

На правах рукописи



ИРТЕГОВ ЮРИЙ АЛЕКСАНДРОВИЧ

**СВС-ТЕХНОЛОГИЯ ДИСПЕРСНЫХ ДИСУЛЬФИДОВ ВОЛЬФРАМА И
МОЛИБДЕНА С НАНОРАЗМЕРНЫМИ СЛОЯМИ ДЛЯ
ТРИБОЛОГИЧЕСКИХ КОМПОЗИЦИЙ**

05.17.11 – Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Томск – 2014

Работа выполнена в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

Научный руководитель: **Коробочкин Валерий Васильевич**, доктор технических наук, профессор

Официальные оппоненты: **Плетнев Петр Михайлович**, доктор технических наук, профессор кафедры физики ФГБОУ ВПО «Сибирский государственный университет путей сообщения» (СГУПС), г. Новосибирск
Волокитин Олег Геннадьевич, кандидат технических наук, доцент кафедры "Прикладная механика и материаловедение" ГОУ ВПО «Томский государственный архитектурно-строительный университет» (ТГАСУ), г. Томск

Ведущая организация: ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина» (УрФУ), г. Екатеринбург

Защита состоится «16» сентября 2014 г. в 14-00 на заседании диссертационного совета Д 212.269.08 при ФГАОУ ВО НИ ТПУ по адресу: 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30, корп.2, ауд.117

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» и на сайте <http://portal.tpu.ru/council/915/worklist>.

Автореферат разослан «__» _____ 2014 г.

Ученый секретарь
диссертационного
совета Д 212.269.08



Петровская Т.С.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Проблема снижения потерь на трение и продления срока службы различных механизмов и агрегатов всегда остается актуальной. В настоящее время востребованы смазочные материалы узкого назначения, обеспечивающие минимальное время приработки деталей и поддерживающие низкий износ и трение при высоких нагрузках и температурах, в разреженной атмосфере, в том числе в условиях космоса. Существует востребованность в смазках для микромеханических систем. Давно известные смазочные и противоизносные свойства дихалькогенидов тугоплавких металлов – дисульфидов вольфрама и молибдена, как наиболее распространенных и применяемых, – были заново открыты при исследовании наноразмерных частиц. По сравнению с другими твердыми смазочными материалами, такими как графит, гексагональный нитрид бора, дисульфиды вольфрама и молибдена обладают лучшими противоизносными и смазочными свойствами на воздухе при температуре до 300–400 °С и в вакууме до 1000 °С, благодаря чему они находят применение в космической технике. На основании работ в области синтеза и исследования свойств дисульфидов вольфрама и молибдена за последние двадцать лет можно сделать вывод, что одним из определяющих параметров их трибологических характеристик является толщина частиц. При снижении толщины уменьшается количество элементарных слоев S-Me-S, участвующих в трении. Существующая технология дисульфидов вольфрама и молибдена, основанная на обогащении и очистке руды от абразивных веществ, в основном оксида кремния, позволяет получать порошки с размером частиц от 10 до 250 мкм и толщиной слоев в несколько микрон. Для применения в качестве смазочного материала их дополнительно измельчают в мельницах.

В современных методах получения наноразмерных частиц дихалькогенидов металлов (гидротермальный, сульфидирование, газофазный) продукты после синтеза зачастую находятся в аморфном состоянии, для их полной кристаллизации необходима дополнительная термообработка. Также для процессов сульфидирования применяют токсичные газы (сероводород, сероуглерод). В то же время самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) обладает рядом таких преимуществ, как отсутствие внешнего постоянного нагрева реагентов, высокая скорость взаимодействия исходных веществ, кристаллическая структура продуктов синтеза, относительная простота и использование в синтезе сульфидов менее токсичных и вредных веществ. Особенностью СВС дисульфидов вольфрама и молибдена является зависимость размеров частиц конечного дисульфида от дисперсности частиц исходных тугоплавких металлов. Применение нанопорошков металлов, полученных методом электрического взрыва проводников (ЭВП), является

перспективным направлением в СВ-синтезе дисульфидов вольфрама и молибдена, но в то же время остается малоизученным.

В настоящее время не существует технологий получения наноразмерных частиц дисульфидов вольфрама и молибдена, а представленные в научных исследованиях методы получения не доведены до производственного уровня. Поэтому разработка технологии получения дисперсных дисульфидов вольфрама и молибдена с наноразмерными слоями является актуальной.

Работа выполнена по тематике федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009-2013 гг.» (ГК №П1042 от 31.05.2010 г.), проект «Исследование коллоидно-химических свойств нанодисперсий и органоэлей металлов и их сульфидов, получаемых диспергационными методами».

Объект исследования – дисульфиды вольфрама и молибдена, полученные методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза из электровзрывных нанопорошков металлов и элементарной серы.

Предмет исследования – процессы самораспространяющегося высокотемпературного синтеза дисперсных дисульфидов вольфрама и молибдена с наноразмерными слоями.

Цель работы – разработка СВС-технологии дисперсных дисульфидов вольфрама и молибдена с наноразмерными слоями.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. Определить параметры получения нанопорошков вольфрама и молибдена высокой дисперсности методом электрического взрыва проводников.
2. Рассчитать термодинамические и определить кинетические параметры процесса получения дисульфидов вольфрама и молибдена методом СВС.
3. Исследовать влияние параметров синтеза на горение нанопорошков металлов с серой и свойства продуктов СВ-синтеза.
4. Изучить трибологические свойства дисульфидов вольфрама и молибдена с наноразмерными слоями и композиционных смазочных материалов на их основе.
5. Разработать технологическую схему получения дисульфидов вольфрама и молибдена с наноразмерными слоями.

Научная новизна работы заключается в следующем:

1. Установлено, что дисульфиды вольфрама и молибдена, полученные методом СВС при давлении аргона 3 МПа и избытке серы 15 мас. % из электровзрывных нанопорошков металлов и элементарной серы, кристаллизуются в слоистые агрегаты размером до нескольких микрон с толщиной слоев 20–30 нм.
2. Установлено, что в интервале давлений аргона 0,5–4,0 МПа скорость горения электровзрывного нанопорошка вольфрама с серой возрастает с 0,1 до 0,3 см/с за счет увеличения парциального давления и температуры паров серы.

3. Установлена зависимость фазового состава продукта взаимодействия нанопорошка молибдена и вольфрама с элементарной серой от содержания серы в шихте. При избытке серы в шихте более 15 мас. % образуется гексагональный дисульфид молибдена, при меньшем содержании серы в продукте присутствует фаза Mo_2S_3 , что вызвано уносом серы из зоны реакции и нарушением стехиометрического соотношения компонентов.
4. Установлено, что коэффициент трения дисульфидов вольфрама и молибдена с наноразмерными слоями, измеренный при 25 °С по методике шар-плоскость и нагрузке 5 Н, ниже коэффициента трения микронного порошка дисульфида молибдена на 20 и 59%, соответственно. Эффект снижения трения обусловлен структурой частиц, которые при трении способны расслаиваться на наноразмерные слои и обеспечивать благодаря этому меньшее сопротивление на сдвиг.

На защиту выносятся:

1. Зависимость фазового состава продуктов взаимодействия электровзрывных нанопорошков молибдена и вольфрама с серой при различном избытке серы в исходной смеси.
2. Кинетические параметры и схема взаимодействия электровзрывного нанопорошка вольфрама и элементарной серы в режиме СВС.
3. Технологическая схема получения дисперсных дисульфидов вольфрама и молибдена с наноразмерными слоями.

Практическая ценность работы заключается в следующем:

1. Предложен оптимальный состав шихты для получения дисперсных дисульфидов вольфрама и молибдена с наноразмерными слоями методом СВС: избыток серы 15 мас. % при давлении аргона 3 МПа и диаметре образца 30 мм.
2. Определены кинетические параметры взаимодействия электровзрывных нанопорошков вольфрама и молибдена с элементарной серой. Скорость горения нанопорошков вольфрама и молибдена с серой при 3 МПа аргона составляет 0,15 и 0,52 см/с, соответственно.
3. Установлена возможность применения порошка дисульфида вольфрама с наноразмерными слоями в качестве твердой смазки, обеспечивающей низкое трение на воздухе при временном повышении температуры до 400 °С.
4. Разработана СВС-технология дисперсных дисульфидов вольфрама и молибдена с наноразмерными слоями с высокими трибологическими свойствами.

Реализация результатов работы. Полученный по разработанной технологии порошок дисульфида молибдена с наноразмерными слоями применен при изготовлении и испытании противоизносной присадки в ООО «НТП Техносинтез» (акт прилагается).

Личный вклад автора заключается в том, что исследована зависимость фазового состава и свойств порошков дисульфидов вольфрама и молибдена от технологических параметров. Исследованы кинетические параметры взаимодействия реагентов и предложена схема взаимодействия нанопорошков вольфрама и молибдена с серой в условиях СВС. Определены оптимальные технологические параметры синтеза порошков дисульфидов вольфрама и молибдена. Разработана технология получения порошков дисульфидов вольфрама и молибдена и методика расчета реактора. Проведена оценка трибологических свойств порошков дисульфидов вольфрама и молибдена с наноразмерными слоями и исследована возможность применения их в качестве противоизносной добавки в смазочные материалы.

Апробация работы. Основные результаты по теме диссертационной работы доложены и обсуждены на: XLIX международной научной студенческой конференции «Студент и научно-технический прогресс – 2011» (г. Новосибирск); XII, XIII Всероссийской научно-практической конференции студентов и аспирантов «Химия и химическая технология в XXI веке» (г. Томск); XX Российской молодежной научной конференции, посвященной 90-летию Уральского государственного университета им. А.М. Горького «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» (г. Екатеринбург); VI Всероссийской конференции молодых ученых, аспирантов и студентов с международным участием «Менделеев-2012» (г. Санкт-Петербург); VII международном форуме по стратегическим технологиям «The 7th International Forum on Strategic Technology (IFOST 2012)» (г. Томск).

Публикации. Основные положения и результаты диссертации опубликованы в 18 работах, включая 5 статей в журналах, рекомендованных ВАК.

Структура и объем диссертации. Работа состоит из введения, 5 глав, выводов, списка использованной литературы, включающего 121 наименование. Работа изложена на 131 странице машинописного текста, содержит 57 рисунков, 18 таблиц и 2 приложения.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении излагаются цель работы, обоснование актуальности темы исследований, сформулированы задачи для достижения поставленной цели, приводятся научная новизна и практическая значимость работы.

В первой главе (Современные методы получения дисульфидов вольфрама и молибдена) проведен анализ результатов научно-исследовательских работ, посвященных синтезу и исследованию физико-химических и трибологических свойств микронных и наноразмерных частиц дисульфидов вольфрама и молибдена. Рассмотрены физико-химические свойства дисульфидов вольфрама и молибдена, элементарной серы, вольфрама и молибдена. Установлена связь между трибологическими свойствами дисульфидов металлов и особенностью морфологии частиц.

Систематизированы литературные данные по методам получения дисперсных дисульфидов вольфрама и молибдена. Рассмотрены их преимущества и недостатки. Дан анализ существующих работ по получению дисульфидов вольфрама и молибдена методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза и определен ряд вопросов, требующих дальнейшего исследования.

В направлении синтеза дисульфидов вольфрама и молибдена различными способами проводятся исследования учеными разных научных школ (ИСМАН г. Черноголовка, СПбГПУ г. Санкт-Петербург, ТПУ г. Томск, ИХН СО РАН г. Томск, Институт Вейцмана, Израиль; Холонский технологический институт, Израиль; Чжэцзянский университет, Китай). Это отражено в работах таких ученых, как Мержанова А.Г., Боровинской И.П., Васильевой Е.С., Иванова В.Г., Яворовского Н.А., Рапопорта Л., Тенне Р. и др.

Во второй главе (Объекты и методы исследования) описана методика получения исходных нанопорошков металлов методом электрического взрыва проводника, дана их характеристика, изложена методика приготовления шихты для синтеза дисульфидов, приведены методы и приборы исследования порошков дисульфидов вольфрама и молибдена.

Нанопорошки металлов получали методом электрического взрыва проводников (ЭВП) на установках УДП-4Г в среде аргона. Результаты проведенных исследований показали, что наибольшей площадью удельной поверхности обладали порошки, полученные при следующих параметрах ЭВП: напряжение 28 кВ; длина взрываемого проводника для вольфрама и молибдена 42 и 48 мм, соответственно; емкость батареи и индуктивность контура для вольфрама и молибдена 3,31 и 2,26 мкФ и 0,76 и 0,64 мкГн, соответственно; сопротивление контуров и давление аргона во взрывной камере 0,05 Ом и 0,2 МПа, соответственно. Площадь удельной поверхности полученных при этих условиях нанопорошков вольфрама и молибдена составляла 2,9 и 5,4 м²/г, и размер частиц составлял от 50 нм до 2 мкм (рисунок 1). Среднечисловой размер частиц нанопорошка вольфрама и молибдена составлял 107 и 109 нм, соответственно. Параметры ЭВП: напряжение 28 кВ; емкость батареи и индуктивность контура для вольфрама и молибдена 3,31 и 2,26 мкФ и 0,76 и 0,64 мкГн, соответственно; сопротивление контуров и давление аргона во взрывной камере 0,05 Ом и 0,2 МПа, соответственно.

Для СВ-синтеза дисульфидов вольфрама и молибдена использовали реактор постоянного давления. Температуру измеряли с помощью вольфрам-рениевых термопар. Для видеорегистрации использовали цифровую фотокамеру FUJIFILM FinePix HS10. Химически несвязанную серу в шихте определяли экстрагированием ацетоном в ультразвуковой ванне с последующим декантированием ацетона и сушкой порошков.

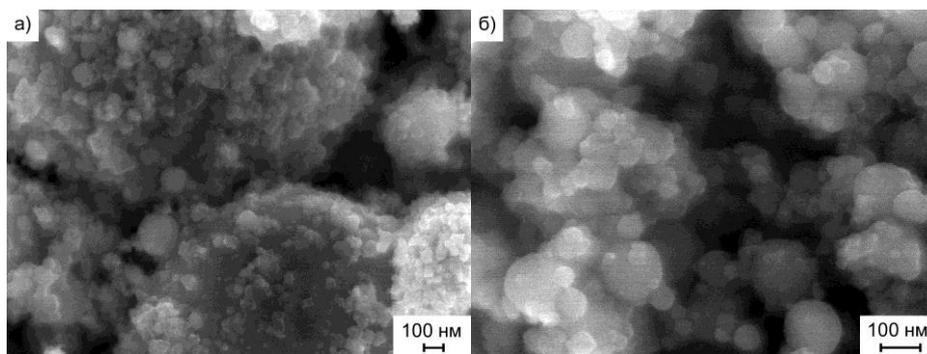


Рисунок 1 – Микрофотографии нанопорошков вольфрама (а) и молибдена (б)

Фазовый состав нанопорошков металлов и продуктов синтеза анализировался с помощью дифрактометра Shimadzu XRD-7000S. Расшифровку данных проводили с помощью базы данных рентгеновской дифракции JCPDS. Морфологию частиц исследовали на сканирующем электронном микроскопе JSM 7500F фирмы JEOL (Япония). Термическую стабильность дисульфидов вольфрама и молибдена к окислению при нагревании на воздухе исследовали с помощью термоанализатора SDT Q-600.

Измерение коэффициента трения проводили с помощью трибометра PC-Operated High Temperature Tribometer THT-S-AX0000 фирмы CSEM (Швейцария) по методике «шар на диске», износ тела трения изучали с помощью трехмерного бесконтактного профилометра Micro Measure 3D Station фирмы STIL (Франция). Нагрузка составляла 5 Н, скорость скольжения равна 5 см/с. Продолжительность испытаний составляло 30 минут, материалы тела и контртела трения – сталь 45 и сплав ВК, соответственно.

В третьей главе (Самораспространяющийся высокотемпературный синтез дисульфидов вольфрама и молибдена) приведены результаты термодинамических расчетов и исследования кинетических параметров процесса синтеза дисульфидов вольфрама и молибдена из электровзрывных нанопорошков металлов и элементарной серы в условиях СВС. Было установлено, что реакции взаимодействия вольфрама и молибдена с серой в интервале давлений и температур, свойственных для процессов СВС, протекают самопроизвольно.

Исследование процесса взаимодействия нанопорошков металлов с серой показало, что максимальная температура синтеза и скорость распространения фронта горения стехиометрической смеси вольфрама с серой при 3 МПа аргона и диаметре образца 30 мм составляют 2230 °С и 0,30 см/с, соответственно. Взаимодействие нанопорошка молибдена с серой характеризуется максимальной температурой 1740 °С и скоростью горения 0,8 см/с.

Для определения закона взаимодействия и вычисления энергии активации процесса синтеза дисульфидов вольфрама и молибдена из нанопорошков металлов и элементарной серы были определены зависимости скорости горения от давления аргона и избытка серы в шихте. Скорость горения нанопорошков вольфрама и молибдена с серой определяется степенью превращения η_s и

температурой T_s на поверхности, отделяющей участки смеси с жидким и газообразным легкоплавким компонентом (серой) и характеризующейся $\eta_s < 1$, $T_s < T_{max}$, где T_{max} – максимальная температура горения. Температура этой поверхности в смесях W+S и Mo+S равна температуре кипения серы, зависящей от давления. Степень превращения исходных веществ на поверхности определяется по следующей формуле:

$$\eta_s = \frac{\bar{C}_u(T_s - T_0)}{Q + (\bar{C}_u - \bar{C}_{np})(T_s - T_0)}, \quad (1)$$

где, \bar{C}_{np}, \bar{C}_u – средняя теплоемкость исходных веществ и продуктов; Q – тепловой эффект реакции на 1 моль продукта.

Скорость горения рассматриваемых систем определяется уравнением:

$$u^2 = \frac{\bar{\lambda} RT_s^2 k_0 \cdot \exp(-E_a / R \cdot T_s)}{Q_p E f(\eta_s)}, \quad (2)$$

где $\bar{\lambda}$ – теплопроводность; Q_p – тепловой эффект реакции; k_0 и E_a – предэкспоненциальный фактор и энергия активации реакции, соответственно.

Увеличение давления аргона с 0,5 до 4 МПа ведет к возрастанию температуры кипения серы и, соответственно, увеличению начальной температуры паров серы, от которой прямо пропорционально зависит парциальное давление паров. Вследствие этого увеличивается скорость взаимодействия горячих паров серы с поверхностью наночастиц металлов, улучшается диффузия серы сквозь слой образующихся сульфидов. Совокупность перечисленных факторов приводит к росту скорости горения нанопорошков вольфрама и молибдена с серой с 0,1 до 0,3 и с 0,3 до 0,9 см/с, соответственно.

При постоянном давлении аргона увеличение избытка серы ведет к снижению максимальной температуры и скорости горения нанопорошков вольфрама и молибдена с серой (рисунок 2) вследствие расходования выделяемого в процессе синтеза сульфидов тепла на нагрев, плавление и испарение избыточной серы и общего торможения скорости реакции.

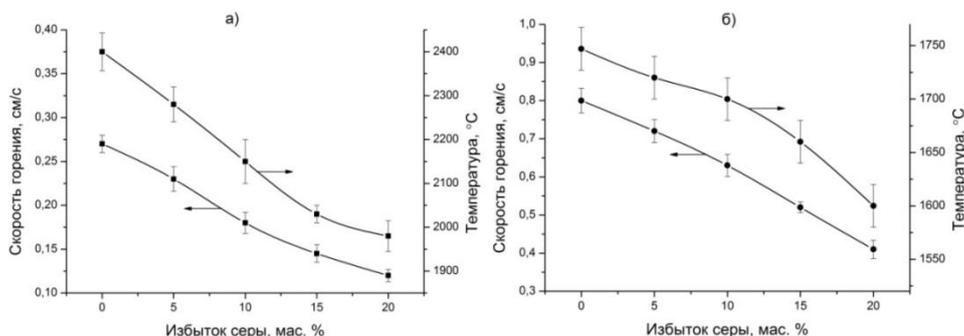


Рисунок 2 – Зависимость скорости и максимальной температуры горения от избытка серы в смеси с электровзрывным нанопорошком вольфрама (а) и молибдена (б) ($P = 3$ МПа)

Степень превращения η_s при различном избытке серы в шихте и при постоянном давлении аргона будет определяться изменением теплового эффекта:

$$Q = Q_{cmex.} \cdot (nS_{cmex.} + nMe_{cmex.}) - (\bar{C}_{(S)} \cdot (T_s - T_0) \cdot nS_{ocm.} + Q_{kun(S)} \cdot nS_{ocm.} + Q_{ucn(S)} \cdot nS_{ocm.}), \quad (3)$$

где $Q_{cmex.}$ – тепловой эффект реакции; $nS_{cmex.}$, $nMe_{cmex.}$ – массовые доли исходных веществ в стехиометрическом соотношении; C_S – средняя теплоемкость серы в интервале температур T_0-T_s ; $nS_{ocm.}$ – массовая доля остаточной серы; $Q_{kun(S)}$, $Q_{ucn(S)}$ – теплота кипения и испарения серы, соответственно.

С учетом того, что для моделей горения 2-го рода скорость горения определяется уравнением (2), то при $T_s = T_{kun} = \text{const}$ уравнение (2) будет иметь вид $u^2 = a\eta_s^{-m}$. Зависимость $u = f(\eta_s)$ на основании установленных закономерностей скорости горения нанопорошков металлов с серой и степени превращения от избытка серы для исследуемых систем W+S и Mo+S аппроксимируется выражениями $u = 0,0335\eta_s^{-1,66}$ и $u = 0,1631\eta_s^{-1,41}$, что соответствует параболическому закону окисления.

Зависимости скорости горения нанопорошков вольфрама и молибдена от давления при известном кинетическом законе взаимодействия и расчетном значении η_s позволяют определить энергию активации процесса по тангенсу угла наклона прямой, построенной в координатах $\ln(u \cdot f(\eta_s) / T_s)$, $1/T_s$. Найденные на основании зависимостей на рисунке 3 значения энергии активации для систем W+S и Mo+S составляют $90,1 \pm 6,3$ и $81,7 \pm 4,8$ кДж/моль, соответственно. Полученные значения соответствуют переходной области протекания реакции, скорость реакции в которой лимитируется скоростью протекания самой химической реакции и диффузией серы через слои образующихся сульфидов.

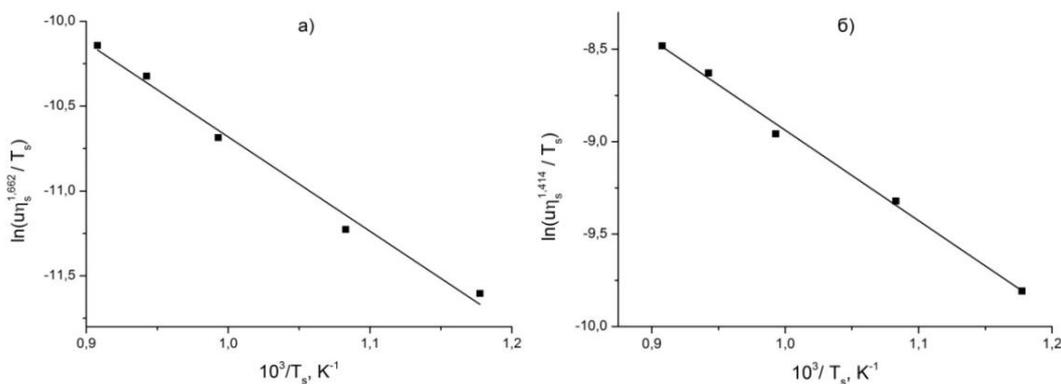


Рисунок 3 – Зависимость $\ln(u \cdot f(\eta_s) / T_s)$ от $1/T_s$ для процесса взаимодействия электровзрывных нанопорошков вольфрама (а) и молибдена (б) с серой

В четвертой главе (Свойства дисперсных дисульфидов вольфрама и молибдена, полученных методом СВС из нанопорошков металлов и серы) исследована зависимость фазового состава продуктов СВ-синтеза нанопорошков вольфрама и молибдена с серой от ее избытка в шихте при давлении аргона 3 МПа. Для образцов с избытком серы 15 мас. %, как наиболее оптимальных составов с точки зрения фазового состава и содержания несвязанной серы, приведены результаты сканирующей и просвечивающей микроскопии, дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрического (ТГ-ДСК) анализа и трибологических испытаний. Представлена схема взаимодействия нанопорошков металлов (W, Mo) с элементарной серой в режиме СВС.

Результаты рентгенофазового анализа образцов, синтезированных при постоянном давлении 3 МПа и при различном содержании серы в шихте, представлены на рисунке 4. Для дисульфида вольфрама (рисунок 4, а) не наблюдается выраженной зависимости характера спектра от избытка серы в шихте, все рефлексы принадлежат гексагональной модификации дисульфида вольфрама, тем не менее, трибологические исследования показали, что образец с избытком серы 0 мас. % имел нестабильный коэффициент трения. Результаты экспериментов по экстрагированию серы показали, что в образцах с избытком серы до 10 мас. % содержание несвязанной серы меняется незначительно, что вызвано ее уносом из зоны реакции. С дальнейшим увеличением избытка содержание несвязанной серы возрастает, что косвенно указывает на полноту превращения в дисульфид вольфрама.

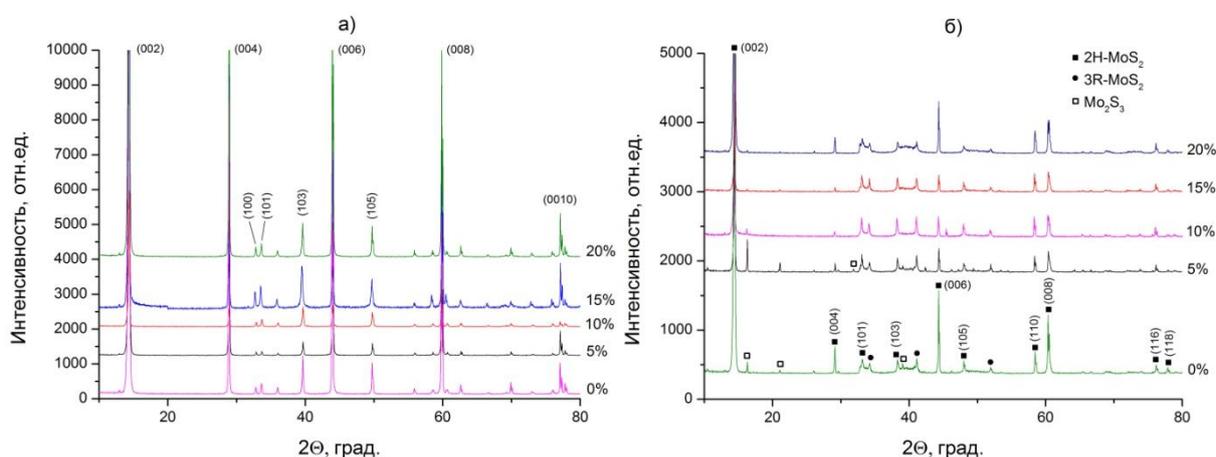


Рисунок 4 – Рентгенограммы продуктов синтеза электровзрывных нанопорошков вольфрама (а) и молибдена (б) с элементарной серой при различном избытке серы в шихте (P = 3 МПа)

Данные РФА продуктов системы Mo+S показали, что в результате взаимодействия стехиометрической смеси нанопорошка молибдена с серой образуется смесь сульфидов (рисунок 4, б), основной фазой в которой является MoS₂ с гексагональной кристаллической решеткой, кроме того присутствуют

фаза ромбоэдрического MoS_2 и фаза Mo_2S_3 . Наличие фазы Mo_2S_3 в продукте может быть связано с повышенным уносом газообразной серы из зоны реакции из-за более высокой скорости распространения фронта горения. Из рентгенограмм видно, что с увеличением избытка серы в шихте интенсивность и количество рефлексов фазы Mo_2S_3 снижается, и в образцах с избытком более 15 мас. % данной фазы не наблюдается, что говорит о полноте превращения исходной смеси в дисульфид молибдена. Дальнейшие исследования дисульфидов вольфрама и молибдена проводили на образцах с избытком серы 15 мас. %.

Исследование размеров и морфологии частиц полученных порошков дисульфидов вольфрама и молибдена, проведенное с помощью сканирующего электронного микроскопа, показало, что они представляют собой агрегаты, состоящие из слоев (рисунок 5), и имеют полидисперсный состав. Длина агрегатов начинается от сотен нанометров и достигает нескольких микрон. Толщина слоев в агрегатах составляет от 20 до 30 нм (рисунок 5, а и б). Кроме полидисперсного состава и наноразмерных слоев, из которых сложены частицы дисульфидов, сами слои обладают сложной структурой (рисунок 5, в) и состоят из отдельных структурных элементов размером от 10 до 30 нм.

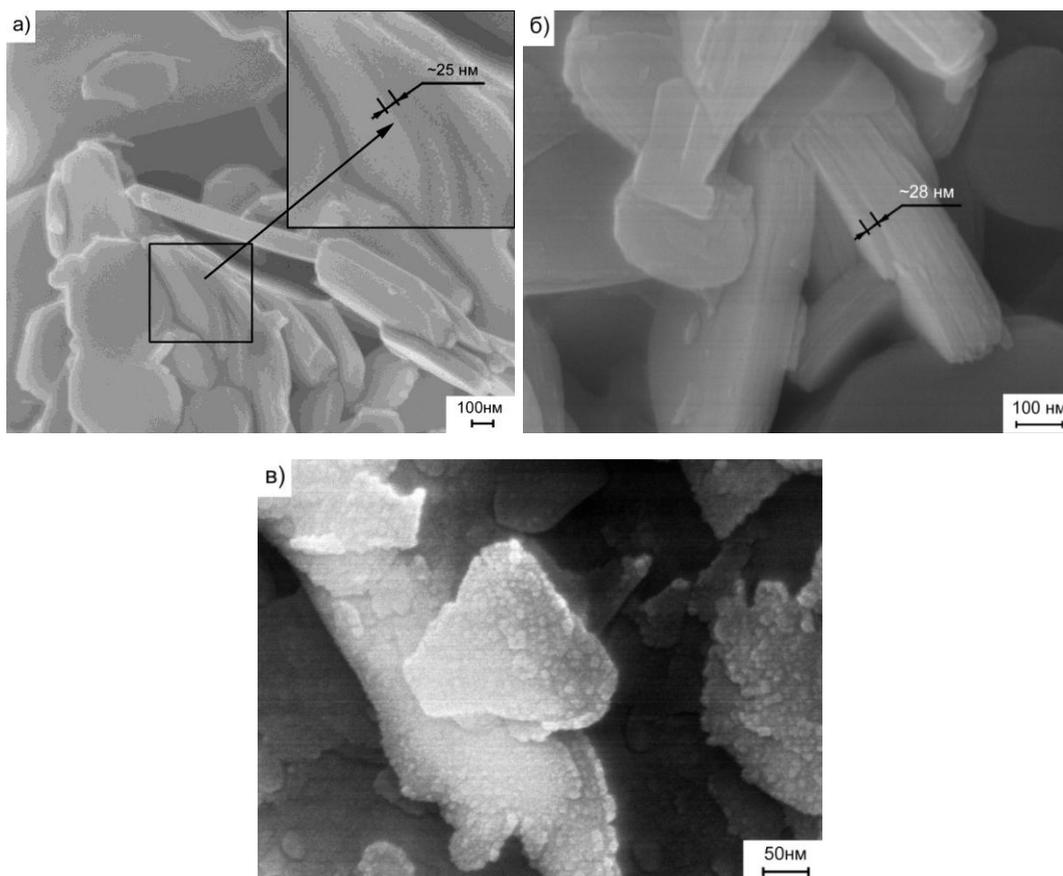


Рисунок 5 – Микрофотографии частиц дисульфид вольфрама (а) и молибдена (б, в)

Схема образования дисульфидов вольфрама и молибдена из нанопорошков металлов и элементарной серы в условиях СВС представлена на рисунке 6. В основе схемы лежит образец из прессованной смеси нанопорошка металла (W, Mo) и элементарной серы, вдоль которого сверху вниз распространяется фронт горения. Образец условно поделен на шесть зон. В зоне I температура смеси равна комнатной, взаимодействие реагентов не происходит ($\eta = 0$). Тепло, передающееся при горении от вышележащих слоев образца, нагревает нижележащие, и в зоне II происходит нагрев смеси до температуры плавления серы, инициирование самоподдерживающейся реакции металла с серой также не происходит. Дальнейший нагрев приводит к фазовому переходу $S_{ж} \rightarrow S_{г}$ (зона III), происходящему скачкообразно. Возбужденные атомы серы взаимодействуют с поверхностными атомами металла с образованием слоя сульфида Me_xS_y и выделением тепла. При наличии оксидного слоя (Me_xO_y) на поверхности наночастицы идет образование оксида серы (IV) и сульфида металла. Тепло, выделяющееся при протекании реакции, обеспечивает дальнейшее повышение температуры реагентов, а с учетом того, что диффузия серы вглубь частицы металла не осложнена ввиду малой толщины сульфидного слоя, то в зоне IV происходит разогрев до максимальной температуры, который сопровождается видимым фронтом горения. Относительная высота этого фронта мала ввиду быстрого роста барьерного сульфидного слоя и торможения реакции. За фронтом горения (зона V) скорость взаимодействия реагентов значительно снижается и лимитируется диффузией серы через слой продукта, за счет этого температура в этой зоне меньше максимальной. Таким образом, в зоне V происходит дореагирование исходных веществ, достройка и образование кристаллической структуры дисульфидов. Ввиду большой скорости распространения фронта горения и быстрому снижению температуры после его прохождения вниз по образцу рост частиц дисульфидов ограничивается размером наночастицы металла.

Результаты ТГ-ДСК показали, что синтезированный дисульфид вольфрама с наноразмерными слоями (НС) на воздухе стабилен вплоть до 450 °С. Полученный дисульфид молибдена устойчив до 350–400 °С. Таким образом, порошки дисульфидов вольфрама и молибдена, полученные методом СВС из электровзрывных нанопорошков вольфрама и молибдена и элементарной серы, проявляют такую же термостабильность на воздухе, как и грубодисперсные порошки дисульфидов, температурный режим работы которых ограничен интервалом 450–500 °С.

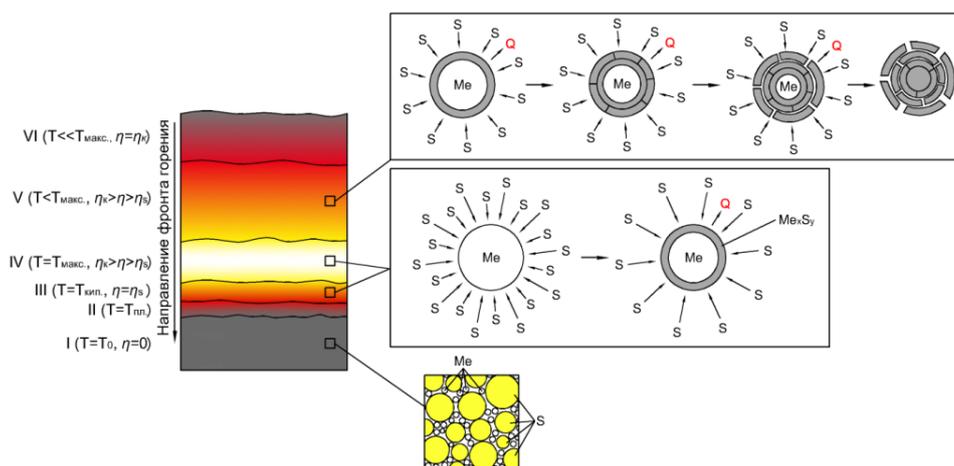


Рисунок 6 – Схема взаимодействия нанопорошков металлов (W, Mo) с элементарной серой в режиме СВС

Результаты трибологических испытаний в воздушной среде показали, что средний коэффициент трения порошков дисульфидов вольфрама и молибдена с наноразмерными слоями при 25 °С составляет 0,026 и 0,051 (рисунок 7, а), соответственно. Среднее значение коэффициента трения микронного дисульфида молибдена (промышленный дисульфид молибдена ДМИ-7) равно 0,064. При 400 °С в воздушной среде порошок дисульфида молибдена с наноразмерными слоями начинает окисляться с образованием оксида молибдена, обладающего худшими трибологическими свойствами, что отражается на коэффициенте трения ($\mu_{ср} = 0,274$) (рисунок 7, б). При тех же условиях дисульфид вольфрама сохраняет свои смазывающие характеристики, ($\mu_{ср} = 0,068$). Более низкий коэффициент трения порошков дисульфидов вольфрама и молибдена, полученных из электровзрывных нанопорошков металлов и серы методом СВС, объясняется слоистой структурой агрегатов, которые при трении способны расслаиваться на наноразмерные слои и обеспечивать меньшее сопротивление на сдвиг.

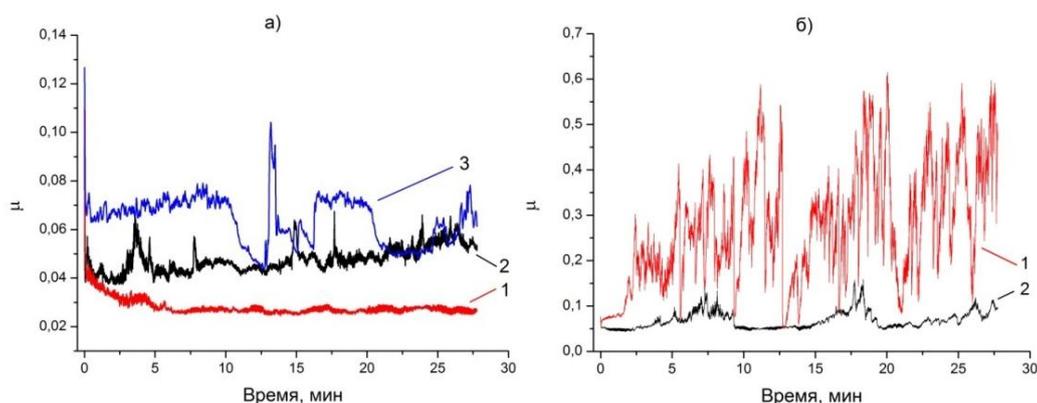


Рисунок 7 – Коэффициент трения порошков дисульфидов вольфрама и молибдена при 25 (а) и 400 °С (б): 1 – MoS₂ с наноразмерными слоями (НС); 2 – WS₂ с НС; 3 – промышленный MoS₂

Таблица 1 – Параметры износа при смазывании порошками WS_2 и MoS_2 при различной температуре

Образец	Глубина трека износа, мкм	Величина износа, $мкм^3 \cdot 10^{-4}/ч$	Шероховатость R_a трека износа, нм
WS_2 с HC	0,48	6,9	8
MoS_2 с HC	0,42	4,4	9
MoS_2 (пром.)	0,57	7,8	56
WS_2 с HC – 400 °С	2,87	-	120
MoS_2 с HC – 400 °С	3,49	-	130

Кроме исследования трибологических свойств твердых смазок на основе порошков дисульфидов вольфрама и молибдена был измерен коэффициент трения и величина износа жидких и консистентных смазок с добавлением данных порошков. В качестве основы жидкой смазки использовалось минеральное моторное масло «М8В», в качестве консистентной смазки применялся «Литол-24». Содержание частиц в масле и консистентной смазке составляло 5 мас. %. Применение дисульфида вольфрама в консистентной смазке снижает коэффициент трения с 0,16 до 0,14 и делает его более стабильным. Схожий средний коэффициент трения показал состав с добавлением промышленного дисульфида молибдена. Порошок дисульфида молибдена с наноразмерными слоями снижает коэффициент трения «Литола» до 0,08. Данные по коэффициенту трения консистентной смазки хорошо коррелируют с результатами бесконтактной профилометрии, представленными в таблице 2, согласно которой наилучшие противоизносные свойства показал порошок MoS_2 с наноразмерными слоями.

Таблица 2 – Влияние порошков WS_2 и MoS_2 на параметры износа масла и консистентной смазки

Образец	Глубина трека, мкм	Величина износа, $мкм^3 \cdot 10^{-5}/ч$
Литол	8,52	620,4
Литол + 5 мас. % MoS_2 (пром.)	2,08	59,6
Литол + 5 мас. % WS_2 с HC	1,16	51,0
Литол + 5 мас. % MoS_2 с HC	0,57	4,8
Масло	0,82	16,3
Масло + 5 мас. % MoS_2 (пром.)	0,75	10,3
Масло + 5 мас. % WS_2 с HC	0,57	6,7
Масло + 5 мас. % MoS_2 с HC	0,56	3,3

Применение порошков WS_2 и MoS_2 в масле оказывает не столь существенное влияние на коэффициент трения. Тем не менее, добавки дисульфида вольфрама и молибдена положительно сказываются на износостойкости тела трения, уменьшают глубину его трека износа.

Наименьший износ показала добавка порошка дисульфида молибдена с наноразмерными слоями (таблица 2).

В пятой главе (*Разработка аппаратурно-технологической схемы получения дисперсных дисульфидов вольфрама и молибдена с наноразмерными слоями*) представлена аппаратурно-технологическая схема получения порошков дисульфидов вольфрама и молибдена с наноразмерными слоями и приведена методика расчета реактора для СВ-синтеза данных веществ, основанная на результатах исследования процесса взаимодействия электровзрывных нанопорошков вольфрама и молибдена с серой.

На рисунке 8 представлена аппаратурно-технологическая схема получения дисульфидов металлов. На первой стадии электровзрывной нанопорошок металла и дисперсная сера, прошедшая измельчение и просев через сито с размером ячейки не более 45 мкм, из дозаторов 1 и 2, соответственно, поступают в смеситель 3, где происходит их смешивание. Посредством дозаторов регулируется соотношение компонентов реакционной смеси. На второй стадии на прессе 4 происходит компактирование шихты в цилиндрические образцы до относительной плотности 0,7–0,8, которые затем помещаются в реактор 5. Реактор для СВС процессов в общем виде представляет герметичный толстостенный сосуд, имеющий штуцеры для подвода и отвода газа, систему инициирования реакции, смотровое окно. Для загрузки и разгрузки реактора его конструкция включает разъемные соединения в виде крышки или люка. В реакторе установлен держатель образца и нагревательный элемент, иницирующий реакцию между нанопорошком металла и элементарной серой, для уменьшения уноса кипящей серы образец помещается в керамическую обойму. Перед синтезом из реактора через штуцер посредством вакуумного насоса 8 откачивается воздух. Затем реактор заполняется аргоном до рабочего давления. После проведения синтеза продукт направляется на стадию предварительного измельчения продуктов СВ-синтеза и экстрагирования несвязанной серы, после чего продукт идет на измельчение в струйной мельнице 7, из которой на выходе получается мелкая фракция дисульфида, готовая для упаковки.

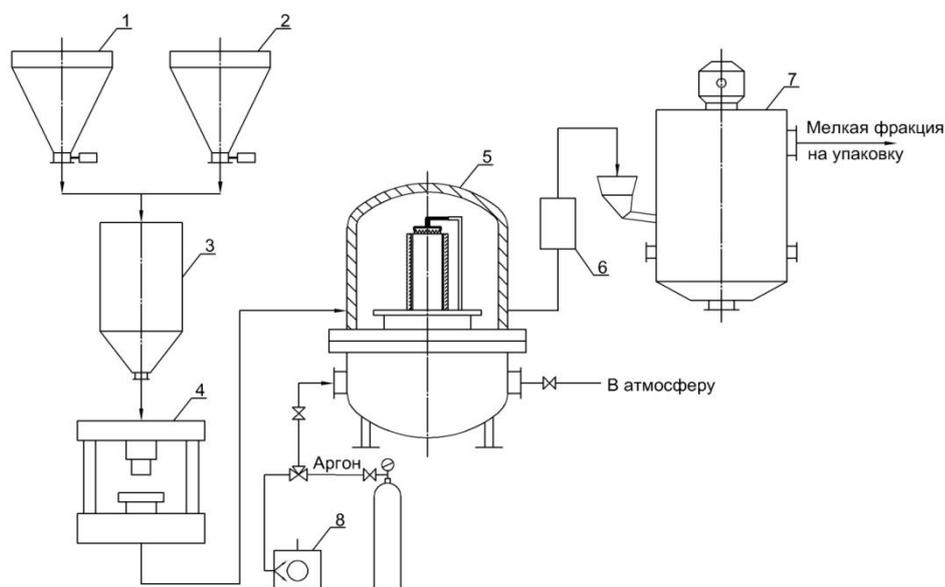


Рисунок 8 – Аппаратурно-технологическая схема получения дисперсных дисульфидов вольфрама и молибдена с наноразмерными слоями: 1, 2 – дозаторы нанопорошка металла и элементарной серы; 3 – смеситель; 4 – пресс; 5 – реактор; 6 – блок предварительного измельчения продукта и экстрагирования серы; 7 – струйная мельница; 8 – вакуумный насос

В таблице 3 приведена характеристика исходных компонентов и технологические параметры получения порошков дисульфидов вольфрама и молибдена с наноразмерными слоями, применяемых в трибологических композициях.

Таблица 3 – Характеристика исходных компонентов и технологические параметры синтеза дисперсных дисульфидов вольфрама и молибдена с наноразмерными слоями

Параметр	WS ₂	MoS ₂
S _{уд} нанопорошков металлов, м ² /г	W – 2,9	Mo – 5,4
Дисперсность серы, мкм	≤ 45	
Избыток серы, мас. %	15	
Соотношение компонентов, мас. %	W – 29,7 S – 70,3	Mo – 46,0 S – 54,0
Относительная плотность	0,65–0,70	0,76–0,80
Диаметр образца, мм	30	
Давление аргона, МПа	3	
Скорость горения, см/с	0,15	0,52
Содержание несвязанной серы в продукте, мас. %	1,5	2,3
Выход продукта, %	96–97	95–96

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Увеличение давления аргона повышает скорость горения серы с нанопорошками вольфрама и молибдена, полученными методом электрического взрыва проводника и обладающими удельной поверхностью 2,9 и 5,4 м²/г, соответственно, за счет увеличения парциального давления и температуры паров серы.
2. Увеличение избытка серы в шихте с 0 до 20 мас. % при давлении аргона 3 МПа снижает скорость горения нанопорошка вольфрама с серой с 0,27 до 0,12 см/с, нанопорошка молибдена – с 0,80 до 0,41 см/с вследствие снижения максимальной температуры горения и общего торможения реакции, вызванных расходом теплоты на нагрев, плавление и испарение избыточной серы.
3. Взаимодействие нанопорошков вольфрама и молибдена с элементарной серой описывается выражениями $u = 0,0335\eta_s^{-1,66}$ и $u = 0,1631\eta_s^{-1,41}$, что соответствует параболическому закону окисления. Значения энергии активации процесса взаимодействия нанопорошка вольфрама и молибдена с серой составляют 90,1±6,3 и 81,7±4,8 кДж/моль, соответственно, что указывает на одновременное лимитирование скорости реакций за счет химической реакции и диффузии серы через слои образующихся сульфидов.
4. Согласно результатам рентгенофазового анализа при избытке серы в шихте более 15 мас. % образуется дисульфид молибдена гексагональной и ромбоэдрической модификации. При снижении избытка серы менее 15 мас. % в продукте наблюдается образование фазы Mo₂S₃, вызванное недостатком серы вследствие ее уноса из зоны реакции. Содержание несвязанной серы и выход продукта в образце с избытком серы 15 мас. % составляет 2,3 мас. % и 95–96 %, соответственно.
5. В результате взаимодействия нанопорошка вольфрама с серой, согласно данным рентгенофазового анализа, образуется только фаза гексагонального дисульфида вольфрама, тем не менее, в образцах с избытком серы менее 15 мас. % наблюдается наличие металлической абразивной фазы, на что указывают результаты трибологических испытаний. С увеличением избытка серы более 15 мас. % возрастает содержание несвязанной серы в продукте.
6. Согласно результатам электронной микроскопии дисульфида вольфрама и молибдена, полученные методом СВС при давлении 3 МПа, диаметре образца 30 мм и избытке серы 15 мас. %, кристаллизуются в агрегаты с наноразмерными слоями, толщина которых составляет несколько десятков нанометров. Размеры агрегатов варьируются от сотен нанометров до нескольких микрон. Вследствие субмикронных размеров

- порошки дисульфидов вольфрама и молибдена устойчивы на воздухе до температур 450 и 350 °С, соответственно.
7. Средний коэффициент трения порошков дисульфида вольфрама и молибдена с наноразмерными слоями, измеренный при 25 °С по методике «шар-плоскость» и нагрузке 5 Н, составляет 0,051 и 0,026, соответственно. Коэффициент трения промышленного микронного порошка дисульфида молибдена при идентичных условиях равен 0,064. При 400 °С в воздушной среде порошок дисульфида молибдена с наноразмерными слоями начинает окисляться и терять свои трибологические свойства.
 8. Применение порошка дисульфида молибдена с наноразмерными слоями в консистентной смазке в количестве 5 мас. % снижает износ тела трения по сравнению с промышленным MoS_2 с $59,6 \cdot 10^5$ $\text{мкм}^3/\text{ч}$ до $4,8 \cdot 10^5$ $\text{мкм}^3/\text{ч}$. Порошки дисульфидов вольфрама и молибдена с наноразмерными слоями в масле эффективнее снижают износ по сравнению с промышленным порошком дисульфида молибдена.
 9. Разработанная аппаратурно-технологическая схема получения порошков дисульфидов вольфрама и молибдена из электровзрывных нанопорошков металлов и элементарной серы при давлении аргона 3 МПа, диаметре образца 30 мм и избытке серы в шихте 15 мас. % позволяет получать агрегаты дисульфидов с наноразмерными слоями с выходом продуктов 95–97 %.

Публикации по теме работы:

Статьи в центральной печати (перечень ВАК)

1. Irtegov, Y. Synthesis and characterization of nanolamellar tungsten and molybdenum disulfides / V. An, Y. Irtegov, F. Bozheyev, F. Richecoeur // *Materials Letters*. – 2011. – Volume 65. – P. 2381–2383.
2. Иртегов, Ю.А. Трибологические свойства нанослоистых дисульфидов вольфрама и молибдена / В.В. Ан, Ю.А. Иртегов, Н.А. Яворовский, А.И. Галанов, В.М. Погребенков // *Известия Высших Учебных Заведений. Физика*. – 2011. – Т.54. – №11. – С. 326–331.
3. Иртегов, Ю.А. Получение наноструктурных сульфидов вольфрама, молибдена, железа, меди и исследование их свойств / В.В. Ан, Ю.А. Иртегов, Н.А. Яворовский // *Известия Высших Учебных Заведений. Физика*. – 2012. – Т. 55. – №5/2. – С. 140–145.
4. Иртегов, Ю.А. Исследование влияния шихты на фазовый состав нанослоистого порошка дисульфида молибдена, полученного методом СВС / Ю.А. Иртегов, В.В. Ан, В.В. Коробочкин // *Фундаментальные исследования*. – 2013. – №3. – С. 621–625.
5. Иртегов, Ю.А. Кинетика процесса синтеза наноразмерного дисульфида вольфрама в условиях самораспространяющегося высокотемпературного синтеза

Ю.А. Иртегов, М.И. Ажгихин, В.В. Коробочкин // Современные проблемы науки и образования. – 2013. – №5. – С. 1-8.

Другие публикации:

6. Irtegov, Y. Application of tungsten and molybdenum nanoparticles for fabrication nanolamellar dichalkogenides / Y. Irtegov, F. Vozheyev, V. An, M. Achzhihin // Nanotechnology, energy, plasma, lasers (NEPL-2010): Сборник научных трудов IV Международного семинара. – Томск, 10-13 октября 2010. – TPU Press. – 2010. – С. 29.
7. Иртегов, Ю.А. Исследование синтеза дисульфидов вольфрама и молибдена / Ю.А. Иртегов, Ф.Е. Божеев // Студент и научно-технический прогресс: Материалы XLIX международной научной студенческой конф. – Новосибирск, 16-20 апреля 2011. – Новосибирск: НГУ. – 2011. – с. 182.
8. Irtegov, Y.A. Synthesis of nanolamellar tungsten and molybdenum disulfides and their tribological properties / F.E. Vozheyev, Y.A. Irtegov // Перспективы развития фундаментальных наук: Сборник научных трудов VIII Международной конференции студентов и молодых ученых. – Томск, 26-29 апреля 2011. - Томск: ТПУ. – 2011. – С. 31-33.
9. Irtegov, Y. A. Combustion of nanodispersed tungsten with sulfur / Y. A. Irtegov, F. E. Vozheyev // Химия и химическая технология в XXI веке: Материалы XII Всероссийской научно-практ. конф. с международным участием. – Томск, 11-13 мая 2011. – Томск: ТПУ, 2011. – С. 234–235.
10. Irtegov, Yu.A. Tribological properties of nanolamellar tungsten and molybdenum disulfides / V.V. An, Yu.A. Irtegov, V.M. Pogrebenkov // Nanotechnology, energy, plasma, lasers (NEPL-2011): Сборник научных трудов V Международного семинара. - Гермсдорф/Йена (Германия), 1-3 ноября 2011. – Fraunhofer Institut for Ceramic Technologies and Systems IKTS, 2011. – С. 15.
11. Иртегов, Ю.А. Высокоэффективная противоизносная добавка на основе нанослоистых частиц MoS_2 / Ю.А. Иртегов // Менделеев-2012: Тезисы докладов XI Всероссийская конференция молодых ученых, аспирантов и студентов с международным участием. – Санкт-Петербург, 3-6 апреля 2012. – СПб. – 2012. – С. 205–207.
12. Иртегов, Ю.А. Высокотемпературная смазка на основе нанослоистых частиц 2H-WS_2 / Ю.А. Иртегов // Проблемы теоретической и экспериментальной химии: Тезисы докладов XXII Российской молодежной научной конф. – Екатеринбург, 24-28 апреля 2012. – Екатеринбург. – 2012. – с. 269–270.
13. Иртегов, Ю.А. Получение нанодисперсного дисульфида вольфрама и его применение в качестве смазочного материала / Ю.А. Иртегов, О.А. Ким, В.В. Коробочкин. // Перспективы развития фундаментальных наук: Сборник научных трудов IX Международной конференции студентов и молодых ученых. - Томск, 24-27 апреля 2012. - Томск: ТПУ. – 2012. – С. 383–385.