

MoS₂ 在空间对接摩擦材料烧结过程中的行为变化

姚萍屏¹, 邓军旺¹, 熊翔¹, 袁国洲¹, 张兆森¹, 靳宗向²

(1. 中南大学 粉末冶金国家重点实验室, 长沙 410083;

2. 上海航天技术研究院 805 所, 上海 201108)

摘要: 采用粉末冶金技术制备了空间对接用铜基摩擦材料, 利用 X 射线衍射及定量化学分析技术对 MoS₂ 在材料烧结过程中的变化行为及与其他组元之间的作用进行研究。结果表明, MoS₂ 在加压烧结过程中存在三个方面的反应: 在高温下分解成 Mo 和 S, 并造成了 S 元素的损失; 与 Cu 作用形成了复杂的铜钼硫化物; 与 Cu 反应生成了 Cu 的硫化物, 该类化合物具有与 MoS₂ 相类似的层状结构, 有一定的润滑作用。MoS₂ 高温分解后或 MoS₂ 与 Cu 反应产生的 Mo 元素与石墨反应形成了 Mo 的碳化物。另外, 双飞粉的加入不仅与材料中的 Mo 元素作用形成 CaMoO₄, 并且改变了铜钼硫化物、Cu 的硫化物以及 Mo 的碳化物中各元素的摩尔比。

关键词: MoS₂; 加压烧结; 摩擦材料; 铜基; 空间对接

中图分类号: TF 125.9

文献标识码: A

Transformation of MoS₂ during sintering process of space docking friction material

YAO Ping-ping¹, DENG Jun-wang¹, XIONG Xiang¹, YUAN Guo-zhou¹, ZHANG Zhao-sen¹, JIN Zhong-xiang²

(1. State Key Laboratory of Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China;

2. Shanghai Academy of Spaceflight Technology, Institute 805, Shanghai 201108, China)

Abstract: Cu-based friction material was prepared by powder metallurgy (P/M) technique. The transformation of lubricant MoS₂ and its action with other component in material during sintering were studied by X-ray diffraction and quantitative chemistry analysis. The results show that there are three reactions of MoS₂ in sintering process as follows: a part of MoS₂ decomposes into Mo and S at higher temperature, results the loss of S element; another part of MoS₂ responds with Cu into an intricate compound made of Cu, Mo and S elements; the surplus part of MoS₂ reacts with Cu into copper sulfide during sintering. Mo element reacts with graphite into molybdenum carbide. The heavy calcium carbonate powder added could react with Mo element into CaMoO₄, and change the mole ratio of Cu-Mo-S intricate compound, copper sulfide and molybdenum carbide.

Key words: MoS₂; pressure sintering; friction material; Cu-based; space docking

空间对接摩擦材料是航天器与航天器或空间站交汇对接时的关键部件之一, 直接关系到航天器空间对接的成败, 其作用是: 以热能的形式吸收及消耗航天器对接撞击时的部分动能, 以达到摩擦制动、过载保护以及缓冲耗能等目的。根据功能和环境要求, 空间

对接摩擦材料采用粉末冶金摩擦材料。基于基体组元的不同, 粉末冶金摩擦材料可分为: 铁基、铜基和铁铜基摩擦材料。周宇清等^[1]指出, 铜基粉末冶金摩擦材料在真空及大气环境中均具有稳定的摩擦磨损性能, 基本能满足空间对接系统对摩擦材料性能的要求。

基金项目: 国家高技术研究发展计划资助项目(2003AA305680)

收稿日期: 2006-09-07; 修订日期: 2006-12-04

通讯作者: 姚萍屏, 研究员; 电话: 0731-8876614; E-mail: ppyao@mail.csu.edu.cn

铜基粉末冶金摩擦材料以铜和铜合金为基体, 添加调节摩擦磨损性能的润滑组元和摩擦组元。润滑组元的选择对材料摩擦性能的稳定有着非常重要的影响。MoS₂ 和石墨是广泛应用于粉末冶金摩擦材料中的固体润滑组元^[2-4]。通常认为, 石墨和 MoS₂ 均具有六方晶系层状结构, 层与层之间的结合力较弱, 而层内原子间的结合力强, 因此, 层与层之间产生了一个低剪切应力面, 当层与层之间受到很小的剪切力时, 很容易沿分子层断裂而形成滑移面, 是比较理想的润滑组元。MoS₂ 与石墨相比, 在真空状态下具有摩擦因数小、热稳定性好以及较强的抗辐射性能^[5], 是一种良好的真空润滑组元, 广泛应用于真空状态下的润滑领域^[6-9]。张兆森等^[10-11]指出, 在一种材料中同时添加 MoS₂ 和石墨, 可以明显改善材料的润滑性能, 石淼淼^[12]把这种效应称为润滑剂的协同效应。Kato 等^[13-15]研究发现, MoS₂ 在铜基和铁基摩擦材料烧结过程中均被分解, 形成了一些新的物相, 但并没有针对这些新相的形成原因和机理进行分析。在空间对接用铜基摩擦材料的设计和研究过程中发现, 采用保护气氛加压烧结时, MoS₂ 不仅发生了分解, 而且与材料中的其他元素反应形成了一些新的物相, 这些新相与材料中其他组元共同影响材料的摩擦性能, 与传统 MoS₂ 的润滑作用存在实质性区别。因此, 有必要研究 MoS₂ 在烧结过程中的变化行为, 分析其新相产生的原因和机理。本文作者利用 X 射线衍射分析及定量化学分析等技术, 对 MoS₂ 在烧结过程中的行为进行了研究。

1 实验

1.1 试样制备

试样组分配比见表 1。按表 1 中的比例称取粉末原料, 将粉末原料在混料器中混合 6~8 h; 混合料在 350~500 MPa 的压力下冷压成形, 置于加压烧结炉中烧结, 炉温在低于 450 °C 时采用 H₂ 气保护, 炉温在高于 450 °C 时采用 Ar 气保护, 烧结温度为 780~850 °C, 烧结保温压力为 1.5~2.5 MPa, 保温时间为 2 h。

表 1 各试样的成分配比

Table 1 Composition of samples(mass fraction, %)

Sample	Cu	Sn	Graphite	MoS ₂	Heavy calcium carbonate powder	SiO ₂	Others
A1	Bal.	4.0~6.5	2.5~4.0	6~10	-	-	-
A2	Bal.	3.5~6.0	2.5~4.0	6~10	4~6	-	-

1.2 测试分析

用日本产的 3014 型 X 射线衍射仪(XRD)对烧结前、后的试样进行物相分析。用美国 LECO 公司的 CS-444 型碳/硫分析仪对烧结后的试样中 Mo 和 S 元素的含量进行定量检测。

2 结果与分析

2.1 试样烧结前后 MoS₂ 的变化

图 1 所示为试样 A1 烧结前的 XRD 谱。从图中可以看出, 存在明显的 MoS₂ 衍射峰。图 2 所示为试样 A1、A2 和 A3 烧结后的 XRD 谱。对比图 1 和 2 可知, 试样烧结后, 没有出现 MoS₂ 的衍射峰, 而出现了一些新物相的衍射峰。从图 2 中可以看出, 试样 A1 烧结后出现了 Cu_{5.40}Mo₁₈S₂₄、Cu₂S、MoC 等新的物相, 而试样 A2、A3 烧结后出现的是 Cu_{10.98}Mo₁₈S₂₄、Cu₇S₄、Mo₂C 等新相, 与试样 A1 烧结后出现的新相有所区别。其原因在于 A2、A3 试样中加入了双飞粉, 双飞粉的加入使烧结中的反应变得更加复杂。Cu 的硫化物具有类似于 MoS₂ 的层状结构^[2, 12], 有一定的润滑性能。而 Mo 的碳化物具有很高的硬度、良好的热稳定性及抗磨蚀性能^[16-17]。在空间对接摩擦材料中, Mo 的碳化物作为一种新的摩擦组元影响材料的摩擦性能。

表 2 所示为试样烧结后, 由其中的 Mo 和 S 含量反推烧结前压坯中 MoS₂ 的含量。由反推结果可知, 以 Mo 元素反推得到的 MoS₂ 含量与压坯中的 MoS₂ 含量很接近, 说明在烧结过程中, Mo 元素并没有烧损; 而以 S 元素反推得到的 MoS₂ 含量比压坯中的 MoS₂ 含量少, 这表明 S 元素部分烧损。由于 MoS₂ 在加压烧结过程中发生了分解: $\text{MoS}_2 \xrightarrow{\text{高温}} \text{Mo} + 2\text{S}^{[15]}$, 分解后的 S 一部分与基体中的其他元素发生了反应生成了新相, 而另一部分直接以 S 蒸气的形式(Ar 气为惰性气体, 不与其反应)排出, 从而造成 S 元素的损失。尽管 MoS₂ 具有较高的热稳定性, 在 Ar 气保护气氛下, 它的分解温度高达 1 350~1 472 °C^[5]。发生分解

A3

Bal.

3.0-5.0

2.5-4.0

6-10

4-6

3-6

7-10

表 2 由烧结后试样中 Mo 和 S 的含量反推的 MoS₂ 含量

Table 2 Content of MoS₂ deduced from contents of Mo and S in sintered samples

Sample	Original content of MoS ₂ /g	Mass fraction/%		Content of MoS ₂ /g	
		Mo	S	Deduced from Mo	Deduced from S
A1	20	5.79	3.22	19.30	16.10
A2	20	6.02	3.13	20.06	15.60
A3	20	6.08	3.45	20.26	17.25

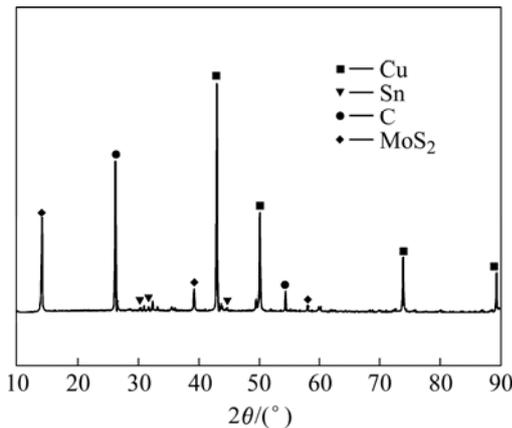


图 1 烧结前试样 A1 的 XRD 谱

Fig.1 XRD pattern of green sample A1

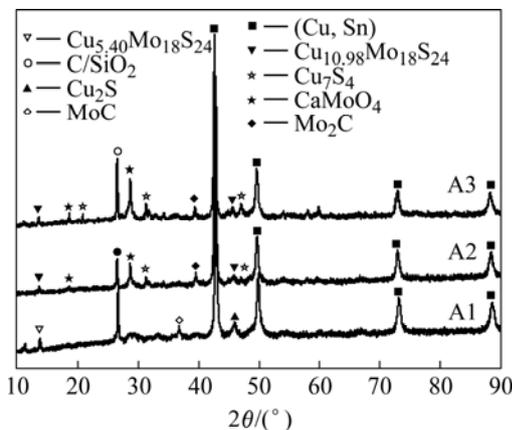


图 2 烧结后试样的 XRD 谱

Fig.2 XRD patterns of sintered samples

的原因主要是由于加压烧结过程当中, 其他反应的进行, 比如 MoS₂ 与 Cu 的反应等, 降低了 Mo 和 S 的生成自由能, 促进了 MoS₂ 的分解。

2.2 MoS₂ 与铜基体的作用

由 XRD 分析可知, 在加压烧结过程中, MoS₂ 与铜基体反应形成了复杂的铜钼硫化物以及 Cu 的硫化物。Cu 的硫化物具有与 MoS₂ 相类似的层状结构, 有一定的润滑作用。MoS₂ 与 Cu 的化学反应式为(以产

物 Cu₂S 为例)



根据文献[18]提供的热力学数据, 反应式(1)的生成自由能(kJ/mol)计算公式为:

$$\Delta G_1^\ominus = 173.78 - 0.1746T$$

令 $\Delta G_1^\ominus = 0$, 得生成 Cu₂S 的最低温度为 995 K, 即为 722 °C。从热力学角度看当温度高于 722 °C 时, 反应就可以进行。

2.3 钼的碳化物形成热力学分析

在加压烧结过程中, 材料中生成了 Mo 的碳化物。在烧结过程中可能存在以下反应:



反应式(2)、(3)、(4)和(5)的生成自由能(kJ/mol)计算公式分别为

$$\Delta G_2^\ominus = 285.40 - 0.0793T$$

$$\Delta G_3^\ominus = 532.84 - 0.1210T$$

$$\Delta G_4^\ominus = -16.91 + 0.0033T$$

$$\Delta G_5^\ominus = -71.78 + 0.0296T$$

由此可知, 反应式(2)和(3)为吸热反应; 而反应式(4)和(5)为放热反应。令 $\Delta G_2^\ominus = 0$, $\Delta G_3^\ominus = 0$, T 分别为 3599 和 4404 K, 这个温度远远大于烧结时的温度, 因此, 反应式(2)和(3)在烧结条件下是不存在的; 而反应式(4)和(5)在烧结温度范围内的自由能均小于 0(最高烧结温度时的自由能分别为 -13.204 和 -38.539 kJ/mol), 说明这两个反应式是可以进行的。由此可见,

Mo 的碳化物是由 MoS_2 高温分解及 MoS_2 与 Cu 反应形成的 Mo 元素与石墨反应生成, 而不是 MoS_2 与石墨直接反应所生成。

2.4 双飞粉的加入对形成新相的影响

图 3 所示为双飞粉的 XRD 物相分析结果, 可知添加的双飞粉主要成分为 CaCO_3 。由图 2 可以看出, CaCO_3 与试样中的 Mo 元素反应生成了 CaMoO_4 。对比试样 A1 与 A2 和 A3 烧结后产生的新相可知, 加入双飞粉前后, 铜钼硫化物由 $\text{Cu}_{5.40}\text{Mo}_{18}\text{S}_{24}$ 变成了 $\text{Cu}_{10.98}\text{Mo}_{18}\text{S}_{24}$, 而 Cu 的硫化物由 Cu_2S 变成了 Cu_7S_4 ; 并使 Mo 的碳化物由 MoC 变成了 Mo_2C 。由此可见, 双飞粉的加入改变了新相形成的自由能, 促使组成各新相的摩尔比发生了变化, 使烧结过程中各种反应变得更加复杂。

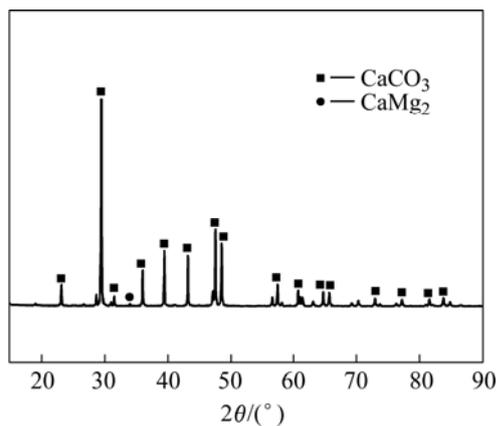


图 3 双飞粉的 XRD 谱

Fig.3 XRD pattern of heavy calcium carbonate powder

3 结论

1) 在加压烧结过程中, 一部分 MoS_2 在高温中分解成 Mo 和 S, 由于 S 不与保护性气氛 Ar 气反应, 从而以 S 蒸汽的形式排出, 造成 S 元素的损失; 一部分 MoS_2 与铜基体作用形成了铜钼硫复杂化合物; 其余 MoS_2 则与 Cu 发生反应生成了 Cu 的硫化物。

2) Mo 的碳化物的形成是由于 MoS_2 高温分解或 MoS_2 与 Cu 的反应产生的 Mo 元素与石墨反应形成, 而不是 MoS_2 直接与石墨反应所生成。

3) 添加双飞粉的主要成分是 CaCO_3 , 在烧结过程中不仅与试样中的 Mo 元素反应生成了 CaMoO_4 , 并且改变了铜钼硫化物、Cu 的硫化物以及 Mo 的碳化物各元素之间的摩尔比。

REFERENCES

- [1] 周宇清, 张兆森, 袁国洲. 模拟空间状态下的粉末冶金摩擦材料性能[J]. 粉末冶金材料科学与工程, 2005, 10(1): 50-54. ZHOU Yu-qing, ZHANG Zhao-sen, YUAN Guo-zhou. Powder abrasion material in simulated space state[J]. Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy, 2005, 10(1): 50-54.
- [2] 费多尔钦科 И. М. 现代摩擦材料[M]. 徐润泽, 等译. 北京: 冶金工业出版社, 1983. Fidorjinge И. М. Modern Friction Material[M]. XU Run-ze, et al, transl. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1983.
- [3] 李溪滨, 刘如铁, 程时和. 粉末冶金金属基固体自润滑材料摩擦学行为[J]. 润滑与密封, 1999(6): 53-55. LI Xi-bin, LIU Ru-tie, CHENG Shi-he. Tribological behavior of P/M solid self-lubricating material[J]. Lubricating and Sealing, 1999(6): 53-55.
- [4] 韩凤麟. 粉末冶金机械零件[M]. 北京: 机械工业出版社, 1987: 473-484. HAN Feng-lin. Machine Elements of Powder Metallurgy[M]. Beijing: China Machine Press, 1987: 473-484.
- [5] 天津市工业展览馆二硫化钼组. 二硫化钼[M]. 天津: 天津人民出版社, 1972: 4-12. The Molybdenum Disulphide Groups of Tianjin Industrial Exhibition Hall. Molybdenum Disulphide[M]. Tianjin: Tianjin People Press, 1972: 4-12.
- [6] Endo T, Iijima T, Kaneko Y, Nishimura M. Tribological characteristics of bonded MoS_2 films evaluated in rolling-sliding contact in a vacuum[J]. Wear, 1995, 190: 219-225.
- [7] Donnet C. Advanced solid lubricant coatings for high vacuum environments[J]. Surface and Coatings Technology, 1996, 80: 151-156.
- [8] 孙荣禄, 孙树文, 郭立新, 杨德庄. 固体润滑技术在空间机械中的应用[J]. 宇航材料工艺, 1999(1): 17-22. SUN Rong-lu, SUN Shu-weng, GUO Li-xin, YANG De-zhuang. Application of solid lubricating technique for space mechanism[J]. Space Navigation Material Technics, 1999(1): 17-22.
- [9] 郑冀, 欧阳锦林, 朱家佩. 真空长寿命子润滑电刷-滑环材料的研究[J]. 摩擦学学报, 1997, 17(2): 129-139. ZHENG Ji, OUYANG Jin-lin, ZHU Jia-pei. Study on long life brush slip-ring in vacuum[J]. Tribology, 1997, 17(2): 129-139.
- [10] 张兆森. 固体润滑组元对铜基复合材料性能的影响[J]. 湖南有色金属, 1996, 12(3): 37-39. ZHANG Zhao-sen. The influence of solid lubricant to the performance of Cu-based clutch material[J]. Hunan Nonferrous Metals, 1996, 12(3): 37-39.
- [11] Zhou Z R, Vincent L. Lubrication in fretting—a review[J]. Wear, 1999, 225/229: 962-967.
- [12] 石淼淼. 固体润滑材料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000.

- SHI Miao-miao. Solid Lubricative Materials[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2000.
- [13] Kato H, Takama M, Iwai Y, Washida K, Sasaki Y. Wear and mechanical properties of sintered copper-tin composites containing graphite or molybdenum disulfide[J]. Wear, 2003, 255: 573-578.
- [14] 白同庆, 佟林松, 李东生. MoS₂ 对铜基金属陶瓷摩擦材料性能的影响[J]. 材料工程, 2006(5): 25-27.
- BAI Tong-qing, TONG Lin-song, LI Dong-sheng. Effects of MoS₂ on properties of copper-based cermet friction materials[J]. Materials Engineering, 2006(5): 25-27.
- [15] 陈洁, 姚萍屏, 熊翔, 乔卫东. MoS₂ 在铁基摩擦材料烧结过程中的行为研究[J]. 非金属矿, 2003, 26(4): 50-52.
- CHEN Jie, YAO Ping-ping, XIONG Xiang, QIAO Wei-dong. The transformation of MoS₂ during sintering process of iron-based friction material[J]. Non-metallic Mines, 2003, 26(4): 50-52.
- [16] 刘宁, 刘逊芬. Mo₂C 相价电子结构及本质硬度[J]. 合肥工业大学学报, 1997, 20(4): 14-19.
- LIU Nin, LIU Xun-feng. Phase electronic structure and nature hardness of Mo₂C[J]. Hefei Industrial University Transaction, 1997, 20(4): 14-19.
- [17] 柳云骐, 刘晨光, 阙国和. 合成高比表面氮(碳)化钨(钼)研究综述[J]. 无机盐工业, 1998, 30(5): 14-16.
- LIU Yun-qi, LIU Cheng-guang, QUE Guo-he. A study review of synthetic high specific surface of nitride (carbide) tungsten(molybdenum)[J]. Inorganic Industry, 1998, 30(5): 14-16.
- [18] 梁英教, 车荫昌, 刘晓霞. 无机物热力学数据手册[M]. 沈阳: 东北大学出版社, 1993.
- LIANG Ying-jiao, CHE Yin-chang, LIU Xiao-xia. Thermodynamics Data Manual of Inorganic[M]. Shenyang: Northeast University Press, 1993.

(编辑 杨幼平)