

油溶性二正辛基二硫代氨基甲酸铈的合成及其摩擦化学特性研究^{*}

陈立功 董浚修 陈国需

(后勤工程学院油品应用化学系 重庆 630042)

摘要 以二正辛胺、 Ce_2O_3 和 CS_2 为原料合成出一种新型油溶性润滑油极压抗磨添加剂——二正辛基二硫代氨基甲酸铈(III),并在环块式摩擦磨损试验机 and 四球试验机上,测定了它的减摩性能、承载能力和抗磨性能等,同时还就其添加量对这些性能的影响进行了考察;利用俄歇电子能谱仪和 X 射线光电子能谱仪,对边界润滑状态下形成的摩擦表面膜的元素组成和化学状态进行了分析.结果表明:在给定的试验条件下,这种添加剂可以使 ISO VG32 石蜡基矿物油的摩擦系数明显降低,能够使这种油的初始卡咬负荷和烧结负荷分别提高 2.2 倍和 4.7 倍,可见其减摩和抗磨性能良好;在这种添加剂作用下形成的表面层内含有有机物膜、氧化物膜、化学反应膜和 Ce^{3+} 渗透层等,这是摩擦化学作用的产物.

关键词 稀土元素 极压添加剂 润滑油 摩擦化学 表面膜 渗透层

20 多年来,将稀土化合物作为润滑油脂添加剂的研究报道逐渐增多,例如将 CeF_3 和 CeO_2 用于高温固体润滑剂^[1],将 CeF_3 用作键合固体润滑剂和润滑脂添加剂^[2-8],将稀土卤化物分散于油或水中^[9,10]等,都可以明显改善润滑性能.由于这些稀土无机物在润滑油中溶解困难,董浚修等^[11-13]又研制出油溶性二烷基二硫代磷酸镧、钐、铈、镨、钕等有机稀土配合物,都具有良好的抗磨性.虽然稀土化合物作为润滑油极压抗磨添加剂已经初步显示出良好的应用前景,但迄今用有机铈化合物作为润滑油极压抗磨添加剂的研究尚未见到公开报道,对稀土化合物摩擦化学特性的研究报道也还很少.作者把在润滑油中具有多种效能的二烷基二硫代氨基甲酸铈与稀土元素的独特性质结合起来,合成出一种油溶性的二正辛基二硫代氨基甲酸铈(III),并对其摩擦学性能进行了试验研究,还通过表面分析考察了它在边界润滑状态下的摩擦化学行为.

1 试验部分

1.1 添加剂的制备与结构

将适量的二正辛胺和过量的 Ce_2O_3 称入烧瓶中,加入一定量的溶剂,在搅拌下滴入稍微过量的 CS_2 溶液,并使温度保持在 $10^\circ C$ 以下.滴完后在室温下继续搅拌 1 h,接着再加热回流约 7 h.反应完毕令其冷却至室温,滤去残余的 Ce_2O_3 ,蒸出溶剂,即得到添加剂粗品,再经

* 清华大学摩擦学国家重点实验室基金资助项目
1995-06-11 收到初稿,1996-05-25 收到修改稿

本文通讯联系人陈立功

验条件: 滑动速度为 1.5 m/s, 负荷为 600 N, 时间为 30 min, 基础油是 ISO VG32 石蜡基矿物油, 将 CeDTC 分别以质量分数 (下同) 0.0%, 0.5%, 1.0% 和 2.0% 加入基础油中, 摩擦系数取 2 次试验结果的平均值。

CeDTC 的承载能力在 MS-800 型四球试验机上评定。所用钢球的直径为 12.7 mm, 材料是 GCr15 钢。在转动速度为 1500 r/min 和试验时间为 10 s 的条件下, 考察了 CeDTC 在不同添加量时的初始卡咬负荷和烧结负荷。此外, 还比较了 2.0% CeDTC 分别在 294 N 和 588 N 负荷下试验 30 min, 45 min 和 60 min 时钢球磨斑直径的变化。

1.3 表面分析

为了了解 CeDTC 在边界润滑状态下的摩擦化学特性, 利用 PHI610 型扫描俄歇电子能谱仪和 PHI5100 型 X 射线光电子能谱仪分析了四球试验以后的钢球磨斑表面。四球试验在负荷 588 N 下于含 3.0% CeDTC 的 ISO VG32 油中进行 30 min。试验结束之后, 试样经丙酮和石油醚超声清洗, 再对钢球磨斑表面元素的组成和深度分布进行俄歇电子能谱 (AES) 分析。分析时, 样品室的真空度保持在 1.3×10^{-7} Pa 以下, 电子枪激发源的束压为 3 kV, 束流为 0.1 mA, 灯丝电流为 1.95 A。为了进行元素的深度分布剖析, 利用 Ar^+ 溅射样品的表面。 Ar^+ 枪溅射电压为 3 kV, 发射电流为 25.0 mA, 束斑面积为 $1 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$ 。用 Ta_2O_5 标定, 此时的溅射速率为 25 nm/min。通过 X 射线光电子能谱 (XPS) 分析, 并且结合 Ar^+ 溅射对摩擦化学反应产物进行了表征。XPS 分析时样品室的真空度在 6.67×10^{-4} Pa 以下, X 射线激发源的加速电压为 15.0 kV, 发射功率为 400 W, 掠射角为 45° , 铝靶。采用 Ar^+ 溅射样品表面时, 离子枪的溅射电压为 3.0 kV, 离子束强度为 9.0 mA, 利用 SiO_2 标定, 此时的溅射速率为 2.5 nm/min。

表 2 摩擦系数随 CeDTC 添加量的变化

Table 2 Relationship between the coefficient of friction and content of CeDTC in the base oil

Lubricant	Coefficient of friction	
	Measured value	Reduction %
ISO VG32 base oil	0.116	
ISO VG32 base oil + 0.5% CeDTC	0.095	18.1
ISO VG32 base oil + 1.0% CeDTC	0.083	28.4
ISO VG32 base oil + 2.0% CeDTC	0.079	31.9

2 结果与讨论

在基础油中添加不同量的 CeDTC 以后的摩擦系数测定结果如表 2 所列。可以看出, 基础油的摩擦系数为 0.116, 随着 CeDTC 添加量的增大, 摩擦系数逐渐降低, 但降低幅度不断减小。分析认为, 摩擦系数的这种变化与摩擦表面形成的边界膜有关。在边界润滑状态下, 摩擦系数 f 是液体接触部分的摩擦系数 f_l 与固体接触部分的摩擦系数 f_s 之和^[14]:

$$f = f_l + f_s$$

当 CeDTC 加入基础油之后, 添加剂分子就参与同摩擦副新鲜磨损表面相互作用形成吸附膜和或反应膜。这种膜的剪切强度远比基体金属的低。因此, 在本试验条件下, CeDTC 的加入导致了摩擦系数的下降, 且其加入量越大, 摩擦系数越低, 这是由于吸附膜中分子层数增

多和 或反应膜增厚的缘故.摩擦系数下降幅度之所以随 CeDTC加入量的增大而减小,主要原因是 CeDTC的吸附过程渐趋饱和和 或反应膜越来越能支承所加负荷.

四球试验结果如表 3所列.可以看出,在基础油中添加 6.0% CeDTC后的初始卡咬负荷是基础油的 2.2倍;加入 CeDTC对基础油烧结负荷的提高幅度更大,当 CeDTC的添加量为 6.0%时,卡咬负荷是基础油的 4.7倍,表明这种添加剂的极压性能优良.

表 4所列四球试验后钢球磨斑直径的测定结果表明,在负荷、速度和试验时间相同的情况下,添加 2.0% CeDTC的磨斑直径明显比基础油的小,可见这种添加剂具有良好的耐磨性.比较表 4所列数据还可以看出,负荷对磨斑直径的影响比试验时间的影响更大.

表 3 CeDTC的添加量对初始卡咬负荷和烧结负荷的影响

Table 3 Effect of CeDTC content on initial seizure load and welding load

Lubricant	Initial seizing load	Welding load
	/kN	/kN
ISO VG32 base oil	0.40	1.25
ISO VG32 base oil+ 0.3% CeDTC	0.61	2.50
ISO VG32 base oil+ 1.0 CeDTC	0.72	3.15
ISO VG32 base oil+ 2.0% CeDTC	0.76	4.00
ISO VG32 base oil+ 3.0% CeDTC	0.82	5.00
ISO VG32 base oil+ 6.0% CeDTC	0.84	5.88

表 4 加入 CeDTC前后钢球磨斑直径的比较

Table 4 Comparison of wear scar diameters of steel balls after tested in ISO VG32 base oil with and without CeDTC

Lubricant	Load /N	mm		
		30 min	45 min	60 min
ISO VG32 base oil	294	0.61	0.68	0.74
ISO VG32 base oil+ 2.0% CeDTC	294	0.38	0.43	0.46
ISO VG32 base oil*	588	2.41	2.54	2.64
ISO VG32 base oil+ 2.0% CeDTC	588	0.71	0.84	0.92

* ISO VG32 base oil fail under 588 N of load.

* 在 588 N 负荷下 ISO VG32基础油失效.

3 表面膜特征

图 2给出的是在确定的试验条件下钢球磨斑表面的 AES分析结果,可见在摩擦表面存在的元素主要有 Fe, C, O, Ce, N 和 S,其中元素 O在表层的含量最高.这是在高赫兹负荷的点接触条件下,经过较长时间的相对滑动,导致摩擦热的大量积累,表面层在高温高压作用下发生氧化,生成了氧化产物 Fe_2O_3 , Fe_3O_4 和 FeO 等的结果,而且这些氧化物都能够有效地降低磨损,减小摩擦^[15].在溅射 5 min后元素 O的原子百分浓度逐渐下降,这表明膜层的深度越大,元素的氧化程度越小.尤其值得注意的是,在表面层中元素 Ce的原子浓度一直比 S和 N的高,且其随溅射时间的延长降低甚微.根据二正辛基二硫代氨基甲酸铈分子中元素 Ce与 S和 Ce与 N的原子化学计量比分别为 1:6和 1:3可以认为,元素 Ce是在摩擦过程中从添加剂分子中分解出来进入表面层中的,故其即使在溅射 20mi时(深度已超

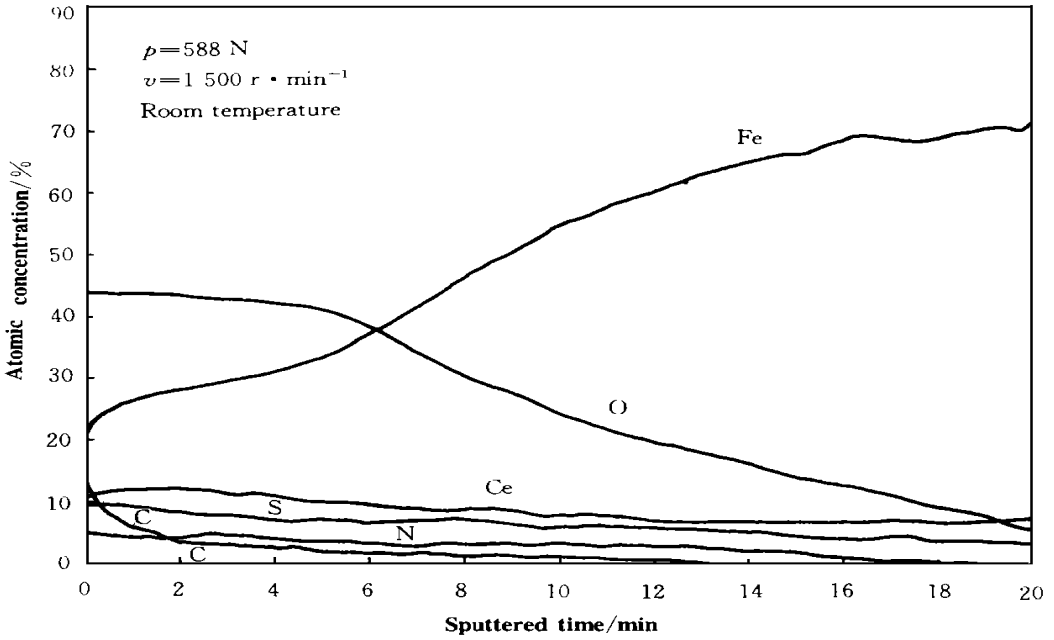


Fig. 2 AES depth profile of wear scar of steel ball

图 2 钢球磨斑表面层中原子浓度的 AES 深度剖析

过 500nm) 的原子浓度也依然较高。

对磨损表面层中元素的化学状态进行了 XPS 分析, 图 3 是元素 C 和 O 的 XPS 谱图. 由图 3(a) 所示可以看出: 在溅射前的 C_{1s} 峰位于 285.8 eV 处, 这与 $-C\equiv N$ 键的峰位对应. 溅射以后这个峰位向低结合能方向偏移, 表明内层的元素 C 更接近于还原态. 由图 3(b) 所示经解迭之后元素 O 的 XPS 谱明显可见: 位于 532.4 eV 附近的 O_{1s} 峰对应着 SO_4^{2-} 中的元素 O, 结合图 4(a) 中 168.4 eV 和 168.8 eV 处的 2 个 S_{2p} 峰 (谱线 1 和 2) 及图 4(b) 中位于 711.2 eV 和 711.4 eV 附近的 $Fe_{2p_{3/2}}$ 峰可以认为, 生成的化合物是 $FeSO_4$ 和 $Fe(SO_4)_3$; 在 529.8~530.4 eV 之间存在着许多小峰, 这都是金属氧化物峰. 根据图 4(b) 中 $Fe_{2p_{3/2}}$ 的位置及溅射以后各峰结合能都有所降低的特点, 这些氧化物可能是 Fe_2O_3 (O_{1s} : 530.2 eV, $Fe_{2p_{3/2}}$: 710.8 eV), Fe_3O_4 (O_{1s} : 530.0 eV, $Fe_{2p_{3/2}}$: 710.4 eV), FeO (O_{1s} : 529.8 eV 以及 $Fe_{2p_{3/2}}$: 709.4 eV). 图 5(b) 所示 Ce 的 XPS 谱中位于 881.8 eV 附近的 $Ce_{3d_{5/2}}$ 峰还揭示了 Ce_2O_3 的生成, 而且 Ce_2O_3 中元素 O 峰的特征位置在 530.3 eV 处^[16], 这与元素 O 的 XPS 谱峰位置完全吻合. 在元素 S 的 XPS 谱中除有表征 SO_4^{2-} 的特征峰外, 在溅射 10 min 时的谱线 2 中, 还分别于 163.8 eV 和 161.6 eV 附近都出现了 S_{2p} 的特征峰, 分别表明有 S 和 FeS ($Fe_{2p_{3/2}}$: 710.3 eV) 生成. 虽然有机硫化物在摩擦过程中与新鲜金属表面的反应产物经常是 $FeSO_4$ 和 FeS , 但单质 S 也时有发现^[17]. 在图 4(a) 所示 Ar^+ 溅射 20 min 和 30 min (谱线 3 和 4) 时, 表面层中只有 FeS 峰, 而 $FeSO_4$ 峰和 S 峰都消失, 这表明最表层的 $FeSO_4$ 是 S 的完全氧化态, 而 S 只是介于 $FeSO_4$ 和 FeS 之间的过渡态.

图 5(a) 所示谱线 1 中位于 400.5 eV 附近的 N_{1s} 峰对应着 $-C\equiv N$ 基团, 这与元素 C 的

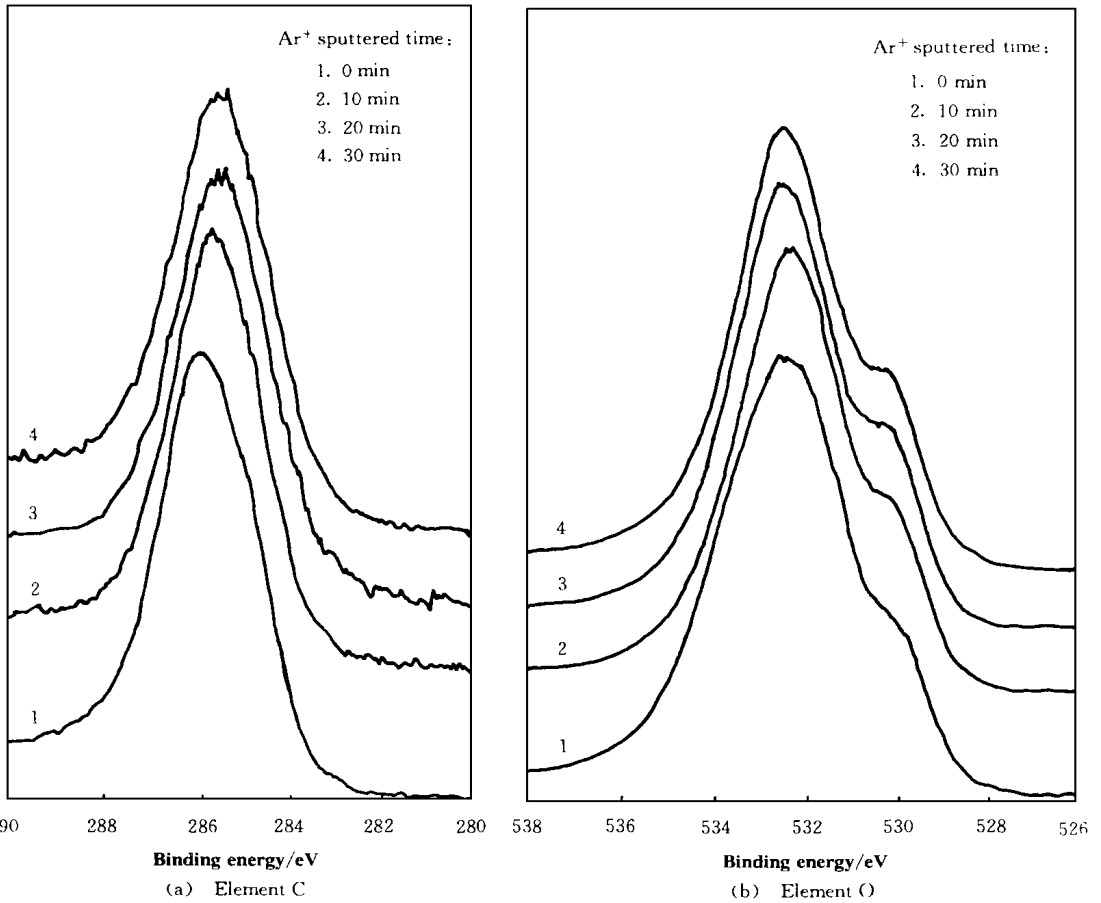


Fig. 3 XPS spectra of carbon and oxygen in wear scar of steel ball

图 3 钢球磨斑表面层中元素 C 和 O 的 XPS 谱

峰位相符;经 Ar^+ 溅射之后这个峰位逐渐发生低移,说明元素 N 的化合态在内外层间有差异.例如,溅射 30 min 以后,该峰位移到 399.0 eV 处,这是一 SCN 基团中 N 的特征峰.特别值得注意的是,在图 5(a)的谱线 3 和 4 中于 396.6 eV 附近都出现了铁氮化物的特征峰.这是添加剂分子分解出来的氮原子在摩擦作用下渗入摩擦表面的结果^[18].

图 5(b)中位于 881.7 eV 附近显示的 $\text{Ce}3d_{5/2}$ 峰对应着 Ce_2O_3 的生成,而且这个峰在溅射过程中一直存在,可见其分布有一定的深度;而在溅射后的谱线中于 883.7 eV 处出现了另一个 $\text{Ce}3d_{5/2}$ 峰,且其强度随表面层深度而加大,这可能是 CeFe_5 中的 Ce 特征峰,表明元素 Ce 已经渗入摩擦表面层中并与表层金属原子发生了合金化作用.

由以上所述分析结果可以看出, CeDTC 在摩擦表面的作用非常复杂:从作用的过程来看,既有在缓和条件下添加剂分子发生表面吸附所起摩擦改进剂的作用,又有在苛刻条件下添加剂因受到摩擦作用所发生的分解,以及分解产物等的进一步相互作用,还有环境气氛所导致的氧化作用等;从作用后表面膜的组成看,既有 CeDTC 分子分解后部分有机碎片基团重新缩合或聚合而产生的有机物膜,又有氧化生成的 Ce_2O_3 和 Fe_2O_3 等氧化物膜,以及活性

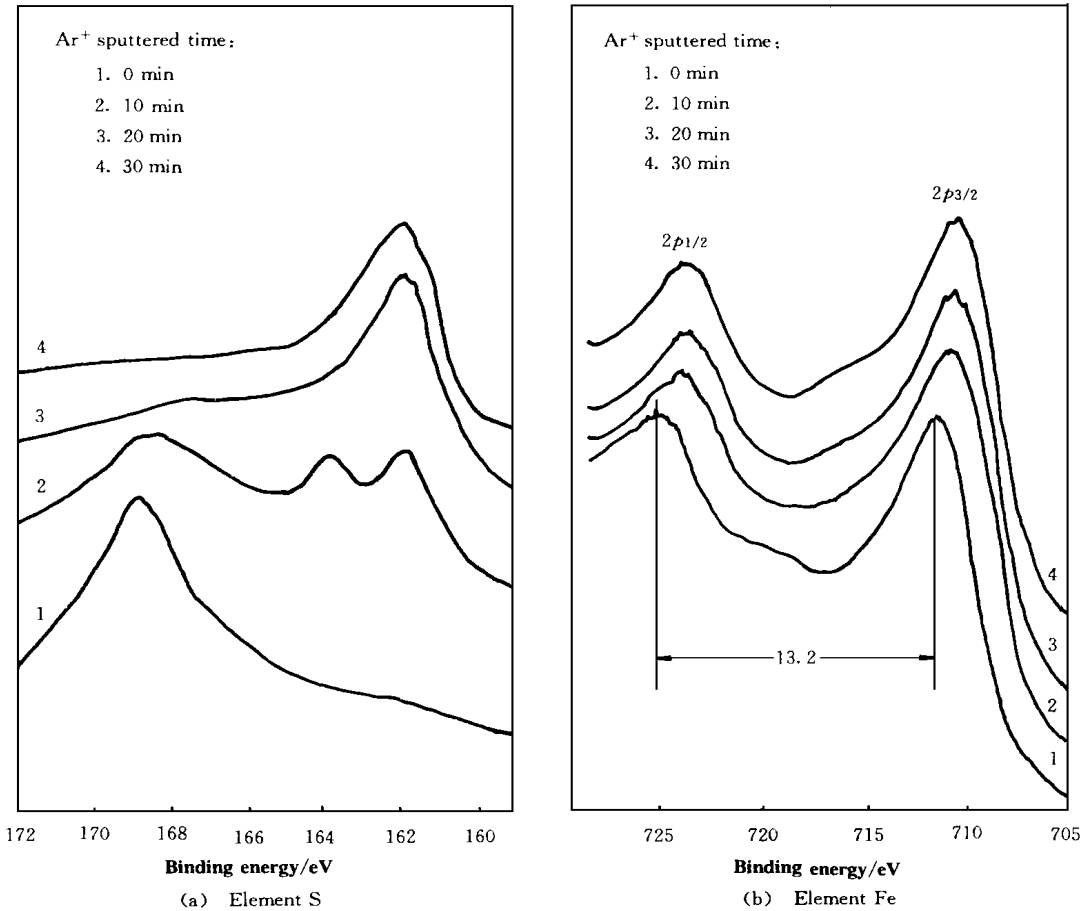


Fig. 4 XPS spectra of sulfur and iron in wear scar of steel ball

图 4 钢球磨斑表面层中元素 S 和 Fe 的 XPS 谱

元素 S 与摩擦表面反应生成的 FeSO₄ 和 FeS 等摩擦化学反应膜, 还有从 CeDTC 分子中分解出来的化学活性较低的 N 和 Ce 等原子, 其在浓度梯度的驱动及摩擦产生的局部瞬时高温的作用下向摩擦表面内层扩散迁移, 进入到因摩擦而发生更大畸变的晶界面, 并部分占据了表面金属原子的晶格节点, 从而生成置换或间隙固溶体, 在表面形成组织结构与基体及原表层都不同的渗透层, 后者的硬度较高而表面能较低, 犹如金属化学热处理中的渗氮和渗稀土一样, 能够降低摩擦磨损。

应当指出的是, Ce 的原子半径为 0.182 4 nm, 而 Fe 的原子半径仅为 0.121 0 nm, 按照刚性球模型, Ce 是不可能渗入铁质材料中的。但是, 由于 CeDTC 中的 Ce 处于 Ce³⁺ 态, 其半径约为 0.103 4 nm^[19], 这明显比 Fe 的原子半径小。因此, 从添加剂中分解出来的 Ce, 在 S 和 O 等非金属元素的极化作用下完全可以渗入摩擦表面层中。

4 结论

a. 以二正辛胺、Ce₂O₃ 和 CS₂ 为原料, 合成出一种具有良好油溶性的二正辛基二硫代

氨基甲酸铈 (III).

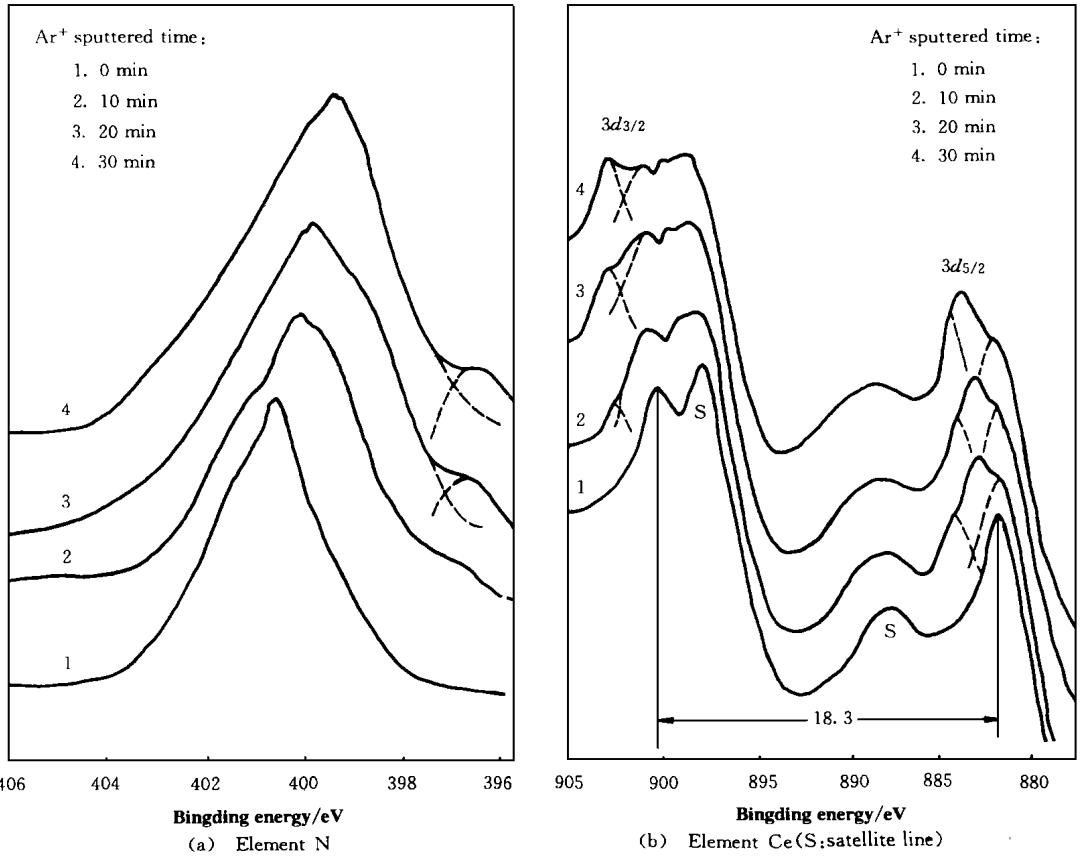


Fig. 5 XPS spectra of elements N and Ce in wear scar of steel ball

图 5 钢球磨斑表面层中元素 N 和 Ce 的 XPS 谱

b. 二正辛基二硫代氨基甲酸铈具有摩擦系数低和承载能力高等优点,能够有效地降低材料的摩擦磨损,是一种新型润滑油极压抗磨添加剂.

c. 在边界润滑状态下,这种添加剂的摩擦化学作用机理非常复杂.在形成的摩擦表面膜中,既有有机物膜,又有氧化物膜和化学反应膜及渗透层等,而且表面层的深度越大,元素的氧化程度越低.

参 考 文 献

- 1 Sliney H E. Rare earth fluorides and oxides—an exploratory study of their use as solid lubricants at temperature to 1 800 F. NASA-TN-D-5301. 1969
- 2 Harry R F, Charles P M. Fixed disc or cartridge type magnetic recording element-including rare fluoride as lubricant, reducing recording damage. U SP 4 034 133. 1975
- 3 Lian Y F, Yu L G, Xue Q J. The effect of cerium dioxide on the friction and wear properties of flame spraying nickel-based alloy coating. *Wear*, 1995, 181-183: 436-441
- 4 Feng B, Zhao J Z, Nie M *et al.* A study of the influence of lanthanum fluoride on the tribological properties of bonded solid film lubricants and its mechanism of function. *Lubr Sci*, 1991, 3(3): 171-177

- 5 Lian Y F, Nie M D, Dang H X. The study of rare earth complex as additive of dry film containing graphite. Proceedings of the Second Chinese-Soviet Seminar on Chemistry Application of Rare Earths, Changchun, 1991. 321~ 324
- 6 连亚峰, 党鸿辛. 稀土摩擦学研究进展. 摩擦学学报, 1993, 13(2): 183~ 190
- 7 Dumdum J M, Aldorf H E, Barnum E C. Lubricant grade cerium fluoride- a new solid lubricant additive for grease, paste and suspension. NLGI Spokesman, 1984, 48(4): 111~ 115
- 8 Aldorf H E. Rare earth halide grease compositions. USP 4 507 214. 1985
- 9 Segaud C. Aqueous lubricant dispersions of rare earth halides. USP 4 946 607. 1990
- 10 Segaud C. Lubricant dispersions of rare halides in an oily medium. USP 4 946 608. 1990
- 11 陈泼水, 董浚修, 陈国需. 二烷基二硫代磷酸铈的摩擦化学特性研究. 石油学报(石油加工), 1995, 11(3): 68~ 74
- 12 Chen P S, Dong J X, Chen G X. The preparation and tribological behavior of synthetic praseodymium dialkyl dithiophosphate. in Jin Y S ed. Proceedings of 1st International Symposium on Tribology(vol 2). Beijing International Academic Publishers, 1993. 1 010~ 1 016
- 13 陈泼水, 董浚修, 陈国需. 二烷基二硫代磷酸铈的摩擦学性能研究. 摩擦学学报, 1994, 14(2): 153~ 161
- 14 Moore D F. Principles and Application of Tribology. New York Pergamon Press, 1975. 135~ 136
- 15 Mitutani Y. Structural changes in the surface layer due to sliding and their effects on friction and wear of materials. in Suh N P, Saka N eds. Fundamentals of Tribology. Cambridge The MIT Press, 1978. 223~ 233
- 16 王建祺, 吴文辉, 冯大明编著. 电子能谱学(XPS/XAES/UPS)引论. 北京: 国防工业出版社, 1992. 543
- 17 Singer I L, Murrday J S. Investigation of lubricated bearing surfaces by X-ray photoelectron and Auger electron spectroscopies. in Suh N P, Saka N eds. Fundamentals of Tribology. Cambridge The MIT Press, 1978. 239~ 251
- 18 陈立功, 董浚修. 硼氮型抗磨剂的性能和作用机理. 清华大学学报, 1990, 30(Z1): 17~ 25
- 19 赵继周. 高等无机化学. 北京: 北京师范大学出版社, 1987. 464~ 465

Tribochemical Characteristics of Cerium Dioctyl Dithiocarbamate as a Antiwear Additive

Chen Ligong Dong Junxiu Chen Guoxu

(*Logistical Engineering College Chongqing 630042 China*)

Abstract Rare earth elements and their compounds have been found increasing applications in improving the structure and texture of metals and increasing the wear-resistance and load-bearing capacity by chemical heat treatment to metals or other physical techniques. In recent years, some inorganic rare earth salts were shown to be good solid lubricants. In order to overcome the difficulty of dissolving inorganic rare earths into lubricating oils, an oil-soluble cerium dioctyl dithiocarbamate was prepared as an antiwear and extreme pressure additive, its chemical structure was characterized by infrared spectroscopy and inductively coupled argon plasma spectroscopy, and its tribological performances were evaluated with a ring-on-block test rig and a four-ball machine. In addition, tribochemical characteristics of the additive under boundary lubrication conditions was studied by means of AES and XPS. The results showed that the additive can obviously increase antiwear and EP performances, and decrease the friction coefficient of the basestock over 30%. While the surface layer formed by the additive was actually composed of organic film, oxidation film, chemical reaction film and permeating film. The friction-induced permeation of cerium played an important role in modifying the surface structures of rubbing pairs and increasing the wear-resistance.

Key words rare earth element extreme pressure additive lubrication oil tribochemistry surface film permeating layer