

NbSe₂ 纳米材料的合成及减摩性能研究

李长生¹, 张 伟¹, 刘艳清^{1,2}, 余运明¹

(1. 江苏大学 材料科学与工程学院, 江苏 镇江 212013; 2 吉林师范大学 物理学院, 吉林 四平 136000)

摘 要: 将 Se 粉和 Nb 粉按一定的比例混合, 然后密封在石英管中或压成片状后密封于石英管中, 加热到一定温度, 分别获得了 NbSe₂ 纳米纤维和 NbSe₂ 纳米颗粒. 采用 X 射线衍射仪 (XRD)、透射电子显微镜 (TEM) 和扫描电子显微镜 (SEM) 对所得产物进行了表征, 分析了其微观形貌; 采用 MS - T3000 摩擦磨损试验机测定了纳米颗粒作为基础润滑油 N40 添加剂的摩擦学性能. 结果表明, 制备的纳米纤维直径 100 ~ 200 nm, 纳米颗粒直径 40 ~ 300 nm, 二者都具有层状结构和良好的结晶性; NbSe₂ 纳米颗粒作为润滑油添加剂具有明显优于基础润滑油的极压减摩性能; 同纳米纤维相比, 纳米颗粒的减摩性能较好.

关键词: NbSe₂; 纳米纤维; 纳米颗粒; 减摩性能

中图分类号: TH117. 1

文献标识码: A

文章编号: 1004 - 0595 (2009) 05 - 0437 - 05

硒化物在真空中的蒸发率比硫化物小, 并具有良好的耐热性, 这些特性使其摩擦应用领域中逐渐成为研究热点^[1]. 近年来, 相继有科学家采用不同方法制备出了过渡族金属硒化物材料^[2-4]. 目前, 过渡族金属硒化物的制备方法中, 几乎都引进了 H₂ 或 H₂Se 等具有危险性或对环境有污染的气体, 为此, 研究人员倾向于寻找一种安全, 对环境污染小的方法. 本文中, 作者采用固相反应的方法, 在无 H₂ 或 H₂Se 等危险气体存在的条件下制备了 NbSe₂ 纳米颗粒和纤维, 并研究了两种形貌的 NbSe₂ 的减摩性能.

1 实验部分

1.1 样品制备

原料采用纯度 99.5% 的铌粉, 粒度为 300 目; 纯度为 99.9% 的硒粉; 将硒粉和铌粉按化学计量比 (3 : 1) 混合, 用玛瑙研钵研磨, 采用 $\phi 6 \times 100$ mm 的石英管密封. 将封好的石英管置于不锈钢水热反应釜中 (防止爆炸), 使反应釜呈滚动放置 (石英管在其内可以滚动). 然后将反应釜放入马弗炉中加热至 700 °C, 保温 1 h 后空冷至室温. 打开石英管得到 NbSe₂ 的纤维状结构.

将 Nb 粉和 Se 粉按摩尔比为 1 : 2 的比例 (Se 粉过量 4%) 混合, 连同 100 g 不锈钢球 ($\phi 6$ mm) 放入不锈钢罐中, 加盖密封, 抽出罐内空气, 充入 Ar 气, 重复多次以完全排除罐内氧气. 在 QM - ISPZ 行星式球磨机上高能球磨 50 h (自转速度 500 r/min). 将球磨后的粉末在 10 MPa 压力下, 用万能压片机上压片 30 min, 把制好的试样 ($\phi 10$ mm, 厚度为 5 mm) 放入瓷舟内, 将试样和瓷舟放进特制的不锈钢反应管内, 拧紧密封, 抽真空, 充入 Ar 气. 放入管式反应炉中加热, 管内压力为 0.3 MPa, 以 10 °C/min 的速度升温, 温度为 850 °C 时保温 5 h, 在 Ar 气氛中自然冷却至室温, 得到 NbSe₂ 的颗粒状结构.

1.2 摩擦试验

在 MS - T3000 摩擦磨损试验机上测试 N40 油和添加了 NbSe₂ 纳米材料的 N40 油在不同载荷、转速下的摩擦系数, 以此来考察添加了不同形貌 NbSe₂ 后的 N40 油摩擦学性能的变化. 试验用钢球为 $\phi 3$ mm GCr15 不锈钢球, 硬度为 HRC59 ~ 61. 摩擦速度为 10 ~ 250 r/min.

2 种形貌 NbSe₂ 按质量分数 1%, 5%, 10% 与 N40 油配比, 超声波振荡分散, 沾取一滴, 滴在钢球与盘接触处.

收稿日期: 2008 - 09 - 24; 修回日期: 2009 - 03 - 27; 联系人: 张伟, e-mail: zhang10wei25@eyou.com

基金项目: 国家自然科学基金 (50471051); 科技部 863 项目 (2007AA032300).

作者简介: 李长生 (1957 -), 男, 博士生导师, 教授, 目前主要从事固体润滑和纳米材料摩擦学方面的研究.

2 结果与讨论

2.1 样品表征

图 1(a)和图 1(b)分别为制备的纤维状和颗粒状 NbSe_2 的 XRD 图谱. 由图 1 可见, 2 种产物的 XRD 图谱主峰均主要为 (002) 相, 同 NbSe_2 的标准 XRD 图谱相吻合, 因此可以证实产物主要是 NbSe_2 . 但在图 1(a)中显示同时有少量的 NbSe_3 的存在, 在图 1(b)中显示了 Nb_2O_5 等 Nb 的氧化物的存在, 这主要是因为 NbSe_2 纳米纤维的形成是在 NbSe_3 前驱体的基础上进一步失去 Se 原子形成的, 因此, 在生成的 NbSe_2 纳米纤维中会存在少量的 NbSe_3 . 而在形成 NbSe_2 纳米颗粒的过程中, 随着温度的升高, Se 原子会蒸发为气氛, 使得部分 Nb 与残余的 O 发生

反应, 生成了 Nb 的氧化物. 图 2(a)和图 2(b)分别为制备的纤维状和颗粒状 NbSe_2 的 EDS 图谱, 通过计算, 图中 Se/Nb 的原子比分别为 2.11 和 1.78, 接近于 NbSe_2 . 图 2(b)中 Se 的原子比重下降, 主要是由于部分 Se 被 O 取代, 而 EDS 图谱中 O 的存在和 XRD 图谱中氧化物的存在也验证了这一结果.

图 3 为制备的纤维状和颗粒状 NbSe_2 的 SEM 图片. 由图 3(a)中可以看出, 反应生成了纤维状 NbSe_2 材料, 直径约在 100~200 nm 左右, 长度可以达到几十微米, 粗细比较均匀, 生长方向一致. 由于范德华力的影响, 使得制备的纤维相互黏结成束. 图 3(b)是单根纤维的 SEM 图片, 图中产物生成的纤维外壁平坦光滑, 粗细均匀. 图 3(c)是 850 获得的 NbSe_2 颗粒结构的 SEM 图片. 产物发生了团聚现

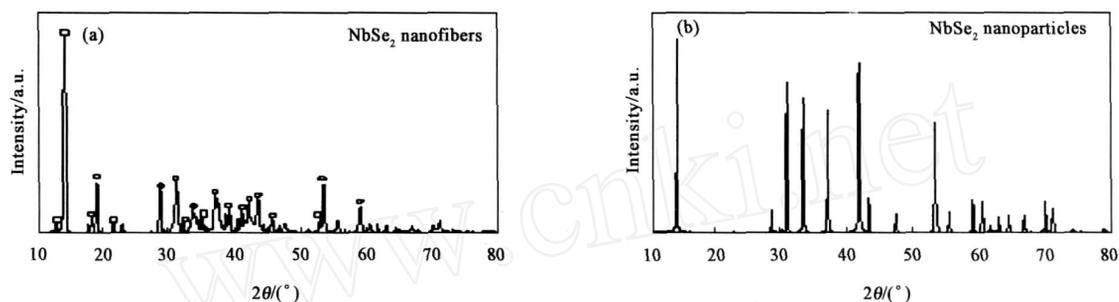


Fig. 1 XRD patterns of NbSe_2 nanofibers and nanoparticles

图 1 NbSe_2 纤维和颗粒的 XRD 谱图

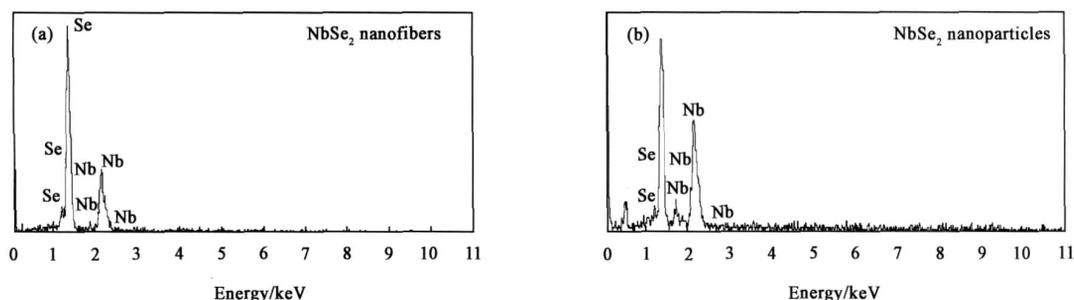


Fig. 2 EDS spectra of NbSe_2 nanofibers and nanoparticles

图 2 NbSe_2 纤维和颗粒的 EDS 图

象, 基本上找不到单个的纳米粒子. 图 3(d)是在无水乙醇溶剂中超声震荡 5 h 后得到的纳米粒子的 SEM 图像, 从图中可以看出, 图中纳米粒子的形貌呈正方或菱形结构, 尺寸在 150~300 nm 之间, 并且由于颗粒不稳定, 活性强, 也发生了团聚现象.

图 4 为制备的 NbSe_2 纳米材料的 TEM 图. 图 4(a)为制备的单根 NbSe_2 纤维, 由于长度较长, 未能拍到全貌, 直径约为 200 nm, 外壁光滑, 由于 Nb 的相

对原子量较大, 核外电子多, 使得电子束不易透过, 因此, 得到的 TEM 图像发暗. 产物的中部和边缘部分颜色区别不大, 可以认为产物是实心的纤维. 但有个别地方颜色深暗, 初步认为是由于产物中存在缺陷所致. 图 4(b)是单根纤维尖端的高倍透射图像, 可以看到明显的分层, 因此可以确定制备的纤维为层状结构, 层与层之间的间距约为 0.6 nm. 插图为所选区域的电子衍射花样, 从中可以得出纤维是由

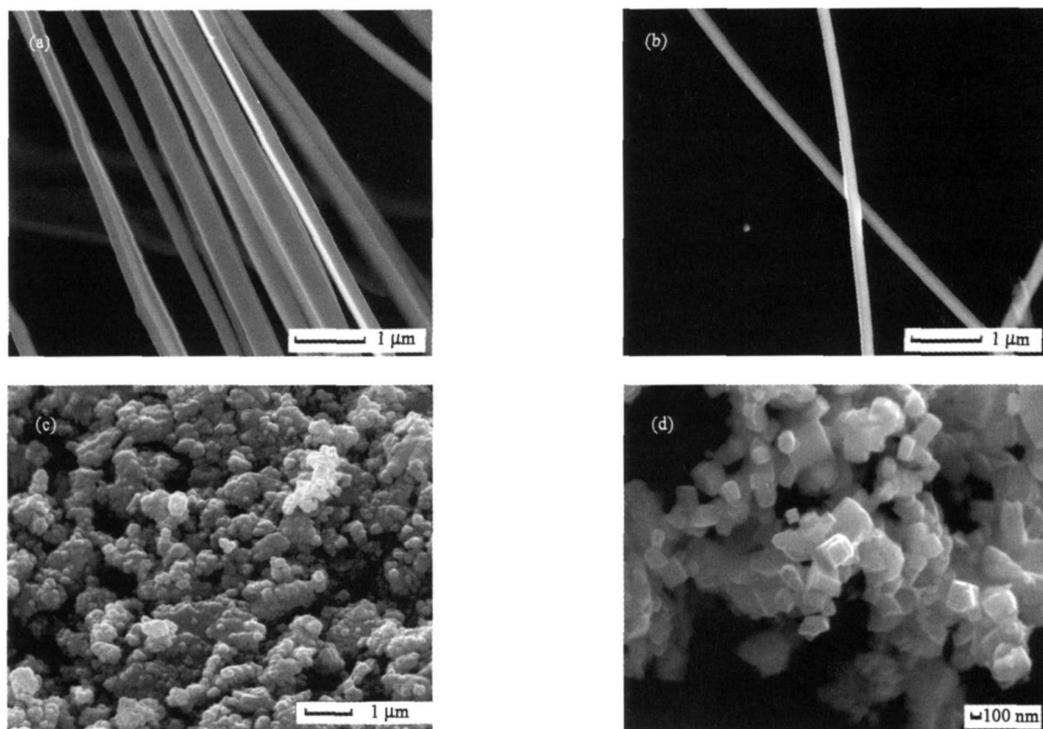


Fig. 3 SEM micrographs of NbSe₂ nanofibers and nanoparticles

图 3 NbSe₂ 纤维和颗粒的 SEM 图

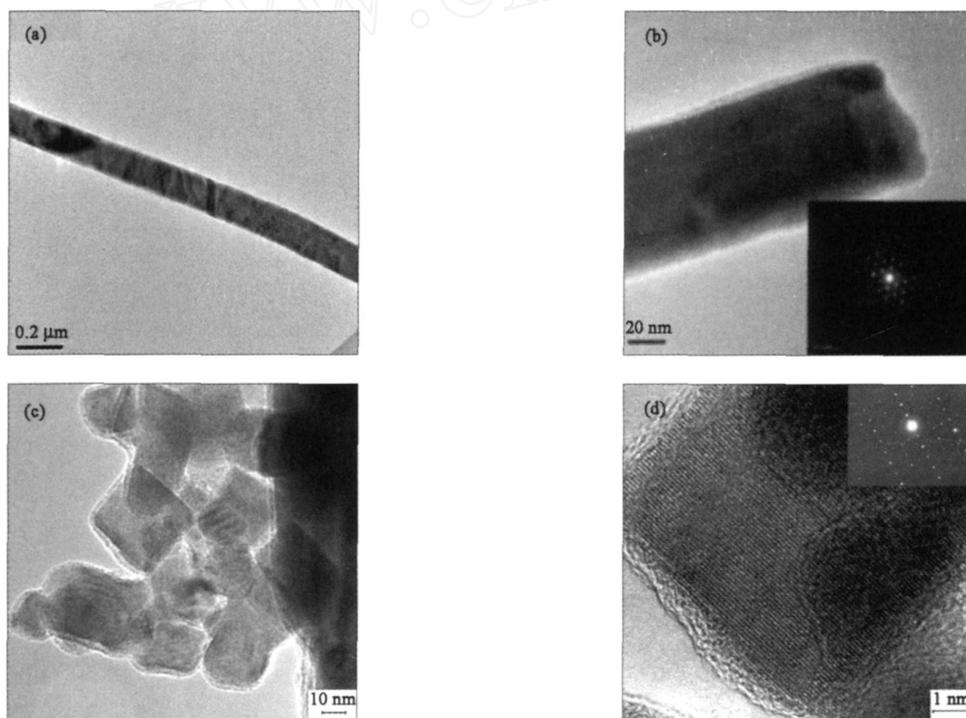


Fig. 4 TEM images of NbSe₂ nanofibers and nanoparticles

图 4 NbSe₂ 纤维和颗粒的 TEM 图

层状结构的正六边形的 NbSe₂ 多晶体组成,具有良好的结晶程度和均匀一致的条纹宽度,层间距约为 0.6 nm,与 NbSe₂ (002)面层间距一致.由图 4(c)可

以清楚地看到单个的纳米颗粒,其形貌为正方结构或准菱形结构.图 4(d)是在高分辨电镜下的单个纳米颗粒的图像,可以看出,纳米颗粒和纤维一样,有

明显分层,其层间距也与纤维相同,约 0.6 nm. 这说明虽然纳米颗粒与纤维在形貌上不一致,但在原子排列上具有类似性,两者皆为层状纳米材料. 插图为所选区域的电子衍射花样,可以看出,制备的纳米颗粒没有明显的缺陷.

2.2 减摩性能分析

图 5(a)为添加不同量 NbSe_2 纤维的 N40 油摩擦系数随载荷的变化,由图可见,随着添加 NbSe_2 的量的增加,摩擦系数逐渐下降,但添加 10% NbSe_2 的 N40 油的摩擦系数较添加 5% 的 N40 油的摩擦系

数高,可见 NbSe_2 的添加量在 5% 左右时,摩擦系数最小. 没有添加 NbSe_2 的 N40 油,摩擦系数随载荷的增加迅速增大,而添加了 NbSe_2 的 N40 油的摩擦系数随载荷的变化幅度不大,可见 NbSe_2 作为润滑剂具有一定的承载能力. 图 5(b)是添加不同量的 NbSe_2 纳米颗粒 N40 油摩擦系数随载荷的变化曲线,可以看出,添加量为 5% 的润滑油,摩擦系数要比添加量为 1% 和 10% 的润滑油的摩擦系数要低,并且摩擦系数波动小,基本保持在 0.95 左右.

图 6 为添加两种形貌 NbSe_2 的 N40 油的摩擦系

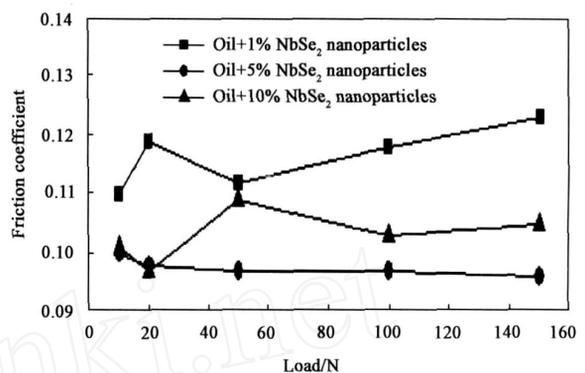
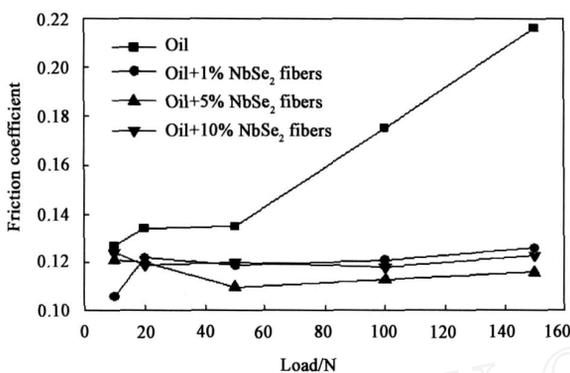


Fig 5 Friction coefficient vs load of N40 oil with different amounts of NbSe_2

图 5 添加不同量 NbSe_2 的 N40 油摩擦系数随载荷的变化曲线

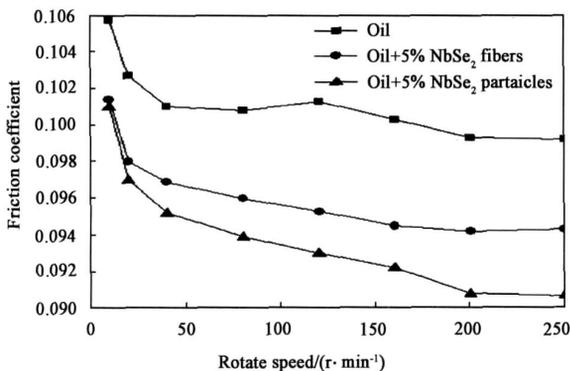


Fig 6 Friction coefficient vs rotating speed of N40 oil with addition of NbSe_2 NbSe_2 nanofibers and nanoparticles

图 6 添加 2 种形貌

NbSe_2 的 N40 油的摩擦系数随转速的变化曲线

数随转速的变化曲线,图中添加 2 种形貌 NbSe_2 的 N40 油的摩擦系数远小于没有添加 NbSe_2 的 N40 油的摩擦系数,随着转速的增加,摩擦系数下降,在转速在 100 r/min 以内时,摩擦系数下降较快,当转速达到一定值后,摩擦系数下降幅度变小,趋于平缓. 并且添加 NbSe_2 纳米颗粒的 N40 油的摩擦系数低于添加纳

米纤维的 N40 油,随着转速的增加,摩擦系数的差距变大. 说明作为 N40 润滑油添加剂, NbSe_2 纳米颗粒的减摩性能优于 NbSe_2 纤维的减摩性能.

NbSe_2 纳米材料具有良好的减摩性能,主要是由于层状材料中层与层之间的范德华力较弱,在摩擦过程压力或黏附会引起纳米材料的分层剥落,剥落的单分子纳米层,转移到金属表面上,留在粗糙表面的谷中和峰尖上,覆盖了接触点,形成了黏附在金属基体上的摩擦膜,因而减少了从黏附转变到咬合的黏附点的数量,缓和并降低摩擦和磨损^[5-7]. 纳米颗粒之所以具有优于纳米纤维的减摩性能,可能是因为纳米纤维的长度达到了微米级甚至更长,因此在填充摩擦副表面的凹坑时,纳米颗粒较纳米纤维更容易填充. 并且由于纳米颗粒比纳米纤维具有更大的比表面积,因此具有更高的表面能^[8],根据吸附、渗透和摩擦化学观点^[9],分散在润滑油中的纳米颗粒的表面能高,在摩擦开始时就通过表面的不饱和和残键吸附在摩擦表面而形成一层物理吸附膜,在摩擦过程中纳米颗粒中的元素渗透到金属的亚表面或在摩擦表面发生反应,生成坚固的耐磨复合膜,

将摩擦金属表面隔开,减少摩擦过程中的卡咬,从而降低了磨损^[10]。另一方面,纳米颗粒由于其具有较大的表面能,很难以单个微粒的形态存在,而是以一定尺度的纳米颗粒团聚体的形式存在(如图 3)。在重载荷和高温条件下,两摩擦表面的纳米颗粒团聚体被压平,形成一滑动系,降低了摩擦与磨损^[11]。

3 结论

a 采用固相反应的方法分别制备了纤维和颗粒状的 NbSe₂ 纳米材料,均具有良好的纯度和结晶性。

b 与纯 N40 油相比,添加了纤维和颗粒状 NbSe₂ 纳米材料的 N40 油具有更低的摩擦系数,并且摩擦系数随载荷的增加变化不大,随转速的加快而减小。

c 颗粒状 NbSe₂ 较纤维状 NbSe₂ 具有更好的减摩性能,其摩擦系数更低,最低可达到 0.09。

参考文献:

- [1] 王春明,潘冶,佟晓辉. 纳米硫化物及其涂层在摩擦学中的应用与发展[J]. 材料导报,2005,19(IV): 47 - 50.
WANG C M, Pan Y, Tong X H. The application and development of nano - sulphides and theirs coatings in the tribology[J]. Materials Review,2005,19(IV): 47 - 50.
- [2] Manashi N, Rao C N R. MoSe₂ and WSe₂ nanotubes and related structures[J]. Chem Commun, 2001, 2 236 - 2 237.
- [3] Chen J, Tao Z L, Li S L, *et al* Synthesis of TiSe₂ nanotubes/nanowires[J]. Adv Mater,2003,15: 1 379 - 1 382.
- [4] Perumal S, Eric C, Greyson J, *et al* Synthesis of nano scale NbSe₂ materials from molecular precursors[J]. J Am Chem Soc, 2005, 127: 2 054 - 2 055.
- [5] 徐滨士. 纳米表面工程[M]. 北京:化学工业出版社,2004.
- [6] Rapoport L, Ileschchinsky V, Lapsker I, *et al* Tribological properties of WS₂ nanoparticles under mixed lubrication [J]. wear, 2003,255: 785 - 793.
- [7] Golan Y, Drummond C, Israelachvili J, *et al* In situ imaging of shearing contacts in the surface forces apparatus[J]. Wear, 2000,245(1): 190.
- [8] 陈敬中. 现代晶体化学[M]. 北京:高等教育出版社,2001.
- [9] 岳美娥,周惠娣. 纳米微粒在摩擦学中的应用研究[J]. 润滑与密封,2003,2: 85 - 87.
Yue M E, Zhou H D. Application of nanoparticle in tribology [J]. Lubrication Engineering, 2003, 2: 85 - 87.
- [10] 李小红,李庆华,张治军等. 一种可反应性纳米 SiO₂ 的制备和表征及其摩擦磨损性能研究[J]. 摩擦学学报,2005,25(6): 501.
Li X H, Li Q H, Zhang Z J, *et al* Synthesis, characterization and tribological properties of a reactable nano - silica [J]. Tribology, 2005, 25(6): 501.
- [11] 方建华,陈波水,张斌,等. 纳米润滑添加剂的抗磨减磨机理[J]. 合成润滑材料,2001,2: 16 - 17.
Fang J H, Chen B S, Zhang B, *et al* Tribological mechanisms of nanoparticles as antiwear and friction reducing additives of lubricating oil [J]. Composite Lubrication Material, 2001, 2: 16 - 17.

Synthesis and Friction Reducing Properties of NbSe₂ Nanomaterials

LI Chang - sheng¹, ZHANG Wei¹, LU Yan - qing^{1,2}, YU Yun - ming¹

(1. School of Material Science and Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China

2. College of Physics, Jilin Normal University, Siping 136000, China)

Abstract: The mixture of Nb and Se powders in stoichiometric ratio were encapsulated in a quartz ampoules or pressed as flakes. After being heated to a desired temperature, NbSe₂ nanofibers and nanoparticles were obtained. The morphology of NbSe₂ nanomaterials were analyzed by X - ray diffraction, scanning electron microscopy and transmission electron microscopy. The friction and wear of NbSe₂ nanomaterials as additive in commercial lubricating oil N40 were initially investigated on a MS - T3000 tribo - meter. The results showed that NbSe₂ nanofibers with diameter of 100 ~ 200 nm and NbSe₂ nanoparticles with diameter of 40 ~ 300 nm had sandwich structure and good crystallinity. The antiwear and friction reducing abilities of N40 with NbSe₂ as additive were much better than that of base oil N40. Compared with NbSe₂ nanofibers, the nanoparticles have better friction reducing ability.

Key words: NbSe₂, nanofibers, nanoparticles, friction reducing capability

Author: LI Chang - sheng, male, born in 1957, Ph. D., Professor, e - mail: lichangsheng@ujs.edu.cn