жирной линией.

В табл. 2 приведены коэффициенты D для фазы FeS₂, рассчитанные по формуле (6).

Таблица 2
Значения коэффициентов диффузии D для фазы FeS₂ при T = 600 К и давлении P = 8,9 ГПа

Сера S		
Среда	Межфазная граница	Объем в α-Fe
D, м ² /с	$5,5 \cdot 10^{-6}$	$8,5 \cdot 10^{-6}$
Железо α-Fe (самодиффузия)		
Среда	Межфазная граница	Объем в α-Fe
D, м ² /с	$025,5 \cdot 10^{-7}$	$0,3 \cdot 10^{-7}$

3. Выводы

1. Моделирование диффузионных процессов в сформированных из кристаллических решеток кристаллитах показало, что как в поверхностных фазах, так и в фазах подслоя под действием ТУ в процессе диффузии одновременно участвует большое количество атомов ($n > 30$ атомов), то есть речь идет о кооперативной диффузии. Данная диффузия носит эстафетный характер, когда в процессе перемещения атомов происходят их столкновения и передача кинетической энергии.

2. При кооперативной диффузии преимущественная роль вакансионной диффузии, характерная для обычного термического воздействия в виде плавного нагрева, значительно уменьшается.

3. Для поверхностных фаз, например, для фазы Fe₄N имеет место повышенный коэффициент диффузии, что связано с уменьшенной поверхностной энергией кристаллита по сравнению с объемной энергией, характерной для фаз подслоя.

4. Коэффициенты диффузии для примесей (N, S) значительно превосходят коэффициенты самодиффузии Fe как в поверхностных слоях, так и в подслое.

5. Образование вторичных фаз на поверхности происходит за счет реакционной диффузии, вследствие высокого средства ингредиентов (O₂) к электрону.

4. Обсуждение и применение. Используемый нами при исследовании стандартный пакет программ XMD Дж. Рифкина позволяет оценить коэффициенты диффузии D с достаточной точностью. Сложнее обстоит дело с потенциалами ППВ, описывающими физико-механические свойства атомов. Использование готовых ППВ для монофаз дает положительные результаты. Для полиметаллических (металлоидных и газовых) фаз первоначально использовались общие

положения с наличием численных значений ППВ, приведенные в ряде работ, из которых следует выделить работу М. Баскеса. Затем методом подгонки осуществлялась корректировка исходных ППВ с целью достижения необходимого результата.

Литература

1. Маленко, П.И. Температурные поля и эксплуатационные свойства пар трения скольжения со смазочным материалом / П.И. Маленко, В.К. Зеленко, Д.М. Левин; под ред. Ю.Н. Дроздова. – М.: Машиностроение, 2011. – 239 с.
2. Маленко, П.И. Аномальное ускорение диффузии в поверхностных слоях сталей при трении скольжения со смазочным материалом / П.И. Маленко, А.Ю. Леонов // Изв. ТулГУ. Техн. науки. – 2013. – Вып. 10. – С. 19–26.
3. Дроздов, Ю.Н. Структурно-фазовые превращения в поверхностных слоях сталей при трении скольжения / Ю.Н. Дроздов, П.И. Маленко // Трение и износ. – 2014. – Т. 35, № 1. – С. 87–98.
4. Дроздов, Ю.Н. Структурно-фазовые превращения в контактирующих поверхностных слоях сталей с покрытиями при трении скольжения со смазочным материалом / Ю.Н. Дроздов, П.И. Маленко // Вестн. машиностроения. – 2013. – № 10. – С. 38–45.
5. Маленко, П.И. Модельные представления термического удара при трении скольжения со смазочным материалом и оценка его влияния на структурно-фазовые превращения в поверхностных слоях сталей / П.И. Маленко, А.Ю. Леонов // Изв. ТулГУ. Техн. науки. – 2013. – Вып. 4. – С. 179–194.
6. Rifkin, J. XMD Molecular Dynamics Program [Electronic resource] / J. Rifkin. – University of Connecticut, Center for Materials Simulation, Storrs, CT, 2002. – 104 p. – <http://xmd.SourceForge.net/> (accessed: 18.02.2011).
7. Baskes, M.I. Modified embedded-atom potentials for cubic materials and impurities / M.I. Baskes // Physical Review B. – 1992. – Vol. 46. – № 5. – P. 2727–2742.

Маленко Павел Игоревич. Кандидат технических наук, доцент кафедры «Сварка, литье и технология конструкционных материалов», Тульский государственный университет (Тула), malenko@tsu.tula.ru.

Поступила в редакцию 10 июля 2014 г.

**Bulletin of the South Ural State University
Series “Mechanical Engineering Industry”
2014, vol. 14, no. 3, pp. 22–29**

STUDY AND IMPLEMENTING OF MOLECULAR DYNAMICS METHOD, ON THE DIFFUSION PROCESSES UNDER SLIDING FRICTION WITH LIFETIME LUBRICATION IN SURFACE LAYERS OF THE NITROCARBURIZED HEAT-RESISTING STEELS

P.I. Malenko, Tula State University, Tula, Russian Federation, malenko@tsu.tula.ru

The features of the method of molecular dynamics analysis of diffusion mechanisms under the influence of thermal shock in relation to the phases of the surface layer formed in the surface layers of nitrocarburized heat-resisting steels during sliding friction with the resource lubrication.

Keywords: method of molecular dynamics simulation of diffusion processes nitrocarburized heat-resisting steels, the process of sliding friction, lubrication mode resource.

References

1. Malenko P.I., Zelenko V.K., Levin D.M. *Temperaturnye polya i ekspluatatsionnye svoystva par treniya skol'zheniya so smazochnym materialom* [Temperature Fields and Operational Parameters of Sliding Friction Pairs with Lubricators]. Moscow, Mashinostroenie Publ., 2011. 239 p.
2. Malenko P.I., Leonov A.Yu. [Abnormal Diffusion Acceleration in Surface Steels Layers under Sliding Friction with Lubricator]. *Izvestiya TulGU. Tekhnicheskie nauki* [Izvestia TulGU. Technical Sciences], 2013, iss. 10, pp. 19–26. (in Russ.)
3. Drozdov Yu.N., Malenko P.I. [Structural-Phase Change in Surface Layers of Steels under Sliding]. *Trenie i iznos* [Friction and Wear], 2014, vol. 35, no. 1, pp. 87–98. (in Russ.)
4. Drozdov Yu.N., Malenko P.I. [Structural-Phase Change in Contacting Surface Layers of Steels with Covers under Sliding Friction with Lubricators]. *Vestnik mashinostroeniya* [Mechanic Engineering Bulletin], 2013, no 10, pp. 38–45. (in Russ.)
5. Malenko P.I., Leonov A.Yu. [Model Approximation of the Temperature Shock under Sliding Friction with Lubricator and Evaluation of its Influence on Structural-Phase Change in Surface Layers of Steels]. *Izvestiya TulGU. Tekhnicheskie nauki* [Izvestia TulGU. Technical Sciences], 2013, iss. 4, pp. 179–194. (in Russ.)
6. Rifkin J. XMD Molecular Dynamics Program. University of Connecticut, Center for Materials Simulation, Storrs, CT, 2002. 104 p. – <http://xmd.SourceForge.net/> (accessed: 18.02.2011).
7. Baskes, M.I. Modified Embedded-Atom Potentials for Cubic Materials and Impurities. *Physical Review B*, 1992, vol. 46, no 5, pp. 2727–2742.

Received 10 July 2014