

[Article]

www.whxb.pku.edu.cn

系列烷基多硫化物形成的摩擦膜和热膜的 XANES 分析

易红玲^{1,2} 吴 华¹ 曾祥琼¹ 任天辉^{1,*}¹上海交通大学化学化工学院, 上海 200240; ²清华大学摩擦学国家重点实验室, 北京 100084

摘要 采用 X 射线吸收精细结构光谱(XANES)对不同硫含量的系列烷基多硫化物与钢表面在 70 °C 和 150 °C 反应的热膜以及摩擦膜进行了分析. 结果表明, 在 70 °C 和 150 °C 下生成的热膜的主要成分是 FeSO₄ 或 Fe₂(SO₄)₃, 温度的升高会增大生成的热膜厚度; 生成的摩擦膜成分主要是铁的硫酸盐、二硫化铁和亚砷的混合物. 添加剂分子中硫含量的提高可以增大生成的热膜和摩擦膜的厚度.

关键词: 烷基多硫化物, XANES, 摩擦膜, 热膜

中图分类号: O649

X-ray Absorption Near-edge Structure Spectroscopy of Tribochemical/Thermal Films Generated from Serial Alkyl Polysulfides

YI, Hong-Ling^{1,2} WU, Hua¹ ZENG, Xiang-Qiong¹ REN, Tian-Hui^{1,*}¹School of Chemistry & Chemical Engineering, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200240, P. R. China;²State Key Laboratory of Tribology, Tsinghua University, Beijing 100084, P. R. China)

Abstract X-ray absorption near-edge structure (XANES) spectrum of thermal and tribochemical films of alkyl polysulfides with different sulfur contents was determined. It was found that the chemical nature of these films was strongly dependent on the operating environment for the additives. That was, the thermal films of the serial polysulfides were composed of FeSO₄ or Fe₂(SO₄)₃ under 70 °C and 150 °C, the thickness of thermal films increased with the increasing of the temperature and additives' sulfur content. Tribochemical films were composed of different forms of sulfur rather than iron sulfate observed in the thermo-oxidative films. They were mixtures of iron sulfate, pyrite and sulfoxide, and the rise of sulfur content led to the increase of thickness in the tribochemical films.

Keywords: Alkyl polysulfide, XANES, Tribochemical film, Thermal film

众所周知, 添加剂是决定润滑油性能的重要因素. 有机硫化物是一类优良的极压抗磨添加剂, 它能显著改善润滑油的极压、抗磨性能, 并且具有良好的抗氧化性能. 目前所用的含硫活性元素的硫化添加剂主要可归纳为: 硫化动植物油脂、硫化短链醇和动植物油脂脂肪酸的合成酯、硫化甘油酯、硫化碳氢化合物、硫化芳香烃化合物、聚硫化物、硫化矿物油以及磺酸盐类等. 关于这类添加剂的极压抗磨性能和作用机理的研究已有报道^[1-6], 但是对于不同硫含量

的烷基多硫化物与钢表面反应生成膜的化学性质还有待研究.

X 射线吸收精细结构光谱(XANES)是 20 世纪 70 年代发展起来的研究特定原子近邻结构的最有效方法. 其基本原理是吸收 X 光的原子激发出的光电子与最邻近和次近邻的原子发生多重散射(相互作用), 以此来确定吸收原子附近的定域结构, 如键长、键角、配位数以及配位原子种类等^[7-9]. X 射线吸收精细结构光谱(XANES)在深入研究添加剂所形成膜的

Received: April 26, 2006; Revised: July 13, 2006. *Correspondent, E-mail: thren@sjtu.edu.cn; Tel: 021-54747118.

国家自然科学基金(20472051)及清华大学摩擦学国家重点实验室开放基金(SKLT05-04)资助项目

©Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

化学性质时,是非常有效的工具.相比于传统的分析测试技术 X 射线光电子能谱(XPS), XANES 具有明显优势.获得 XANES 谱图的手段有两种,即通过总电子产量(TEY)和荧光产量(FY)模式的测量,可以分别分析出表面/近表面膜(5 nm)和本体(50 nm)元素的详细化学状态^[9-10];而XPS主要侧重于分析材料表面 0.5~4.0 nm 的化学组成及化学状态,若要获得表面下几十纳米及界面区的化学组成和状态,就必须通过氩离子大面积轰击样品表面,不断溅射掉表层材料,而对裸露出来的新鲜表面进行分析^[11],因此对表面膜经常产生损坏.

此外,利用高强度的同步加速器辐射可以在几分钟内收集数据,而且同步加速器有广的光谱范围并能产生能量可变的光子,因此相比于 XPS, XANES 对小原子的位移、结合键形式和键角、相对的原子位置等非常敏感,可以获得更为详细的表面信息^[9-10].通常, *L*-边 XANES 谱图中特征峰的产生是由于电子从 *2p* 轨道跃迁至一个空的 *s* 或 *d* 轨道,所需能量较低;而 *K*-边 XANES 谱图是由于 *1s* 上的电子跃迁至一个 *p* 轨道,扫描时需要很高的能量. *L*-边因为具有更高的分辨率,可以提供比 *K*-边更详细的化学信息;但是 *L*-边光谱只能提供 TEY 模式下的表面/次表面上的信息,而 *K*-边光谱可以对本体进行化学分析.因此同时对 *K*-边、*L*-边进行 XANES 测试,可以获得生成膜的表面/次表面和本体的化学信息.

本文介绍了用 XANES 分析不同硫含量的异丁基一硫化物(iBPS1),异丁基二硫化物(iBPS2),异丁基三硫化物(iBPS3)和异丁基四硫化物(iBPS4)以及正丁基三硫化物(nBPS3)共五种烷基多硫化物的热膜和摩擦膜的化学性质,为进一步系统研究多硫化物极压抗磨机理提供依据.

1 原材料及实验方法

1.1 原材料

本文所用多硫化物皆为实验室自制,所采用的原料为分析纯.表 1 为本实验所使用的多硫化物简称、结构式及其硫含量.基础油为产于加拿大的 canola 植物油.摩擦副为 52100 钢材.

1.2 表面膜的制备

实验方法参照文献进行^[10,12].热氧化膜(简称热膜)的制备:将钢块浸入装有油样的玻璃瓶中,在设定的温度下保持一定的时间.本文中采用添加剂浓度

表 1 系列多硫化物的简称、结构式和硫含量

Table 1 The code, structure and sulfur content of serial polysulfide

Code	Structure	Sulfur content(%)	<i>x</i>
iBPS1	<i>i</i> -C ₄ H ₉ -S _{<i>x</i>} - <i>i</i> -C ₄ H ₉	22.65	1.04
iBPS2	<i>i</i> -C ₄ H ₉ -S _{<i>x</i>} - <i>i</i> -C ₄ H ₉	35.81	2.00
iBPS3	<i>i</i> -C ₄ H ₉ -S _{<i>x</i>} - <i>i</i> -C ₄ H ₉	46.12	3.05
iBPS4	<i>i</i> -C ₄ H ₉ -S _{<i>x</i>} - <i>i</i> -C ₄ H ₉	54.06	4.19
nBPS3	<i>n</i> -C ₄ H ₉ -S _{<i>x</i>} - <i>n</i> -C ₄ H ₉	46.80	3.13

为 1.2%(*w*)的油样,反应温度分别为 70 °C 和 150 °C,反应时间为 6 h.浸油反应结束后,钢块从反应油中取出,正己烷漂洗,留待测试.摩擦膜是在 Plint 高频往复 Pin-on-Disc 磨损试验机上制备.试验销首先固定在钢片上,然后浸入试验机的油盒中进行磨损.通常使用的制备摩擦膜的条件是:温度 100 °C,载荷 220 N,频率 25 Hz,摩擦时间 0.5 h.摩擦结束后,钢片用正己烷漂洗,留待测试.

1.3 数据处理和分析

XANES 数据收集于 University of Wisconsin, Madison 的同步加速器中心.通过双晶单色器(DCM)产生能量范围 1500~4000 eV(分辨率 0.8 eV 左右)的 X 射线来获得硫的 *K*-边光谱;通过 Grasshopper 软 X 射线光束产生能量范围 70~900 eV(分辨率小于 0.2 eV)的 X 射线采集硫的 *L*-边光谱.光子吸收光谱通过总电子产量(TEY)和荧光产量(FY)两种模式记录,分别用来提供表面/次表面和本体上的化学信息.

L-边光谱数据首先用标准化合物二烷基二硫代磷酸锌(ZDDP)在 164.0 eV 处的峰进行校正,而 *K*-边光谱数据用标准化合物硫化锌在 2473.0 eV 处的峰进行校正.每个样品经过至少两次扫描并相加,之后均除去背景.

2 结果与讨论

2.1 热膜分析

添加剂在整个润滑滑动过程中会和金属表面发生摩擦化学反应,而热膜可以提供在摩擦反应开始之前所发生的反应的信息.由于在不同温度下添加剂的反应活性不一样,为此本文考察了在两种温度下所形成的热膜.

2.1.1 70 °C 热膜

所有测试的添加剂在 70 °C 热膜中,硫的 *L*-边 TEY 光谱皆没有明显的吸收峰(图未给出),说明样品信号较弱.而在 *K*-边的 TEY 光谱中,如图 1 所示,2481 eV 附近有吸收峰,与标准化合物对照后(见表

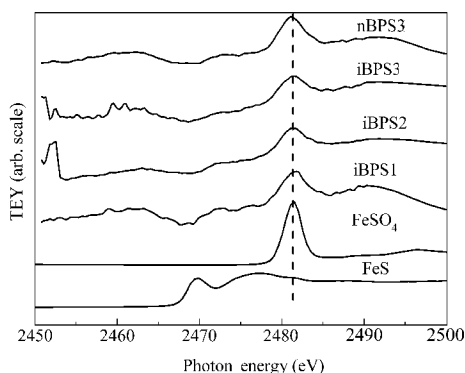


图 1 70 °C热膜中硫的 K-边 TEY 光谱
Fig.1 S K-edge total electron yield (TEY) spectra of thermal films at 70 °C

2^[22])可知是 FeSO₄, 说明在 70 °C下添加剂发生了分解, 其中的硫元素在钢片表面上被氧化为硫酸盐. 进一步测试了热膜中硫的 K-边的 FY 光谱也未得到吸收峰, 说明在 70 °C下添加剂未与较内层的本体发生反应. 文献报道^[23]以 TEY 模式记录的 S 的 K-边光谱反映的是次表面信息, 测试的样品深度约 50 nm, 以 FY 模式记录的 S 的 K-边光谱反映的是膜的本体信息, 其测试的样品深度约 5 μm. 含磷添加剂的表面膜的厚度与 P 的 K-边 FY 光谱的相对强度成相关性, 即 FY 强度越大, 表面膜越厚. 膜的厚度的测量^[24]是通过 P 的 K-边光谱峰高与粒子诱发 X 光散射分析得到的质量厚度作图, 而得到标定曲线, 然后根据测得的 FY 谱图峰高, 从标定曲线外推出平均质量厚度. 这里 S 的 K-边 FY 光谱也能显示出膜厚的信息, 由于 70 °C下 K-边 FY 光谱无信号, 所以 70 °C不同

表 2 热膜 L-边和 K-边 XANES 谱图中的峰值(eV)
Table 2 Peak positions of S L-edge and K-edge XANES spectra of thermal films(eV)

Additive thermal film	L-edge		K-edge	
	a	b	a	b
iBPS1(70 °C TEY)	-	-	-	2481.3
iBPS3(70 °C TEY)	-	-	-	2484.0
iBPS1(150 °C TEY)	172.2	-	181.1	2472.5
iBPS4(150 °C TEY)	172.3	-	181.1	2481.5
iBPS1(150 °C FY)	-	-	-	-
iBPS3(150 °C FY)	-	-	-	2481.0
FeS			2469.7	2477.0
FeSO ₄	172.1	173.0	181.2	2481.5
Fe ₂ (SO ₄) ₃		172.8	181.4	
Alkyl sulfide	163.8	164.7	165.8	2472.8

硫含量的烷基多硫化物的热氧化膜厚度较薄, 但其具体的厚度还有待进一步测试.

2.1.2 150 °C热膜

添加剂在 150 °C热膜下硫的 L-边 TEY 谱图(图 2)有明显的吸收峰. 在 173 eV和 181 eV附近的两个峰是由于硫原子与三个或更多的负电性原子的配位所产生的. 添加剂的谱图与硫酸铁和硫酸亚铁的谱图十分相似, 说明在 150 °C下添加剂发生了分解, 硫元素也在钢片表面上被氧化为铁的硫酸盐.

图 3(a)是 150 °C热膜下硫的 K-边 TEY 光谱, 图中的峰值列于表 2 中. K-边的 TEY 谱图证实了在 L-边 TEY 光谱中的发现. 从图 3(a)中可以看出, 所有热膜的谱图中都有一个明显的主峰, 和标准化合物对比后确认是铁的硫酸盐. 说明所有的添加剂都经历了热氧化的过程, 在表面形成了硫酸铁盐膜. 而与 70 °C下的 K-边 TEY 光谱相比, 这个峰的强度有了很大的提高, 说明随着温度的升高, 生成了更多的硫酸铁盐. 此外, 在 2472 eV 附近还有一个弱峰, 可能是未反应并吸附在表面的添加剂.

150 °C热膜下硫的 K-边 FY 光谱由图 3(b)示出. 可以很明显地看出从 iBPS1 到 iBPS3 的图谱中, 在 2481 eV 处逐渐出现了一个峰, 这说明随着硫含量的提高, 添加剂的反应活性增大, 与钢片形成了更厚的氧化膜. 而在 70 °C热膜下所有添加剂硫的 K-边 FY 光谱上均没有信号, 也说明了升高温度会增大添加剂的活性, 使得本体也和添加剂发生反应, 从而形成了更厚的一层膜.

2.2 摩擦膜分析

图 4 是摩擦膜中硫的 K-边 TEY 光谱. 在之前的热膜的谱图中可以得出硫酸铁盐是主要成分, 而在摩擦膜中, 硫以多种不同的氧化形式存在, 如图中

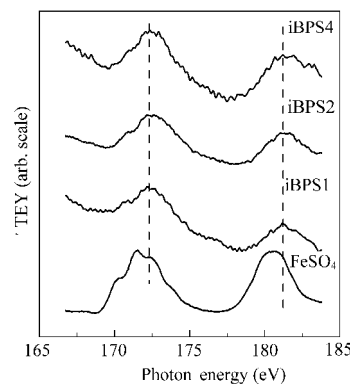


图 2 150 °C热膜中硫的 L-边 TEY 光谱
Fig.2 S L-edge TEY spectra of thermal films at 150 °C

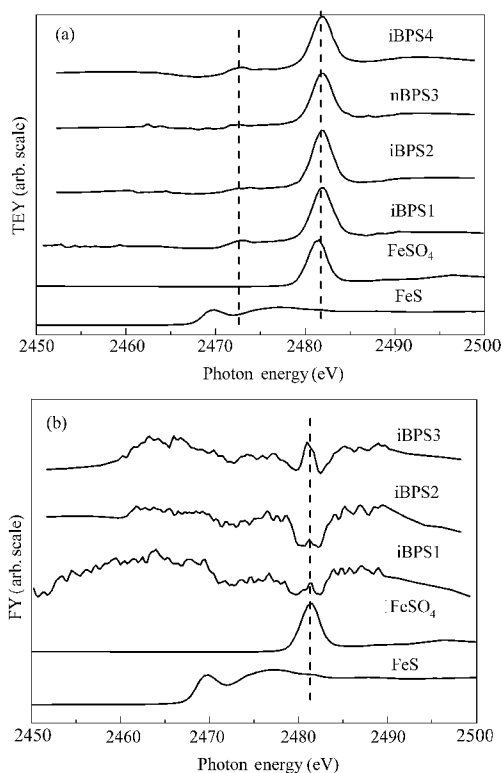


图3 150 °C热膜中硫的K-边TEY(a)和FY(b)光谱
Fig.3 S K-edge TEY(a) and fluorescence yield (FY) (b) spectra of thermal films at 150 °C

所示的三个峰 a、b 和 c，这是 XPS 不能检测出的表面信息，体现了 XANES 的优势。而相应的 L-边 TEY 光谱信号很弱，不能检测出铁的硫酸盐的存在（未列出）。

在图 4 中，除了 c 处 2481 eV 附近的硫酸铁盐外，与表 3^[12]对比，a 和 b 处的两个新峰既非硫酸铁盐，也不是硫化亚铁 FeS。a 处 2472 eV 附近的峰与二硫化铁的特征峰完全符合，这说明在较温和的摩擦条件下，添加剂与铁生成了二硫化铁膜而不是硫

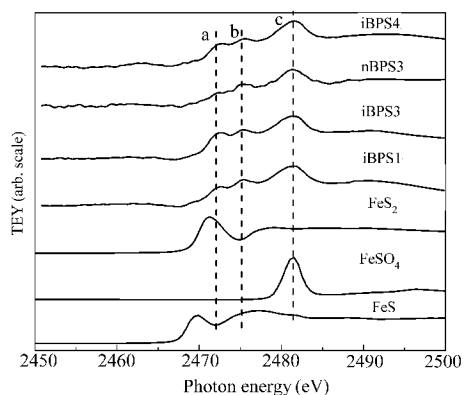


图4 摩擦膜中硫的K-边TEY光谱
Fig.4 S K-edge TEY spectra of tribochemical films

表3 摩擦膜中硫的K-边XANES谱图中的峰值(eV)^[12]

Table 3 Peak positions of S K-edge XANES spectra of tribochemical films (eV)^[12]

Additive tribochemical film	K-edge		
	a	b	c
iBPS1	2472.5	2475.0	2481.6
iBPS3	2472.7	2475.3	2481.5
nBPS3	2472.2	2475.5	2481.4
alkyl sulfide	2472.8	—	—
FeS ₂	2471.3	2479.2	—
FeS	2469.7	2477.0	—
FeSO ₄	—	—	2481.7

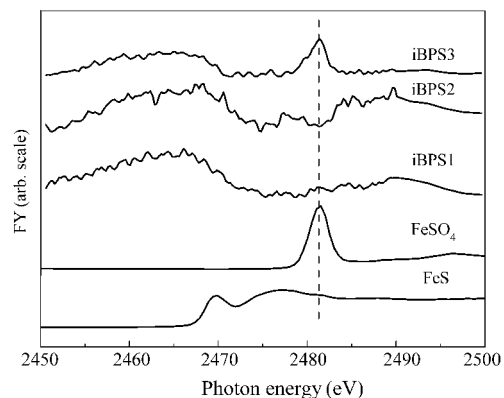


图5 摩擦膜中硫的K-边FY光谱
Fig.5 S K-edge FY spectra of tribochemical films

化亚铁膜。b 处 2475 eV 附近的峰与硫的一种氧化态亚砷接近^[15]。说明在中等摩擦条件下，烷基多硫化物生成的摩擦膜是由不同价态的含硫产物：FeSO₄、FeS₂ 以及亚砷组成。这一结果与热膜组成有较大不同，表明在摩擦条件下，由于外溢电子，高压以及金属自身的催化导致添加剂发生了比热氧化条件下更复杂的化学反应。

摩擦膜中硫的 K-边 FY 光谱由图 5 示出。可以很明显的看出，iBPS1 和 iBPS2 没有明显的吸收峰，而 iBPS3 在 2481 eV 处出现了一个峰，这说明随着硫含量的提高，添加剂的反应活性增大，与钢片形成了更厚的氧化膜。同时也可以看出，本体的组成与表面组成不同。

3 结论

(1) X 射线吸收精细结构光谱是一种非常有效的新型表面分析方法，能够提供不同硫含量的多硫化物生成膜的表面和本体的组成信息。

(2) 70 °C 下热膜的分析显示，所有添加剂与钢片形成了一层铁的硫酸盐膜，添加剂没有与本体发

生反应. 150 °C下对热膜的分析显示添加剂与钢片形成了更厚的铁的硫酸盐膜. 温度的升高和添加剂中硫含量的提高, 都有利于形成更厚的热氧化膜.

(3) 摩擦条件下, 添加剂与钢片形成了由铁的硫酸盐、二硫化铁和亚砷等多种含硫化合物组成的混合膜. 硫含量高的添加剂可以形成更厚的摩擦膜.

References

- Han, N.; Shui, L.; Liu, W. M.; Xue, Q. J.; Sun, Y. S. *Tribology*, **2002**, **22**(1): 49 [韩宁, 水琳, 刘维民, 薛群基, 孙毓霜. 摩擦学学报(*Mocaxue Xuebao*), **2002**, **22**(1): 49]
- Shao, H.; Liu, Y.; Fu, X.; Ren, T. *J. Syn. Lubr.*, **2005**, **22**: 259
- Hiley, R. W.; Spikes, H. A.; Cameron, A. *Lubr. Eng.*, **1981**, **37**: 732
- Plaza, S.; Comellas, L. R.; Starczewski, L. *Wear*, **1997**, **205**: 71
- Herdan, J. M.; Negotia, N. *Lubr. Sci.*, **1994**, **6**: 337
- Lara, J.; Blunt, T.; Kotvis, P.; Riga, A.; Tysoe, W. T. *J. Phy. Chem. B*, **1998**, **102**: 1703
- Ji, Y. L.; Hu, R.; Wu, Z. Y.; Guo, L.; Xu, H. B.; Zhang, J.; Xie, Y. N.; Hu, T. D. *High En. Phy. & Nuc. Phy.*, **2003**, **27**(4): 367 [吉云亮, 胡蓉, 吴自玉, 郭林, 徐惠彬, 张静, 谢亚宁, 胡天斗. 高能物理与核物理(*Gaoneng Wuli Yu Hewuli*), **2003**, **27**(4): 367]
- Gao, J. X.; Wang, J. C.; Song, C. L.; Liu, T.; Hu, T. D.; Xie, Y. N.; Yang, H. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2005**, **21**(4): 354 [高建勋, 王建晨, 宋崇立, 刘涛, 胡天斗, 谢亚宁, 杨槐. 物理化学学报(*Wuli Huaxue Xuebao*), **2005**, **21**(4): 354]
- Kasrai, M.; Yin, Z. F.; Fuller, M.; Bancroft, G. M.; Fyfe, K.; Tan, K. H. *Wear*, **1997**, **202**: 172
- Fuller, M.; Yin, Z. F.; Kasrai, M.; Bancroft, G. M.; Yamaguchi, E. S.; Ryason, P. R.; Willermet, P. A.; Tan, K. H. *Trib. Int.*, **1997**, **30**: 305
- Huang, H. Z.; *et al.* Surface analysis and their application in material study. Beijing: Science and Technology Literature Press, 2002: 38-40 [黄惠忠等著. 论表面分析及其在材料研究中的应用. 北京: 科学技术文献出版社, 2002: 38-40]
- Najman, M. N.; Kasrai, M.; Bancroft, G. M. *Trib. Lett.*, **2003**, **14**: 225
- Zhang, Z.; Yamaguchi, E. S.; Kasrai, M.; Bancroft, G. M. *Trib. Lett.*, **2005**, **19**: 211
- Fuller, M. L. S.; Fernandez, L. R.; Massoumi, G. R.; Lennard, W. N.; Kasrai, M.; Bancroft, G. M. *Trib. Lett.*, **2000**, **8**: 187
- Sarret, G.; Connan, J.; Kasrai, M.; Bancroft, G. M.; Charrie-Duhaut, A.; Lemoine, S.; Adam, P.; Albrecht P.; Eybert-Berard, L. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **1999**, **63**: 3767