

文章编号: 1004- 0609(1999)04- 0811- 04

WS₂ 微粉的物理性能及热稳定性^①

邢鹏飞¹ 柳卓² 由继龙³ 海力¹ 翟玉春¹

(1. 东北大学 材料与冶金学院, 沈阳 110006;

2. 锦州铁合金集团股份有限公司, 锦州 121005; 3. 沈阳冶炼厂, 沈阳 110025)

摘要: 采用 SEM, XRD, DTA, XPS 等手段, 测定了高纯 WS₂ 微粉的密度、组成与价态、结构、摩擦磨损性能等物理性质, 研究了高纯 WS₂ 微粉分别在空气、氢气和氮气中的热稳定性。实验结果表明: WS₂ 的平均密度为 $(7.72 \pm 0.02) \times 10^3 \text{ kg/m}^3$; S/W 比值约为 2.1, S 为 -2 价, W 为 +4 价; WS₂ 微粉晶体为 2H 结构; WS₂ 在空气中的热稳定性随着制备温度的升高而变好, 450 °C 下制备的 WS₂ 起始氧化温度为 246 °C, 1400 °C 下制备的 WS₂ 起始氧化温度为 570 °C; 1300 °C 下制备的 WS₂ 在氢气中的还原反应起始温度为 660 °C; 在密闭氮气中的最高热稳定温度为 1500 °C。

关键词: WS₂ 微粉; 物理性能; 热稳定性

中图分类号: TF793.6

文献标识码: A

高纯 WS₂ 具有耐酸碱侵蚀、耐负荷性能好、无毒无害、使用温度宽、润滑寿命长、摩擦系数低等优点, 可用于机械和加工工业的润滑^[1~3]。它作为一种新型的润滑材料, 用于特殊条件下如高温、腐蚀气氛及避免油污的润滑, 这在日、美等国都已形成了专利^[4~7], 而高纯 WS₂ 在国内尚无工业产品。WS₂ 的物理性质和热稳定性对其应用有着重要的影响, 所以研究 WS₂ 的物理性质和热稳定性是很有意义的, 也少见国内外对其物理性质和热稳定性的研究报道。

本文采用 SEM, XRD, DTA, XPS(X 射线光电子能谱) 等手段, 测定 WS₂ 的密度、组成与价态、结构、摩擦磨损性能等物理性质, 及 WS₂ 在空气、氢气、氮气中的热稳定性。

1 物理性质

1.1 密度

采用 ASTM D153~154 标准方法测定了

WS₂ 粉末的密度。测定条件为: 水溶液温度 $(25 \pm 0.5) \text{ }^\circ\text{C}$, 微粉在 105 °C 干燥 2 h, 溶剂为 KP-1 航空煤油。三次测得的 WS₂ 微粉的密度为 7.72×10^3 , 7.74×10^3 和 $7.71 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$, 平均值为 $(7.72 \pm 0.02) \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ 。

1.2 组成与价态

用 X 射线光电子能谱和扫描电镜分析了 WS₂ 粉末的组成与价态, 能谱分析证明 WS₂ 微粉中 S/W 比值为 2.19, S 为负 2 价, W 为正 4 价, 且没有检测到其它杂质元素。扫描电镜分析证明, S/W 比值为 2.10, 也未检测到其它杂质元素。

1.3 结构

用 X 射线衍射测得了 WS₂ 微粉的结构。WS₂ 粉末呈 2H 结构。

1.4 WS₂ 微粉的摩擦磨损性能

用 MHK-500 型环块磨损试验机对制备的 WS₂ 微粉作摩擦实验。将 WS₂ 粉料在 $6.86 \times 10^8 \text{ Pa}$ 的压力下压成 $12.5 \text{ mm} \times 12.5 \text{ mm} \times 19 \text{ mm}$ 的试块, 用 GCr15 钢作环材料, 在载荷 98

① 收稿日期: 1998-10-26; 修回日期: 1999-01-26 邢鹏飞(1966-), 男, 副教授, 博士

N 和线速度 0.5 m/s 条件下, 运转 10 min 后测得的结果如下: 摩擦系数为 0.21, 磨痕宽度为 5.65×10^{-3} m。

1.5 Ag-WS₂自润滑复合材料的摩擦磨损性能

采用与 1.4 相同工艺制备 WS₂ 的 Ag 基自润滑复合材料, 摩擦磨损性能试验结果如下:

(1) 在 26 °C, 50% RH 大气中, 载荷 29.4 N, 速率 1 m/s, 用 Ag-WS₂ 作栓, 用不锈钢作盘, 转动 1h。摩擦系数为 0.05~ 0.07, 栓磨损率为 1.09×10^{-13} m³/(Nm)。

(2) 用栓盘摩擦试验机考察了 Ag-WS₂ 复合材料的摩擦系数与温度的关系。载荷为 19.6 N, 线速率为 1 m/s, 以 12 °C/min 升温速率升温, 以 Ag-WS₂ 作栓, 不锈钢作盘, 得到的摩擦系数与温度关系曲线见图 1。

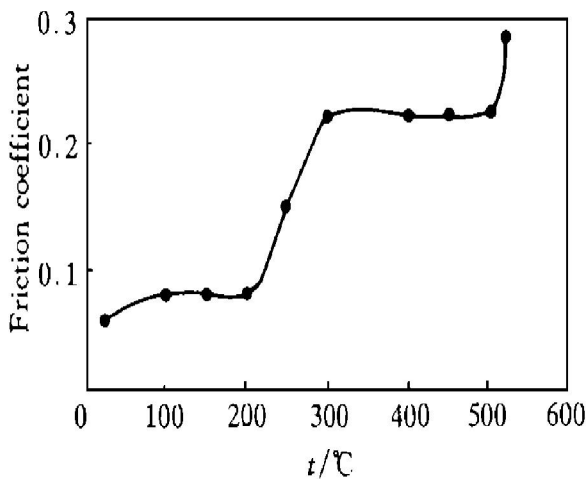


图 1 Ag-WS₂ 复合材料的摩擦系数与温度的关系

Fig. 1 Relationship between temperature and friction coefficient of Ag-WS₂

从图 1 中可以看出, Ag-WS₂ 复合材料在 0~ 200 °C 范围内的摩擦系数为 0.08, 基本保持不变; 在 200~ 300 °C 范围内, 摩擦系数出现了明显的增大, 从 0.08 增加到了 0.22; 在 300~ 500 °C 范围内, 摩擦系数基本稳定在 0.22; 在 500 °C 以上时, 摩擦系数又明显增加。

2 热稳定性

2.1 高纯 WS₂ 微粉在空气中的热稳定性

实验采用日本理学 TAS-100 型 DTA 分析仪, 该仪器的放大范围为 0.25 mV。WS₂ 微粉粒度为 20 μm, 每次实验样取 (10 ± 0.1) mg, 均匀地分布于铂坩埚内。实验在空气中进行, 采用的升温速率为 10 °C/min。450 °C 下制备的 WS₂ 在空气中的 DTA 曲线如图 2 所示。

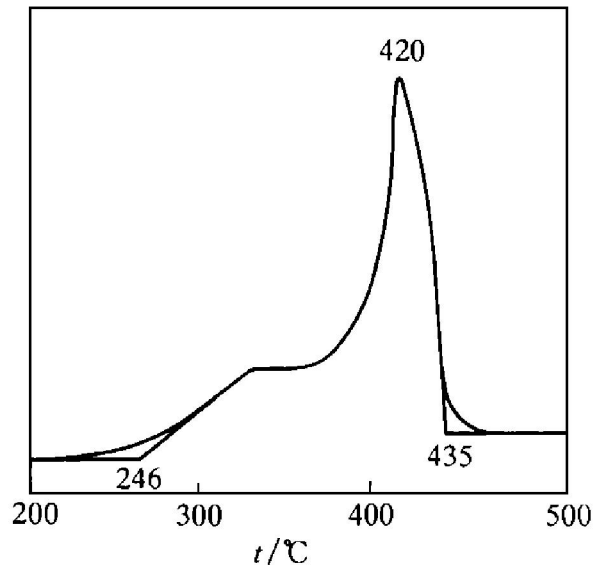


图 2 450 °C 下制备的 WS₂ 在空气中的 DTA 曲线
Fig. 2 DTA curve of WS₂ prepared at 450 °C

不同温度下制备的 WS₂ 微粉在空气中的 DTA 分析结果列于表 1 中。从表 1 可看出, 随着制备 WS₂ 温度的升高, WS₂ 在空气中的起始氧化温度、反应终止温度和氧化反应峰顶温度也随之升高。说明 WS₂ 在空气中的热稳定性随着制备温度的升高而变好, 尤其是当制备温度达到 1400 °C 时, 起始氧化温度达到了 570 °C, 而当制备温度为 450 °C 时, WS₂ 起始氧化温度仅为 246 °C。所以, 要提高 WS₂ 微粉在空气中的热稳定性, 可适当提高制备 WS₂ 的温度。

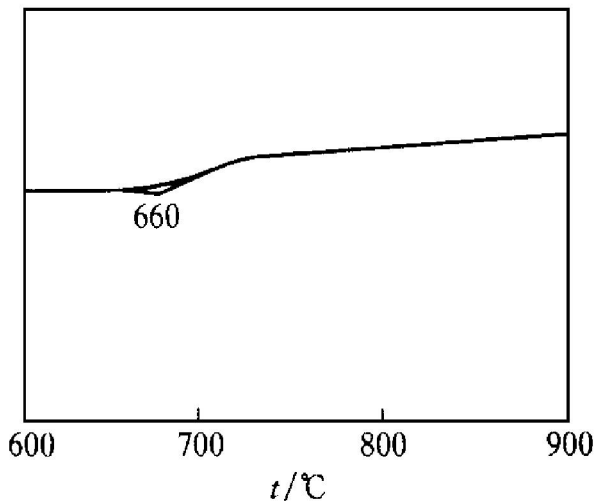
2.2 高纯 WS₂ 微粉在氢气和密闭氮气中的热稳定性

实验采用法国 Seteramer 产的 DTA 分析仪, 仪器的放大范围为 0.25 mV。WS₂ 是在 1300 °C 下制备的, 粒度为 20 μm, 样重 (10 ± 0.1) mg, 氢气流量为 20~ 30 mL/min, 升温速率为 2 °C/min, 实验结果如图 3 所示。

从图 3 可看出, 高纯 WS₂ 在氢气中的起

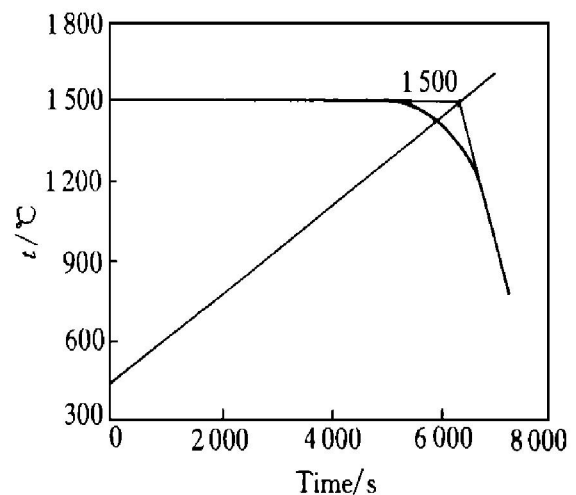
表1 WS₂微粉在空气中的热稳定性Table 1 Stability of WS₂ micro powder heated in air

Preparing temperature of WS ₂ / °C	Initial reaction temperature/ °C	Terminal reaction temperature/ °C	Peak top temperature/ °C
450	246	435	420
500	267	441	424
550	270	443	426
600	273	465	435
700	279	452	438
800	291	468	440
900	427	484	448
1 000	435	556	463
1 300	565	731	691
1 400	570	767	699

图3 WS₂微粉在H₂中的DTA曲线Fig. 3 DTA curve of WS₂ micro powder in H₂

始还原温度为 660 °C, 而且是逐渐还原, 反应是持续的, 不象 WS₂ 在空气中氧化那样很快结束, 还原的最终结果是生成 W 和 H₂S 气体, 化学反应为 $WS_2 + 2H_2 = W + 2H_2S$ 。将实验中间产物作 XRD 衍射分析结果也证明它是由 W 和 WS₂ 组成。

WS₂ 在密闭氮气中的热稳定性实验是在密闭氮气中作 DTA 分析, 气体压力为 133 kPa, 实验结果如图 4 所示。实验用的样品为 1 300 °C 下制备, 粒度为 20 μm, 实验样重为 90.5 mg, 仪器的放大范围为 ±100 μV。从图 4 可看出, WS₂ 在 1 500 °C 开始发生变化, 说明 WS₂ 在密闭氮气中的最高热稳定温度为 1 500 °C。

图4 WS₂微粉在密闭N₂中的DTA曲线Fig. 4 DTA curve of WS₂ micro powder in nitrogen tight container

3 结论

(1) 测定了 WS₂ 微粉的物理性能。经测定, WS₂ 的平均密度为 $(7.72 \pm 0.02) \times 10^3 \text{ kg/m}^3$, S/W 比值约为 2.1, S 为 -2 价, W 为 +4 价; 测得了 WS₂ 微粉晶体为 2H 结构。

(2) 测定了 WS₂ 微粉在不同条件下的摩擦磨损性能。

(3) WS₂ 在空气中的热稳定性随着制备温度的升高而变好。当制备温度达到 1 400 °C 时,

起始氧化温度达到了 570 °C; 而当制备温度为 450 °C时, WS₂ 的起始氧化温度仅为 246 °C。

(4) 1 300 °C下制备的 WS₂ 微粉在氢气中的还原反应起始温度为 660 °C; 在密闭氮气中的最高热稳定温度为 1 500 °C。

REFERENCES

- 1 Jones J R and Gardos M. Lub Eng, 1973, 29(1): 47.
- 2 Sliney H E. Mech Eng, 1974, 96(2): 18~ 22.
- 3 Sliney H E. Tribol Int, 1982, 15(5): 303~ 315.
- 4 Koboyashi M and Tsuya H. Jpan Kokal Tokkyo Koho, JP 62196351(87196351), 1987.
- 5 Takayama T and Terui H. Jpan Kokal Tokkyo Koho, JP 02185903(90185903), 1990.
- 6 Tsuya H, Kobayashi Metal. Jpan Kokal Tokkyo Koho, JP 63282233(88282233), 1988.
- 7 Morriso S *et al.* Eur Pat Appl EP24248028, 1987; US Appl 85506523, 1986.

Physical properties and thermal stability of high purity tungsten sulfide micro powder

Xing Pengfei¹, Liu Zhou², You Jilong³, Hai Li¹, Zhai Yuchun¹

1. School of Materials and Metallurgy,

Northeastern University, Shenyang 110006, P. R. China

2. Jinzhou Ferrous Alloy Ltd. Co., Jinzhou 121005, P. R. China

3. Shenyang Smelter, Shenyang 110025, P. R. China

Abstract: The physical properties of high purity tungsten disulfide micro powder, including its density, composition, valence, crystal structure, friction and wear properties, were investigated by DTA, XRD, SEM and XPS. The thermal stability of high purity tungsten disulfide in air, hydrogen and nitrogen was also studied. The results showed that the average density of WS₂ micro powder is $(7.72 \pm 0.02) \times 10^3 \text{ kg/m}^3$, the ratio of S/W is 2.1; the valence of S is -2, W is +4; the crystal structure of WS₂ micro powder is 2H type; the thermal stability of WS₂ in open air varied with its preparing temperature, the initial oxidizing temperature of WS₂ prepared at 450 °C is 246 °C, while that of prepared at 1 400 °C is 570 °C; the initial reducing temperature of WS₂ in hydrogen gas prepared at 1 300 °C is 660 °C, the maximum thermal stable temperature of that in nitrogen gas is 1 500 °C.

Key words: high purity WS₂; physical properties; thermal stability

(编辑 袁赛前)