

反应合成 Cu/FeS 复合材料摩擦磨损 分子动力学模拟

洪振军, 陈敬超, 冯 晶, 胡付立

(昆明理工大学 稀贵及有色金属先进材料教育部重点实验室
云南省新材料制备与加工重点实验室, 云南 昆明 650093)

摘要:通过分析摩擦磨损试验后 Cu//FeS 复合材料的透射电子显微镜和扫描电子显微镜照片, 分别建立 Cu//Cu 接触表面和 Cu//FeS 接触表面两种模型. 分子动力学模拟表明, 铜铜摩擦副间主要发生黏着磨损; Cu//FeS 摩擦过程中, FeS 形成结实且紧密的层状结构, 并且沿密排面 (0001) 方向滑移, 且滑动只发生在中间层内部. 试验结果证实 Cu//FeS 复合材料耐磨性能优于纯铜摩擦材料, FeS 自润滑材料在铜基复合材料中起到了良好的减磨作用.

关键词: 复合材料; 摩擦磨损; 分子动力学; 原位合成; 自润滑

中图分类号:

文献标志码: A

文章编号: 1004-0595 (2008) 05-0406-05

金属基固体自润滑材料是固体润滑剂作为组元加入金属基体中形成的复合材料, 其摩擦特性主要取决于金属基体材料物理力学性能及摩擦过程中固体润滑剂发生转移和形成润滑膜的结构和性能^[1]. 应用计算机模拟手段研究摩擦微观形态, 对于分析自润滑材料的摩擦机理具有重要指导意义.

Wu^[2]等对自组装单层膜 (SAM) 在滑动摩擦条件下的性能进行了模拟, 结果表明, 在临界摩擦高度以下, SAM 层结构被破坏从而丧失自润滑作用. 王家峻等^[3]采用分子动力学模拟方法对受限于两相对滑动硅板之间的水分子进行研究, 发现加了双电层的系统中上板受到的摩擦振幅比不带电壁面要大, 平均摩擦力相对较小.

国内外模拟流体或有机润滑剂的文章较多, 但研究金属以及金属基固体自润滑材料的文献还很少, 尤其用计算机模拟的方法描述 FeS 在复合材料中的自润滑机理的文章还未见报道. 本文应用分子动力学理论, 对 Cu/FeS 复合材料与纯铜摩擦副间的摩擦行为进行模拟计算, 并分析 FeS 在摩擦过程中的自润滑作用机理.

1 模型的实验依据与计算方法

硫化亚铁 (FeS) 具有密排六方晶体结构^[4-5], 与

BN 的结构相似, $a_0 = 0.597 \text{ nm}$, $c_0 = 1.174 \text{ nm}$, 熔点高达 1100°C , 变形抗力小, 易延密排面滑移^[6-11], 从而对避免胶合、黏着和提高边界润滑金属的耐磨性有利, 因此可以显著降低摩擦副的磨损.

1.1 试验结果

本文选用 Cu//FeS 复合材料与纯铜构建摩擦副, 在 MM-200 摩擦试验机上进行摩擦磨损试验, 摩擦条件: 垂直载荷 50 N , 滑动速度为 0.3768 m/s , 磨损时间为 10 h .

图 1(a), (b) 为复合材料经摩擦试验后的 TEM 图, 白色为第二相 (FeS), 黑色为铜基体, 可以清晰地看出, FeS 呈颗粒状分布在铜基体中, 且与基体之间几乎没有过渡层生成. 图 1(c) 为复合材料经摩擦试验后的 SEM 形貌图, 从图中可以看出, 存在两种不同的摩擦形貌, 平滑部分 (A 区域) 为 FeS 自润滑增强体磨损后的形貌, 粗糙部分 (B 区域) 为铜基体摩擦后得到的黏着和疲劳磨损形貌.

1.2 MD 模拟

摩擦副间无介入第三体的情况下, 本文依据摩擦实验得到的 TEM 和 SEM 形貌图分别建立 Cu//Cu 和 Cu//FeS 为接触表面的分子动力学模型, 模拟相同条件下的两种摩擦副微观磨损形貌.

本文设计的 Cu//FeS 复合材料摩擦模型分为

基金项目: 云南省应用基础研究计划重点项目 (2006E0003Z).

收稿日期: 2007-12-25; 修回日期: 2008-04-13 联系人陈敬超, e-mail: chenjingchao@kmust.edu.cn

作者简介: 陈敬超, 男, 1962 年生, 硕士, 教授, 目前主要从事金属材料及复合材料制备技术与基础理论.

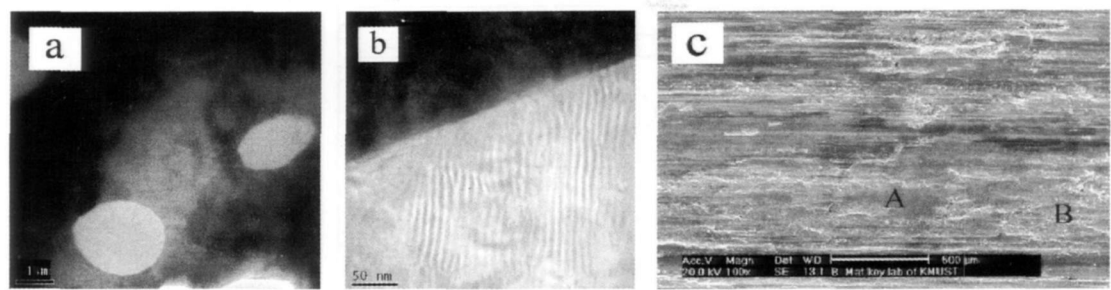


Fig 1 TEM image of 15% Cu/FeS composite (a), (b) and SEM image of worn surface (c)
图 1 15%Cu/FeS 复合材料 TEM 图 (a), (b) 和磨损后表面 SEM 图 (c)

三部分,最上层为纯铜层,在其上施加 [001] 方向的载荷和 [010] 方向的作用力,中间层为 FeS,下层为铜基体层.而 Cu//Cu 摩擦副模型上下两部分均为铜基体组成,没有中间层 (第三体) 存在,具体计算参数见表 1

Cu//FeS 摩擦副模型中,基体与基体采用 Morse

表 1 计算参数 (1 N = 10⁻¹⁷ gÅ · fs⁻²)

Table 1 Calculation parameters								
Friction pair	Model size (x × y × z) / Å	Boundary condition	Temperature control method	[001] Load / (gÅ · fs ⁻²)	[010] Load / (gÅ · fs ⁻²)	Ensemble	Step size / fs	Step number
Cu/Cu	21. 6882	2d (x, y)	Nose-Hoover	- 5 ×10 ⁻²⁶	5 ×10 ⁻²⁵	NVT	1	10 000
	173. 505							
	21. 6882							
Cu/FeS	28. 9176	2d (x, y)	Nose-Hoover	- 5 ×10 ⁻²⁶	5 ×10 ⁻²⁵	NVT	1	10 000
	86. 7528							
	26. 2128							

势^[13],基体与 FeS 润滑层以及中间层内部的作用力选用 LJ 势,参数均根据文献 [12]. Cu//Cu 摩擦副模型中原子间的作用力均采用 Morse 势^[13].

2 模拟结果与分析

2.1 前期磨损阶段 (0~4 0 ps)

在复合材料基体中,FeS 呈颗粒状存在,但由于截取的 MD 原胞很小,同时 TEM 图表明,增强体与

基体的界面清晰,没有过渡层生成,可以近似看作 FeS 与 Cu 为层状结合.当受到剪切应力作用时,中间层会沿 (0001) 晶面滑移,在摩擦表面形成结实、紧密而规则的层状结构,且滑动变形主要在 FeS 层内部进行,属于晶内滑动,模拟结果与松永正久对六方结构润滑机理的论述一致^[14].

摩擦 2 5 ps 时,Cu//Cu 摩擦副下层铜基体变形严重,但摩擦副间并无损伤出现,如图 2(a)所示,

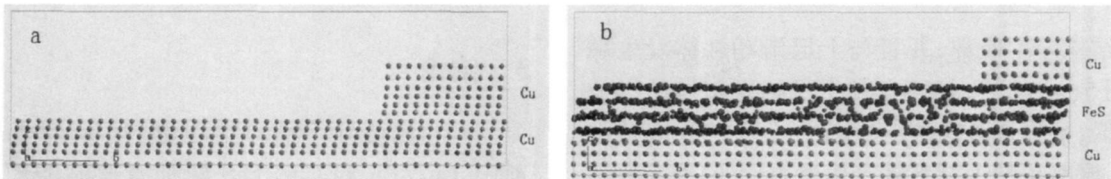


Fig 2 Morphologies of (a) Cu//Cu and (b) Cu//FeS friction pairs at 2.5 ps
图 2 两种摩擦副 2.5 ps 时局部微观形貌图 (a): Cu//Cu, (b): Cu//FeS

说明在短时间内,纯铜滑板在一定程度上可以减少磨损量,这主要是由于纯铜具有优良的韧性和塑性.而有 FeS 层存在的 Cu//FeS 摩擦副中,下层铜基体材料只有微小的变形,且变形发生在很小的区域内,如图 2(b)所示,上层铜基体的原子 [001] 方向位移

很小.

计算发现,Cu//FeS 摩擦副运动过程中,下层基体的温度较低,上层基体的温度发生较大变化,尤其是接触表面,温度变化严重且剧烈,变化趋势如图 3 所示. Cu//Cu 摩擦副在前期磨损过程中,体系在

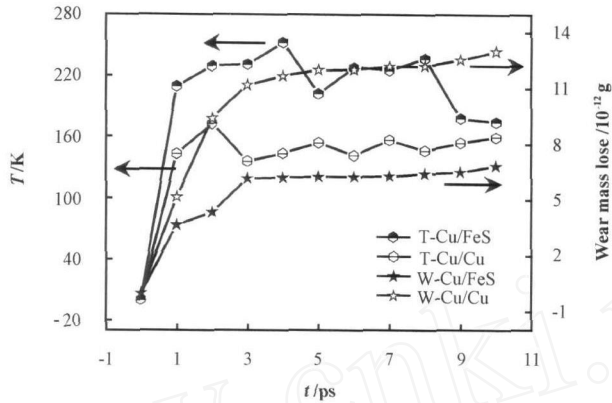


Fig 3 Surface temperatures and wears of two different surfaces
图 3 两种摩擦副表面温度和磨损量曲线图

2.0 ps 时出现温度的最高点,主要是由于摩擦副表面产生的热量瞬间增大,超过铜基体内部耗散的实际热量,温度不断升高,但由于纯铜的导热率较高 $[380\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})^{[15]}]$,耗散的热量逐渐增加,3.0 ps 以后,体系的温度基本保持稳定.另外,由于摩擦副的物性相同,体系产生的热量平均分配到摩擦副,因此摩擦表面的温度并不是很高.而 Cu//FeS 摩擦副的物性相差较大,热量会较多的传到上层铜基体,故造成热量难于耗散,发生热积累,接触表面温度不断升高,受到不稳定的热影响^[16].在 4.0 ps 以后,温度降低,主要是因为摩擦过程中 FeS 形成结合层并发生内部滑移而消耗了一部分热量.同时导热性会

随着温度的变化而发生改变^[17],所以在摩擦过程中,摩擦副的热量分配比例发生动态变化,不同物性时这种波动更加明显.

从磨损量曲线(图 3)可以得出,Cu//Cu 摩擦副的磨损量远远高于 Cu//FeS 摩擦副的磨损量,并且从 8.0 ps 开始,纯铜摩擦副的接触表面发生损坏使磨损量升高,而 Cu//FeS 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 FeS 的存在起到了很好的减磨作用.

2.2 后期磨损阶段(4.0~10.0 ps)

当磨损进行到 4.0 ps 时(如图 4 所示),Cu//Cu 摩擦副已经出现了相当严重的磨损区域,说明下层

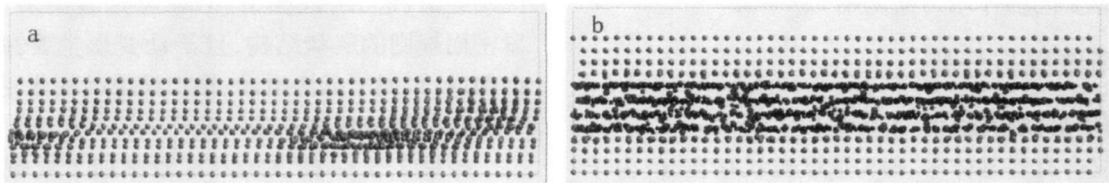


Fig 4 Morphologies of (a) Cu//Cu and (b) Cu//FeS friction pairs at 4.0 ps
图 4 两种摩擦副 4.0 ps 时局部微观形貌图 (a): Cu//Cu, (b): Cu//FeS

基体的结构发生破坏,并且与上层滑动基体发生黏着,如图 5(a), (b).这不仅使下层纯铜基体的机械性能降低,磨损逐渐增加,产生图 1(c)中 B 区域磨损形貌,同时也使上层基体产生严重形变,摩擦表面变得粗糙.

Cu//FeS 摩擦副在磨损 4 ps 后,上、下层基体未见损坏,只是中间层(FeS 层)的滑移面发生微小损伤,图 5(c), (d)所示,并且摩擦副接触表面非常平滑,说明 FeS 层的存在,不仅能够避免复合材料中铜基体不受损伤,还能很好地保护对偶件结构,从而起到良好的润滑作用.

3 结论

a 通过分子动力学理论对 Cu//FeS 复合材料中,Cu//Cu 和 Cu//FeS 两种摩擦副的摩擦过程进行计算模拟,模拟结果与实验数据吻合.

b Cu//FeS 摩擦过程中,FeS 形成结实且紧密的层状结构,并且沿密排面(0001)方向滑移,且滑动只发生在中间层内部,这符合六方结构润滑材料的摩擦机理,与实验结果一致.

c 在后期磨损阶段,FeS 自润滑材料的存在,能够很好地保护滑动铜基体,有效地延长对偶件的

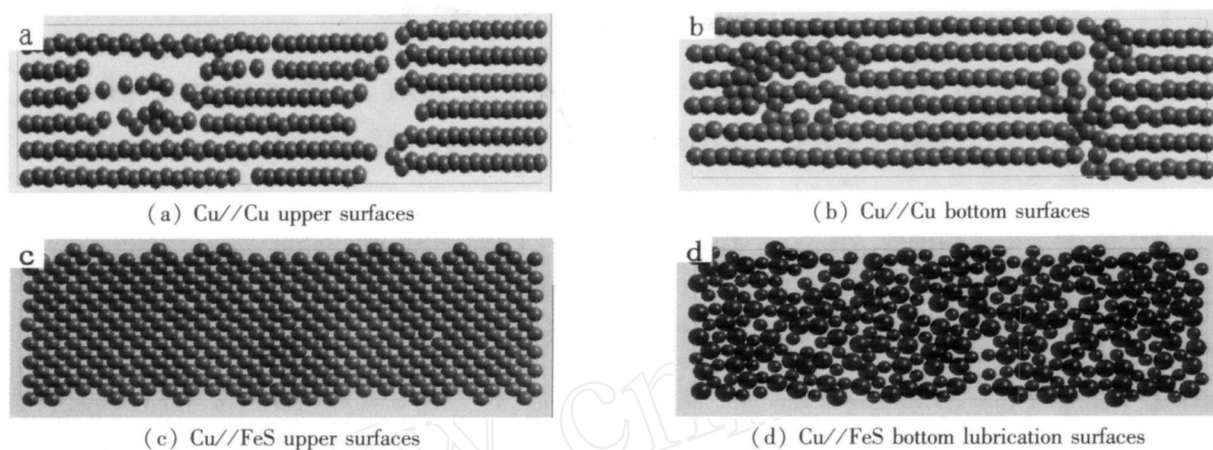


Fig 5 Morphologies of upper and bottom surfaces in Cu//Cu and Cu//FeS friction pairs

图 5 两种摩擦副 4 ps 时上下表面原子形貌图

使用寿命.

d FeS 自润滑材料的存在,降低了复合材料的磨损量.

参考文献:

- [1] 刘如铁,李溪滨,程时和. 金属基固体自润滑材料的研究概况[J]. 粉末冶金工业, 2001, 11(3): 51-56.
Liu R T, Li X B, Cheng S H. General Situation of Some Metal Matrix Solid Self-Lubrication Material[J]. Powder Metallurgy Industry, 2001, 11(3): 51-56.
- [2] 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.
- [3] 王家峻,林晓辉,杨决宽,陈云飞. 双电层对纳米流体润滑与摩擦影响的 MD 模拟[J]. 传感技术学报, 2006, 5(19): 1 655-1 658.
Wang J J, Lin X H, Yang J K, Chen Y F. Molecular Dynamics Simulation of the Influence on Nanoscale Fluid Lubrication and Friction of Electric Double Layer[J]. Chinese Journal of Sensors and Actuators, 2006, 5(19): 1 655-1 658.
- [4] Jing J Z, Larsen R K, Lin R, Mørup S, Chorkendorff I, Nielsen K, Hansen K, West K. Mechanochemical Synthesis of Fe-S Materials[J]. Journal of Solid State Chemistry, 1998, 138: 114-125.
- [5] Chin P P, Ding J, Yi J B, Lin B H. Synthesis of FeS₂ and FeS nanoparticles by high-energy mechanical milling and mechanochemical processing[J]. Journal of Alloys and Compound, 2005, 390: 255-260.
- [6] 王海斗,徐滨士,刘家浚,等. 基体状态对 FeS 层固体润滑性能的影响[J]. 润滑与密封, 2005, (1): 34-36.
Wang H D, Xu B S, Liu J J, et al. Influence on the Solid Lubrication of Iron Sulfide Layer from Substrate State[J]. Lubrication Engineering, 2005, (1): 34-36.
- [7] William M, Skinner H, Wayne N, Allen R, Pratt. XPS identification of bulk hole defects and itinerant Fe 3d electrons in natural troilite (FeS) [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2004, 68(10): 2 259-2 263.
- [8] 刘先黎,杜锋,王萍. Ni-nmFeS 复合镀层耐磨性能研究[J]. 电镀技术, 2001, (1): 9.
Liu X L, Du F, Wang P. Investigation of Anti-friction Mechanism for Ni-nmFeS Coatings[J]. Technology of Brush Coating, 2001 (1): 9.
- [9] Lavrentyev A A, Gabrelian B V, Nikiforov I Y. The electron energy structure of some sulfides of iron and copper[J]. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 2004, 137/140: 495-498.
- [10] Gao W, Yin H, Cui Q L. Behavior of structural metastability in nanocrystalline FeS[J]. Appl Phys A, 2004, (78): 749-751.
- [11] Masayuki Uda. The Structure of tetragonal FeS. Zeitschrift Fur Anorganische und Allgemeine Chemie, 1968: 94-109.
- [12] Michael R P, Igor Y G, Lin T T. Molecular dynamics simulation of water in contact with an iron pyrite FeS₂ surface. Journal of Chemical Physics 2004, 1(120): 1 943-1 950.
- [13] 赵艳红,李英骏,杨志安,张广财. 带孔洞的金属拉伸的分子动力学[J]. 计算物理. 2006, 3(23): 343-349.
Zhao Y H, Li Y J, Yang Z A, Zhang G C. Molecular Dynamics Simulation of Cu with a Hole Under Minus Static Pressures. Chinese Journal of Computational Physics, 2006, 3(23): 343-349.
- [14] 松永正久. 固体润滑手册[M]. 北京:机械工业出版社, 1986.
- [15] 戴利民,林吉忠,刘越,丁新华. 受电弓滑板受流摩擦中体温升的模拟计算分析[J]. 铁道学报, 2002, 5(24): 56-61.
Dai L M, Lin J Z, Liu Y, Ding X H. Calculation and study on strip cubage temperature of pantograph pan in sliding electric contact abrasion[J]. Journal of the China Railway Society, 2002, 5(24): 56-61.
- [16] 张永振. 材料的干摩擦学[M]. 北京:科学出版社, 2007.
- [17] Abdel-Aal Hisham A. On the connection of thermal dilatation to protective layer formation in the fretting of metallic tribo-specimens[J]. Wear, 2001, 247: 76-78.

Mol ecul ar Dyna mi c Simul ati on of Fri cti on Performance of Cu // FeS Com posi te by In-si tu Method

HONG Zhen-jun, CHEN Jing-chao, FENG Jing, HU Fu-li

(1. Key Laboratory of Advanced Materials of Precious-Nonferrous Metals, Education Ministry of China,
Kunming University of Science and Technology, Kunming, Yunnan 650093, P. R. CHINA)

Abstract: Analyzed the Transmission Electron Microscope (TEM) and Scanning Electron Microscope (SEM) pograms from experiments, then Cu//Cu and Cu//FeS friction surfaces were built in this paper. As the results of Molecular dynamic, which showed the wear mechanism of Cu//Cu friction pair was induced by adherence. The Self-lubricating mechanism of FeS in the copper-matrix composite were analyzed, too. The result showed the tribological characteristics of Cu//FeS composite was excellent than pure copper.

Key words: composites material, friction and wear, molecular dynamic simulation, in-situ, self-lubricating

Author: CHEN Jing-chao, male, born in 1962, Professor, e-mail: chenjingchao@kmust.edu.cn