

$[\text{Mo}_{(1-x)}, \text{W}_x] \text{S}_2 / [\text{Mo}_{(1-x)}, \text{W}_x]_5\text{S}_3$ 的自蔓延燃烧合成

Self-propagating High-temperature Combustion

Synthesis of $[\text{Mo}_{(1-x)}, \text{W}_x] \text{S}_2 / [\text{Mo}_{(1-x)}, \text{W}_x]_5\text{S}_3$

寇开昌, 杨延清, 陈彦, 康沫狂 (西北工业大学材料科学与工程系, 西安 710072)

KOU Kai-chang, YANG Yan-qing, CHEN Yan, KANG Mo-kuang

(Department of Materials Science & Engineering,

Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

摘要: 根据热力学分析, 提出了用自蔓延燃烧合成法一次性完成在 MoS_2 中引入 WS_2 的同时, 又引入足量 Mo_5S_3 — W_5S_3 相的设想, 并通过实验制备了 $[\text{Mo}_{0.87}, \text{W}_{0.13}] \text{S}_2 / [\text{Mo}_{0.87}, \text{W}_{0.13}]_5\text{S}_3$ 复合材料粉体。研究表明, Mo_5S_3 — W_5S_3 以固溶体 $[\text{Mo}_{(1-x)}, \text{W}_x]_5\text{S}_3$ 的形式存在。

关键词: 自蔓延燃烧合成; MoS_2 ; $[\text{Mo}_{(1-x)}, \text{W}_x] \text{S}_2 / [\text{Mo}_{(1-x)}, \text{W}_x]_5\text{S}_3$ 复合材料; 绝热温度

中图分类号: TB39 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381 (2000) 08-0028-03

Abstract: According to thermodynamic consideration, it is possible that, during alloying MoS_2 with WS_2 , Mo_5S_3 — W_5S_3 particles can be introduced in the $[\text{Mo}_{(1-x)}, \text{W}_x] \text{S}_2$ powder by the method of self-propagating high-temperature combustion synthesis. $[\text{Mo}_{0.87}, \text{W}_{0.13}] \text{S}_2 / [\text{Mo}_{0.87}, \text{W}_{0.13}]_5\text{S}_3$ composite powder was synthesized by the method. It was confirmed that Mo_5S_3 — W_5S_3 exists in a form of solid solution of $[\text{Mo}_{(1-x)}, \text{W}_x]_5\text{S}_3$.

Key words: self-propagating high-temperature combustion synthesis; MoS_2 ; $[\text{Mo}_{(1-x)}, \text{W}_x] \text{S}_2 / [\text{Mo}_{(1-x)}, \text{W}_x]_5\text{S}_3$ composite; adiabatic temperature

随着航空航天事业的发展, 结构陶瓷和金属间化合物等高温结构材料正成为一个研究热点。结构陶瓷如 SiC , Si_3N_4 的高温性能好, 但其室温到高温的脆性可能会导致失效行为的不可预见性, 镍和钛的铝化物比强度高, 但熔点和抗氧化性相对较低。以硅化物为基的金属间化合物熔点高、抗氧化性优异并且具有韧脆转变, 作为潜在的超高温结构材料, 受到人们的重视^[1~2]。

硅化物中, MoS_2 因其优异的高温抗氧化性, 一直被作为高温加热元件使用。 MoS_2 在低温具有陶瓷的特性, 而在高温具有金属的特性, 这使得 MoS_2 在高温具有失效行为的可预见性, 也使其用热变形等传统工艺进行加工成为可能。然而, 也正是由于这些特性, MoS_2 的低温脆性大, 高温强度不足。欲将 MoS_2 作为高温结构材料, 必须对其进行低温增韧和高温补强。改善 MoS_2 的强韧性, 可通过颗粒或纤维与其组成复合材料, 或由其它硅化物对其进行合金化或复合化。通常, W 的硅化物被广泛使用。与 MoS_2 相比, 复合物 MoS_2 — WS_2 、 MoS_2 — Mo_5S_3 的室温韧性和高温强度均有很大提高^[3]。

本研究的目的在于通过热力学分析, 探讨通过自蔓延燃烧合成法, 一次性实现 MoS_2 与 WS_2 合金化的同时又与 Mo_5S_3 — W_5S_3 进行复合的可能性, 并进行实验验证。

1 热力学分析

自蔓延燃烧合成的一个重要热化学参数是绝热温度 T_{ad} , 即假定体系在无质量和能量损耗下, 反应放出的全部热量使体系升温达到的最高温度。 T_{ad} 可通过下式计算:

$$H_{T_0} = \int_{T_0}^{T_{\text{ad}}} C_p dT \quad (1)$$

式中 H_{T_0} 为在 T_0 温度下生成物的生成焓, C_p 为其摩尔热容。对于反应:

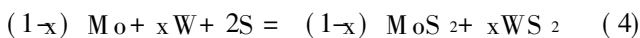


和反应:



当 T_0 为 298K 时, 生成物 MoS_2 和 WS_2 的 T_{ad} 分别为 1943K 和 1512K。对于形成 MoS_2 — WS_2 的自蔓延燃

烧合成反应, 反应式为:



该体系的 T_{ad} 与 WS_2 含量的关系如图 1 所示。研究表明, 对于一个自蔓延燃烧合成体系, 只有当:

$$T_{\text{ad}} \geq 1800\text{K} \quad (5)$$

反应才能自动进行下去^[4]。 T_{ad} 受到反应物原子配比和环境温度等因素的影响, 如通过对体系进行预热即提高初始反应温度 T_0 可提高 T_{ad} , 使在室温不能进行的自蔓延燃烧合成反应得以进行。通过添加稀释剂等方法吸收反应热, 可使 T_{ad} 降低, 使 T_{ad} 不致过高而对材料的制备造成不良影响。

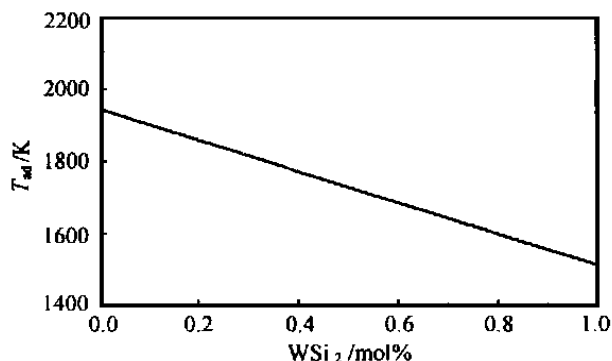
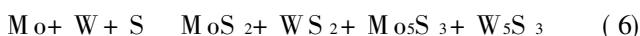


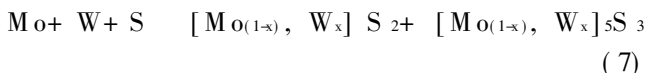
图 1 $(1-x) \text{Mo} + x\text{W} + 2\text{S} = (1-x) \text{MoS}_2 + x\text{WS}_2$ 反应体系的绝热温度 T_{ad} 与 WS_2 含量的关系

Fig. 1 Variation of adiabatic temperature with mole fraction of MoS_2 for the synthesis of $\text{MoS}_2\text{-WS}_2$

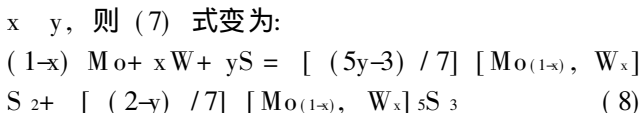
根据 Mo-S 及 W-S 二元相图^[5]和相关的实验研究^[6-7], 通过以下反应, 可同时合成 $\text{MoS}_2\text{-WS}_2$ 及 $\text{Mo}_5\text{S}_3\text{-W}_5\text{S}_3$:



研究证明^[6-7], 反应 (4) 中 $\text{MoS}_2\text{-WS}_2$ 是以固溶体形式存在, 即 $[\text{Mo}_{(1-x)}, \text{W}_x]\text{S}_2$ 。同样, 可以认为 $\text{Mo}_5\text{S}_3\text{-W}_5\text{S}_3$ 也是以 $[\text{Mo}_{(1-x)}, \text{W}_x]\text{S}_3$ 形式存在, 本文后续部分将给出具体理由。则 (6) 式可写为:



在反应中, 若反应物原子配比 $\text{Mo} : \text{W} : \text{S} = (1-x) : x : y$, 则 (7) 式变为:



显然反应 (8) 比反应 (4) 配料中的 S 量要少。对于反应 (8), 绝热温度 T_{ad} 的计算很困难, 但在 $(2-y)/7$ 不大的情况下, 可以参照反应 (4) 的 T_{ad} 值。事实上, 反应 (4) 是反应 (8) 当 $y=2$ 时的一种特殊形式。在反应 (4) 中, T_{ad} 随 W 量的增加 (x 增大) 而降低 (见图 1)。当 x 取 0.1, 0.13, 0.2, 0.3 时, T_{ad} 分别为 1899.9K, 1887.0K, 1856.8K 和 1813.7K, 符合判

别式 (5), 实验研究也证明此时反应 (4) 在以室温为起始温度条件下可自动进行^[6,7]。在反应 (8) 中, 将 x 取较小的值, 同样应当有利于反应的进行。若取 $x=0.13$, $y=1.74$, 反应 (8) 的 T_{ad} 应当高于如下计算结果:

$$\frac{(5y-3)/7}{(5y-3)/7 + (2-y)/7} \times 1887.0 = 1804.7 \text{ (K)}$$

也就是说, 单是形成 $[\text{Mo}_{(1-x)}, \text{W}_x]\text{S}_2$ ($x=0.13$) 就可使体系升温至 1804.7K。因此以室温为起始温度, 反应 (8) 一旦引发, 可自动进行下去。

2 实验方法

原材料为纯度 99.9% 的 Mo, W, S 粉, 粒径分别为 3.5 μm , 3 μm , 74 μm 。根据反应 (8), 取 $x=0.13$, $y=1.74$ 。将经过计量的 Mo, W, S 粉, 在球磨罐内混合均匀后, 放入自蔓延燃烧合成装置内进行合成反应。反应在 H_2 气氛下进行, 采用钼丝在室温引发。对反应后的产物经磨细后进行 X 射线衍射 (XRD) 分析, 所用仪器为日本理学 D/max-3C 自动 X 射线衍射仪 (Cu 靶, K α 射线)。合成粉末经无压烧结成块体材料, 用 JEOL JSM-5800 扫描电镜和 Lnk ISIS-20 X 射线能谱仪进行形貌观察与微区成分分析。

3 实验结果与分析

通过对自蔓延燃烧合成反应过程的观察, 证实了上述热力学分析的正确性, 整个反应进行得很顺利。对反应产物粉末进行 XRD 分析, 如图 2 所示。反应产物以 MoS_2 和 WS_2 为主晶相, Mo_5S_3 和 W_5S_3 也有相当的量, 同时还有微量 W 的残留。

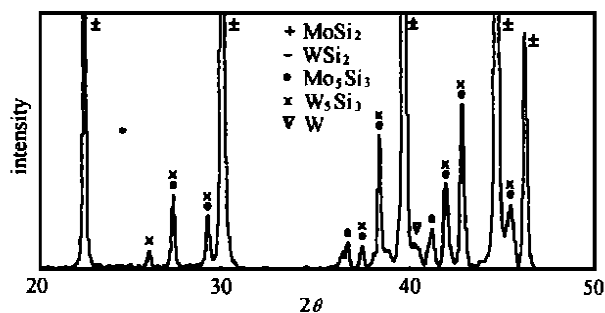


图 2 自蔓延燃烧合成的 $\text{MoS}_2\text{-WS}_2$ 粉体的 X 射线衍射图谱
Fig. 2 X-ray diffraction patterns of synthesized $\text{MoS}_2\text{-WS}_2$ powder

已经证明反应产物中的 $\text{MoS}_2\text{-WS}_2$ 以固溶体 $[\text{Mo}_{(1-x)}, \text{W}_x]\text{S}_2$ 的形式存在^[6,7]。 Mo_5S_3 和 W_5S_3 同为四方结构, 点阵常数 a 分别为 0.9648 和 0.9601nm, c 分别为 0.4914 和 0.4972nm, 极为接近, 二者的 XRD 谱线基本重叠。由于 W 和 Mo 同为

体心立方结构, 它们的点阵常数 (分别为 0.3147 和 0.3165nm) 与原子半径 (分别为 0.201 和 0.202nm) 非常接近。不难理解, Mo_5S_3 中的部分 Mo 可被 W 所取代, 生成物 $\text{Mo}_5\text{S}_3\text{-W}_5\text{S}_3$ 将以固溶体 $[\text{Mo}_{(1-x)}, \text{W}_x]_5\text{S}_3$ 的形式存在。对粉末样品和烧结样品的扫描电镜能谱仪分析证明了上述分析, 在一个 $\text{Mo}_5\text{S}_3\text{-W}_5\text{S}_3$ 晶粒内, 同时含有元素 Mo 和 W, 不同晶粒的 W 含量不同, 差别可达 10 at%, 但原子比 ($\text{Mo} +$

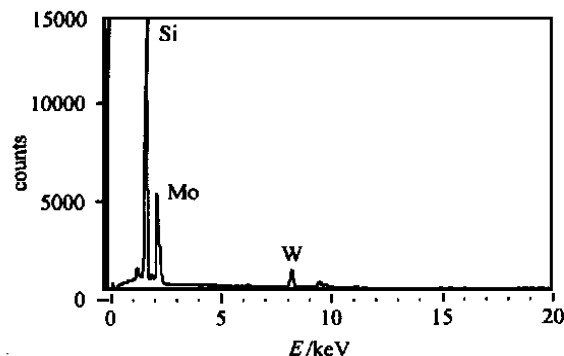


图3 一个 $[\text{Mo}_{(1-x)}, \text{W}_x]_5\text{S}_3$ 晶粒的微区X射线能谱仪分析谱线

F.g.3 X-ray analysis of $[\text{Mo}_{(1-x)}, \text{W}_x]_5\text{S}_3$ grains

W) S_5S_3 。图3所示谱线中, W 含量较多, 为 22.4 at%, Mo 为 37.2 at%, 其余为 S 和少量 Fe。但从 XRD 图谱中表现出的 Mo_5S_3 衍射峰来看, 至少可以说明它们并没有全部以固溶体的形式存在。

若忽略微量 W 的存在, XRD 半定量计算表明, 反应产物中 $[\text{Mo}_{(1-x)}, \text{W}_x]_5\text{S}_3$ 的含量为 15.3%。对于反应 (8), 当 $x = 0.13$, $y = 1.74$ 时, 产物中的 $[\text{Mo}_{(1-x)}, \text{W}_x]_5\text{S}_3$ 含量的理论计算值为 14.77%, 与实验值基本一致。

综上所述, 根据反应 (8), 采用自蔓延燃烧合成, 能够制备出 $[\text{Mo}_{(1-x)}, \text{W}_x]_5\text{S}_2/[\text{Mo}_{(1-x)}, \text{W}_x]_5\text{S}_3$ 复合材料粉体, 实现在对 MoS_2 进行合金化的同时, 又对其进行复合化。本研究所进行的自蔓延燃烧合成反应, 装置较简单, 具有效率高、省能源、无污染和经济实用等优点。

4 结论

(1) 通过热力学分析, 指出了采用自蔓延燃烧合成法, 在对 MoS_2 进行合金化的同时, 可在 $[\text{Mo}_{(1-x)}, \text{W}_x]_5\text{S}_2$ 粉体中原位生成 $[\text{Mo}_{(1-x)}, \text{W}_x]_5\text{S}_3$ 强化相的可能性。

(2) 实验中合成了 $[\text{Mo}_{0.87}, \text{W}_{0.13}]_5\text{S}_2/[\text{Mo}_{0.87}, \text{W}_{0.13}]_5\text{S}_3$ 复合材料粉体, 并表明若调节 Mo, W, S 原始粉料的原子配比, 用自蔓延燃烧合成法可得到不同的 $[\text{Mo}_{(1-x)}, \text{W}_x]_5\text{S}_2/[\text{Mo}_{(1-x)}, \text{W}_x]_5\text{S}_3$ 复合材料粉体, 为制备高性能 MoS_2 基复合材料奠定了基础。

(3) 自蔓延燃烧合成粉体中的 $\text{Mo}_5\text{S}_3\text{-W}_5\text{S}_3$ 以固溶体 $[\text{Mo}_{(1-x)}, \text{W}_x]_5\text{S}_3$ 的形式存在。

参考文献

- [1] A. K. Vasudevan, et al. Mater Sc Eng, 1992, A155: 1~17
- [2] J. J. Petrov c. Mater Sc Eng, 1995, A192/A193: 31~37
- [3] J. Subrahmayam, R. Mohan. Mater Sc Eng, 1994, A183: 205~210
- [4] Z. A. Mun r. Ceramic Bulletin, 1988, 67 (2): 342~349
- [5] T. B. Massik, J. L. Murray, J. I. Bennett. Binary Alloy Phase Diagrams, Metal Park, OH, 1986
- [6] 艾云龙等. 南昌航空工业学院学报, 1997, 3: 48~52
- [7] 寇开昌, 杨延清, 康沫狂, 陈彦. 稀有金属材料与工程, 待发表

收稿日期: 1999-05-20; 修订日期: 2000-04-28

作者简介: 寇开昌 (1958-), 男, 陕西周至人, 副教授, 在职博士, 1995 年开始从事二硅化钨材料的研究。联系地址: 陕西省西安市西北工业大学 202 信箱 (710072) 本文编辑: 孙常青

* * * * *

疲劳寿命得到提高的机身轴承

据 Carpenter 技术公司报道: 由 Pyrowear 675 不锈钢和 440C 型不锈钢制成的机身大梁末端轴承比采用 SAE8620/52100 不锈钢制造的大梁末端的动态寿命提高了 17%。Torrington 公司 Fafnir 轴承分部的试验也证明这种新的 Fafnir 大梁末端轴承超过了 MIL-B-6039 中所有性能要求。Carpenter Pyrowear 675 不锈钢是一种双真空熔合金, 经渗碳处理后, 具有表面坚硬, 内部韧性和延展性优异的特点, 并且在恶劣工作条件下具有良好的耐腐蚀性能和耐热性能, 它的耐腐蚀性与 440C 型不锈钢相当, 但其内部韧性明显得到了提高。Fafnir 大梁末端轴承的外环采用 Pyrowear 675 制造而内环及钢球采用 440C 制造后, 试验表明大梁末端轴承必须在规定时间内间隔替换的主要原因是原结构缺少抗腐蚀能力, 而不是缺少抗滚动接触疲劳能力。用于控制飞机移动元件的大梁末端轴承必须有一个坚硬表面以提供良好的抗滚动接触疲劳性能, 且内部韧性和塑性好以便轴能抵抗弯曲力及冲击载荷。Carpenter 设计采用的 Pyrowear 675 不锈钢, 其内部硬度为 HRC39/40, 而 200 时表面硬度为 HRC60, 同时在 365 时其硬度维持在 HRC58, 在这种硬度的水平下所要求的高韧性不会受到损失。这种不锈钢轴承 L_{10} 寿命 (存活率在 90% 时) 为 131825 循环, 与标准轴承的 112330 循环相当。然而不锈钢轴承的 L_{50} (平均) 寿命为 225139 循环, 超过 8620/52100 轴承的 209539 循环的寿命。

(王金花)