

二硫代钼酸锌高温稳定性及其润滑性能的研究*

冯大鹏, 齐尚奎, 刘维民, 薛群基

(中国科学院兰州化学物理研究所 固体润滑国家重点实验室, 甘肃 兰州 730000)

摘要: 在实验室中合成了二硫代钼酸锌粉末, 并考察了其作为固体润滑剂的高温摩擦学性能; 同时采用热重分析对其热稳定性进行了评价, 采用 X 射线光电子能谱分析了摩擦表面典型元素的化学状态. 结果表明, 二硫代钼酸锌在空气中的第一分解温度为 249.8, 第二分解温度为 349.3. 摩擦磨损试验结果表明, 二硫代钼酸锌作为固体润滑剂在室温到 500 温度范围内具有较低的摩擦系数, 但摩擦系数随温度的升高而增大. 磨损表面 X 射线光电子能谱分析结果表明, 该固体润滑剂在摩擦过程中伴随发生了 S 元素的氧化, 生成 ZnSO₄, ZnS 和 MoO₃ 等产物.

关键词: 二硫代钼酸锌; 热稳定性; 润滑性能

中图分类号: O614.61+2

文献标识码: A

文章编号: 1004-0595(2000)04-0268-04

高温润滑问题是摩擦学的重要研究领域^[1]. 目前广泛使用的普通润滑剂的耐温性大多不佳. 例如, MoS₂ 在 400 左右即发生氧化, 石墨则在 500 左右发生氧化; 而高温润滑剂如金属氟化物等^[2,3]大多在 500 以上才具有润滑性能, 且其摩擦系数较高(约 0.2). 因此, 如何实现从室温至高温的连续润滑成为当前迫切需要解决的摩擦学问题. 据文献[4, 5]报道, 二硫代钼酸锌作为粉末润滑剂在室温至 650 温度范围内具有良好的润滑效果; 在 400 前摩擦系数低且变化平缓, 但在温度高于 500 时摩擦系数有所上升. 因此, 硫代钼酸盐有望成为解决上述室温至高温下连续润滑问题的新一代固体润滑剂. 目前, 针对硫代钼酸盐的高温摩擦学性能已有了一定的研究^[6], 但缺少系统的摩擦磨损实验数据, 尤其是对其润滑机理的研究更少.

本文作者以考察硫代钼酸盐的润滑性能为目的, 在实验室中合成了二硫代钼酸锌(ZnMoO₂S₂), 并对其从室温至 500 温度范围内的摩擦学性能进行了评价; 通过 X 射线光电子能谱(XPS)对磨损表面典型元素的化学状态进行了分析, 同时对其润滑作用机理进行了探讨.

1 试验方法

1.1 样品制备

采用文献[6]的方法合成二硫代钼酸锌, 试验中

所采用试剂的纯度均为分析纯, 所得产物二硫代钼酸锌粉末呈红棕色, 其分子式为 ZnMoO₂S₂ · 1.5H₂O. 将二硫代钼酸锌粉末在玛瑙研钵中研磨, 然后倒入丙酮溶剂中超声分散 15 min; 再用滴管将此丙酮溶液滴至下试样表面, 待丙酮挥发完全后 ZnMoO₂ 粉末便沉积于下试样表面. 摩擦试验采用 SiAlon 陶瓷/W18Cr4V 摩擦副. 表 1 列出了 SiAlon 陶瓷球的基本物理参数.

表 1 SiAlon 陶瓷球的机械物理性能

Table 1 The physical and mechanical properties of SiAlon ceramic ball

Material	Density /g · cm ⁻³	Young's modulus /MPa	Hardness HV /Pa	Bending strength /MPa	Fracture toughness K _{1c} /MPa · m ^{1/2}
SiAlon ball	> 3.19	3.5 × 10 ⁵	1200	700	6~8

1.2 试验方法

摩擦磨损试验在 MG-200 型球-盘高温摩擦磨损试验机上进行, 上试样为尺寸 ϕ 8 mm 的 SiAlon 陶瓷球, 下试样为尺寸 19 mm × 19 mm × 4 mm 的 W18Cr4V 钢块. 其中在下试样摩擦表面刻有内径 15.00 mm、外径 17.00 mm 及深 0.07 mm 的环形槽. 载荷为 98 N, 速度 0.24 m/s, 温度为室温至 500 之间, 试验数据取 3 次平行试验中摩擦运行平稳后至润滑失效前数据的平均值. 对陶瓷球/钢摩擦副在干摩

* 国家杰出青年基金资助项目(59825116).

1999-07-28 收到初稿, 2000-02-15 收到修改稿/本文通讯联系人冯大鹏
冯大鹏 男, 28 岁, 博士研究生, 目前主要从事高温摩擦学材料研究

擦下和二硫化钼酸锌粉末润滑下进行摩擦磨损性能对比试验

2.3 分析测试方法

对上试样即 SiAlON 陶瓷球磨损表面直接进行表面分析。以 PH I-5702 型多功能 X 射线光电子能谱仪 (XPS) 分析陶瓷球磨损表面典型元素的化学状态, 采用 Mg K α 线, 通过能量为 29.35 eV; 用 Perkin-Elmer 热分析仪对二硫化钼酸锌粉末进行热重分析, 温度为室温至 800 $^{\circ}$ C, 升温速率 5 $^{\circ}$ C/min; 用电感耦合等离子体原子吸收光谱仪 (ICP) 测定二硫化钼酸锌的元素组成

3 结果与讨论

3.1 二硫化钼酸锌的元素组成与热稳定性

二硫化钼酸锌的元素组成的摩尔比为: Zn : Mo : S = 1 : 0.81 : 1.82。图 1 示出了二硫化钼酸锌在空气中的热重分析曲线 (取样量为 31.612 mg)。可以看出, 二硫化钼酸锌的分解分 3 步进行: 第一分解温度为 249.8 $^{\circ}$ C, 第二分解温度为 349.3 $^{\circ}$ C, 第三分解温度为 714.6 $^{\circ}$ C。其中第 1 分解温度下的质量损失

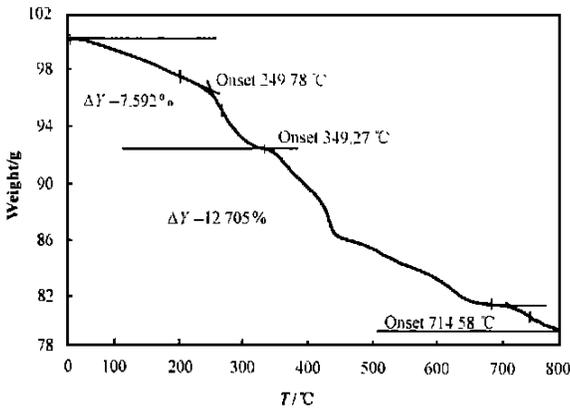


Fig 1 TGA curve of ZnMoO₄S₂ in air
图 1 ZnMoO₄S₂ 在空气中的热重分析曲线

为 7.59%, 第二至第三分解温度下的质量损失为 12.71%; 若以 275.32 g (ZnMoO₄S₂·H₂O 的分子量) 计算, 相应的质量损失分别为 20.90 g 和 34.98 g。其中第一分解温度下的质量损失与水的分子量接近, 说明其在 249.8 $^{\circ}$ C 时失去了吸附水, 之后在第二和第三分解温度损失的质量总和为 34.98 g, 说明其在分解过程中发生了氧化 (损失 2 个 S 原子而增加 2 个 O 原子, 损失质量为 32 g, 与测定结果较接近)。

3.2 润滑性能

图 2 示出了二硫化钼酸锌润滑下和干摩擦条件

下摩擦系数随温度的变化曲线。可以看出: 二硫化钼酸锌润滑下摩擦系数在整个温度范围内均低于干摩擦条件下的摩擦系数, 且摩擦系数变化较干摩擦时平稳; 二硫化钼酸锌润滑下室温下的摩擦系数为 0.09,

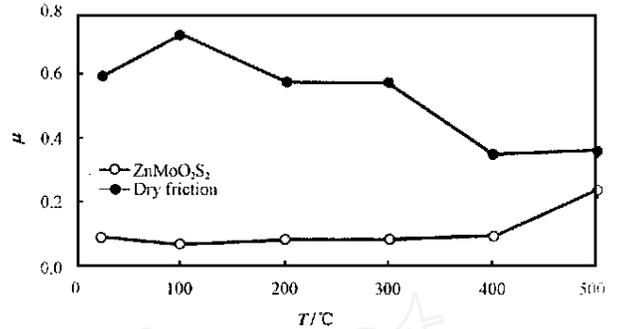


Fig 2 Friction coefficient as a function of temperature under dry sliding and lubricated with ZnMoO₄S₂

图 2 干摩擦和 ZnMoO₄S₂ 润滑下摩擦系数随温度的变化关系曲线

在 100 $^{\circ}$ C 下降低至 0.07, 此后缓慢增大, 但在 500 $^{\circ}$ C 时急剧增大至 0.25; 与此相对应, 干摩擦时摩擦系数变化较大, 室温时摩擦系数为 0.59, 在 100 $^{\circ}$ C 时增大至最大值 (0.73), 此后则有所下降, 在 400 $^{\circ}$ C 时降低至 0.35。对照热重分析结果可知, 500 $^{\circ}$ C 下二硫化钼酸锌粉末润滑下摩擦系数突然增大的原因主要在于二硫化钼酸锌粉末发生了解析。

图 3 示出了 300 $^{\circ}$ C 下干摩擦及二硫化钼酸锌润滑下摩擦系数随时间的变化。可以看出, 在整个摩擦

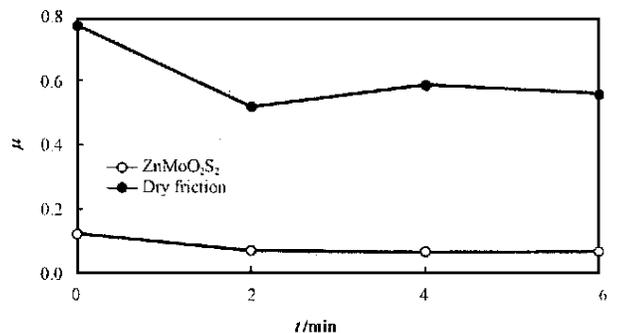


Fig 3 Friction coefficient as a function of sliding time under dry sliding and lubrication of ZnMoO₄S₂ at 300 $^{\circ}$ C

图 3 在 300 $^{\circ}$ C 干摩擦和 ZnMoO₄S₂ 润滑下摩擦系数随时间的变化关系曲线

过程中二硫化钼酸锌润滑下的摩擦系数较干摩擦下的平稳。

3.3 XPS 分析结果

图 4 示出了二硫化钼酸锌及其润滑下陶瓷球的

磨损表面 Zn_{2p} 、 S_{2p} 和 Mo_{3d} 的 XPS 图谱可见, 二硫代钼酸锌中 S、Zn 和 Mo 的结合能值分别为 162.7 eV, 1021.6 eV 和 230.1 eV, 分别归属于 S^{2-} 、 Zn^{2+} 和 Mo^{6+} . 陶瓷球磨损表面 S 的结合能值为 169.2 eV 和 162.2 eV, 说明 S 在磨损表面上以 +6 和 -2 两种价态存在, 其中前者可归属于 $ZnSO_4$ (S_{2p} 169.5 eV), 说明在摩擦过程中 S 发生了氧化, 生成了 $ZnSO_4$; 对

照热重分析结果可知, S^{6+} 的生成是摩擦作用的结果 (否则从热重曲线看其在 300 时呈上升趋势). 同时, 陶瓷球磨损表面 Zn_{2p} 的结合能为 1022.3 eV, 可归属于 ZnS (Zn_{2p} 1022.00 eV), 说明此时 Zn 以 ZnS 形式存在; 因此 Zn 在磨损表面以 $ZnSO_4$ 和 ZnS 的形式共存; Mo_{3d} 的结合能值为 232.5 eV, 可归属于 MoO_3 (Mo_{3d} 232.66 eV), 说明 Mo 在磨损表面上以

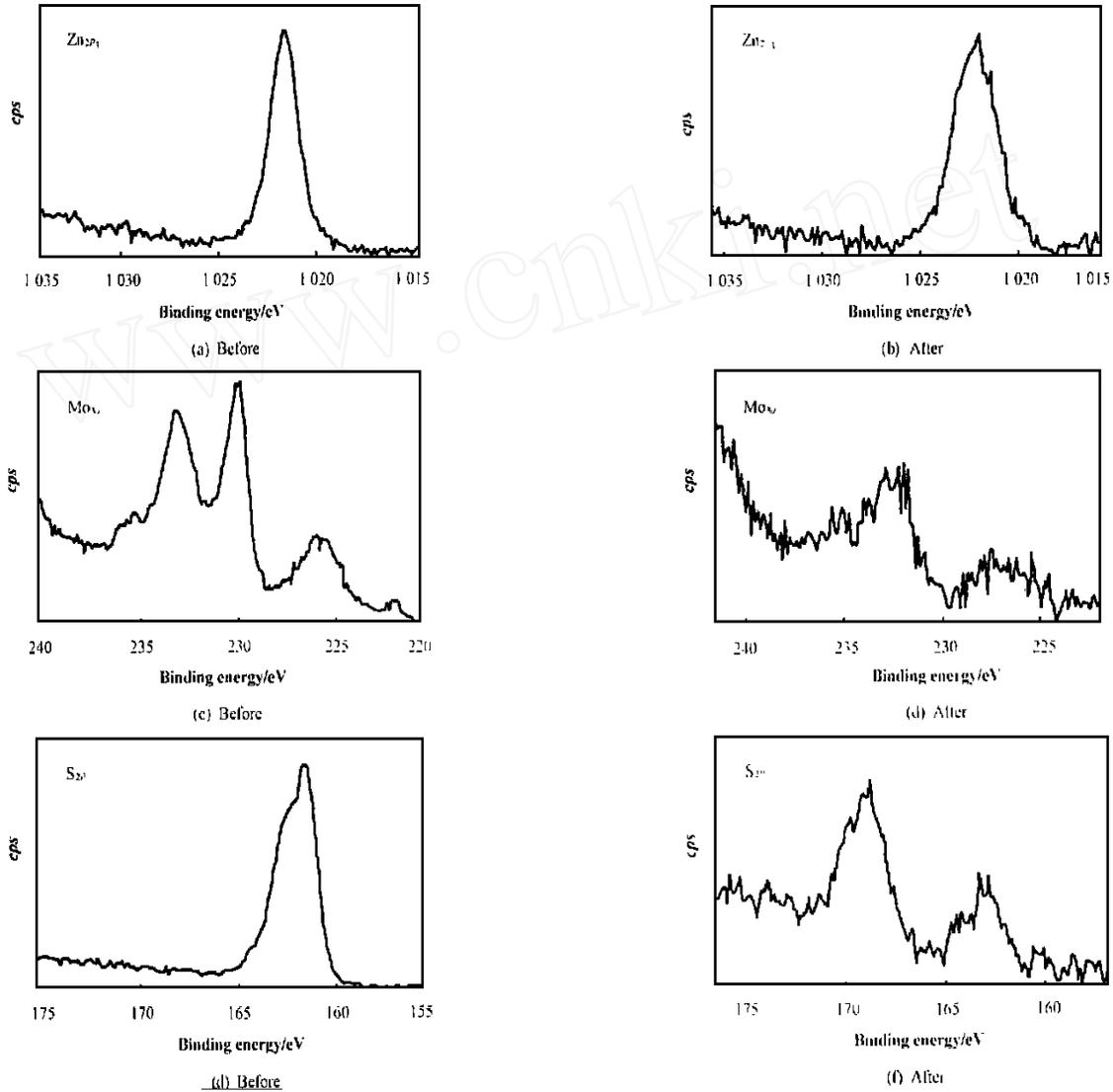


Fig 4 XPS spectra of S, Mo and Zn in $ZnMoO_4S_2$ and on worn surface lubricated with $ZnMoO_4S_2$ at 300

图 4 $ZnMoO_4S_2$ 及其润滑下陶瓷磨损表面 Zn, Mo 和 S 元素的 XPS 图谱

MoO_3 存在 从以上分析可知, 二硫代钼酸锌在摩擦过程中发生了摩擦化学反应, 生成了 ZnS、 $ZnSO_4$ 和 MoO_3 等产物

4 结论

a $ZnMoO_4S_2$ 在室温至 500 温度范围内对

W 18Cr4V/Sialon 陶瓷摩擦副具有有效的润滑作用

b 当温度超过 500 时, Sialon 陶瓷/W 18Cr4V 摩擦副在 $ZnMoO_4S_2$ 润滑下的摩擦系数急剧增大, 这是由于 $ZnMoO_4S_2$ 发生分解所致

c $ZnMoO_4S_2$ 在摩擦过程中发生了摩擦化学反应, 生成 ZnS、 $ZnSO_4$ 和 MoO_3 等产物



参考文献:

- [1] 冯大鹏, 刘近朱, 毛绍兰, 等. 高温固体润滑剂的研究现状[J]. 润滑与密封, 1997, 6: 1~ 6
- [2] 薛群基, 吕晋军. 高温固体润滑研究的现状及发展趋势[J]. 摩擦学报, 1997, 17(3): 260~ 262
- [3] 吕晋军, 王静波, 欧阳锦林, 等. 三氟化铈的高温热稳定性及其分解产物对摩擦磨损性能的影响和作用机理[J]. 摩擦学报, 1997, 16 (4): 330~ 336
- [4] Hitesh K T, David T G, Lewis R. Zinc oxythiomolybdate powder as a Solid lubricant for high-temperature rolling contact applications[J]. Lub Sci, 1996, 8: 211~ 232
- [5] Heshmat H. Rolling and sliding characteristics of powder-lubricated ceramics at high temperature and speed[J]. Lub Eng, 1993, 49: 791~ 797.
- [6] 冯大鹏, 刘维民, 薛群基. 四硫代钼酸锌的热稳定性及润滑性能研究[J]. 摩擦学报, 2000, 20(2): 147~ 149
- [7] King James P. Complex metal Chalcogenides Molybdenum or Tungsten Compounds, High Temperature Lubricants[P]. USP 4545973, 1985

Stability and Lubricity of Zinc Dithiomolybdenate at Elevated Temperature

FENG Da-peng, QI Shang-kui, LIU Weimin, XUE Qun-ji

(State Key Laboratory of Solid Lubrication,

Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China)

Abstract: Zinc dithiomolybdenate was prepared in laboratory and was evaluated as a high temperature lubricant on an MG-200 high temperature friction and wear tester. The thermal stability of the compound was examined by thermogravimetric analysis. The chemical states of elements S, Mo and Zn on the lubricated Sialon ceramic surface were determined by means of X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). As the results, zinc dithiomolybdenate begins to decompose at 249.8 °C and 349.3 °C in air. A low friction coefficient was obtained for Sialon ceramic ball/W18r4V steel disc frictional pair under the lubrication of zinc dithiomolybdenate as a solid lubricant below 500 °C, it increased with increasing in the temperature. XPS analysis indicates that elements S and Mo were oxidized during the friction process, with the generation of the products ZnSO₄, ZnS and MoO₃. This contributes to increase the friction coefficient above 500 °C.

Key words: zinc dithiomolybdenate; thermal stability; lubricity