

锂离子液体作为钢/铜、钢/铝摩擦副润滑剂的 摩擦学性能*

宋增红^{1,2}, 梁永民¹, 刘维民¹, 周 峰¹, 凡明锦¹

(1. 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, 兰州 730000; 2. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘 要: 采用一步法合成了锂离子液体润滑剂[Li(OZO)]TFSI, 并选择含有相同阴离子的传统咪唑离子液体 1-丁基-3-甲基咪唑双三氟甲烷磺酰亚胺盐(L-F104)作对比, 在 SRV 摩擦磨损试验机上评价了其作为钢/铜、钢/铝润滑剂的润滑性能, 用 X 射线光电子能谱仪(XPS)分析了润滑机理。结果表明: 在室温或高温(100 ℃)条件下, [Li(OZO)]TFSI 都具有优异的减摩抗磨性能, 摩擦过程中在金属摩擦副表面有物理吸附与摩擦化学反应发生, 形成了阻止金属间直接接触的保护膜, 从而起到了减摩抗磨的效果; 且[Li(OZO)]TFSI 可以取代 L-F104 作为两种摩擦副的润滑剂, 而其合成过程却比 L-F104 简单的多。

关键词: 锂离子液体; 润滑剂; 减摩; 抗磨

中图分类号: TG115.58 文献标识码: A 文章编号: 1007-9289(2013)06-0100-06

Tribological Property of Lithium-based Ionic Liquids as Lubricant for Steel/Copper and Steel/Aluminum Contacts

SONG Zeng-hong^{1,2}, LIANG Yong-min¹, LIU Wei-min¹, ZHOU Feng¹, FAN Ming-jin¹

(1. State Key Laboratory of Solid Lubrication, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049)

Abstract: Lithium-based ionic liquid (IL, [Li(OZO)]TFSI) was synthesized by one step and evaluated as lubricant for steel/copper and steel/aluminum contacts on an Optimol SRV-IV oscillating reciprocating friction and wear tester. The traditional IL 1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide (L-F104) was used as a contrast. The X-ray photoelectron spectrometer (XPS) analysis was carried out to explore the lubrication mechanism. The results show that [Li(OZO)]TFSI has excellent friction-reducing and anti-wear properties both at room temperature and at 100 ℃. Physical adsorption and tribochemical reactions occur during the rubbing process with the generation of surface protective films, which prevent the metal-metal contact and further reduce friction and wear. [Li(OZO)]TFSI can substitute for L-F104 to lubricate the two kinds of contacts, and the preparation of the former is simpler than the latter.

Key words: lithium-based ionic liquid; lubricant; friction-reducing; anti-wear

0 引 言

铜合金及铝合金因分别具有优良抗胶合能力以及高的强度/重量比, 在蜗轮、轴瓦以及汽车工

业等方面应用颇广。但是, 在实际使用过程中铜合金或铝合金存在一些不可忽视的缺点, 如底材较软, 容易擦伤和卡咬, 特别是与钢接触运转的部

收稿日期: 2013-07-14; 修回日期: 2013-09-17; 基金项目: * 国家自然科学基金(51105353, 51175492, 21173243)

作者简介: 宋增红(1986-), 女(汉), 山东淄博人, 博士生; 研究方向: 新型离子液体的合成及其摩擦学性能

网络出版日期: 2013-11-07 14:56; 网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20131107.1456.007.html>

引文格式: 宋增红, 梁永民, 刘维民, 等. 锂离子液体作为钢/铜、钢/铝摩擦副润滑剂的摩擦学性能 [J]. 中国表面工程, 2013, 26(6): 100-105.

位,极易造成铜或铝向钢表面的转移,因此有关铜或铝合金摩擦磨损和润滑的研究日益受到人们的重视。

室温离子液体是指在室温或接近室温下呈现液态的、完全由阴阳离子组成的盐,也称为低温熔融盐。离子液体作为一类新型绿色介质,近年来在电化学、有机合成与催化、分离提取等领域受到了广泛关注。其不易燃易爆、蒸气压低、挥发性低、呈液态的温区范围宽、较高的热稳定性和极好的抗氧化性等特点与理想润滑剂所期望的性能极为吻合,是一类极具发展前途的新型润滑剂。2001年,作者所在课题组在国际上首次报道了离子液体优异的多用途润滑性能^[1]。自此,离子液体润滑材料引起了国内外众多研究人员的重视,经过十几年的研究,离子液体在摩擦学中的应用得到了广泛的发展^[1-4]。研究表明,离子液体无论是直接作为润滑剂,还是作为润滑油酯添加剂都具有优异的减摩抗磨效果^[1-2]。然而,在离子液体润滑剂的发展过程中,研究人员遇到了一些关键性问题,如:复杂的合成步骤、昂贵的成本、对基底具有腐蚀性以及与基础油相容性差等问题,都限制了其实际应用。摩擦学领域已报道的离子液体多以季胺、季磷、吡啶、咪唑等为阳离子^[5-7],这些离子液都需要经过烷基化、离子交换、分离、纯化等复杂的步骤制得(以L-F104的合成为例,如图1所示)。目前,离子液体润滑剂的研究趋势都集中在功能性离子液体润滑剂的研究(以解决其腐蚀性、易被氧化等问题)^[8-9]和简单化的合成设计上(以促进其工业化应用)^[10]。

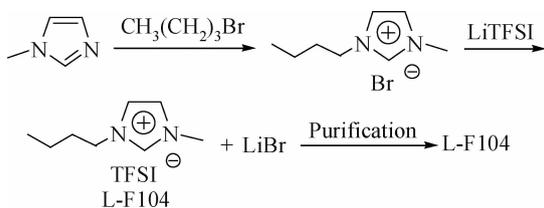


图1 离子液体L-F104的合成

Fig. 1 Synthesis process of IL L-F104

近年来,锂盐与具有酰胺基团的有机化合物配位所生成的新型室温熔融盐在电化学领域得到广泛研究,这种离子液体具有与传统离子液体相似的物理化学性质,但其合成过程却大为简化。基于此优点^[11],文中采用一步法合成了离子液体[Li(OZO)]TFSI(合成过程如图2所示),研究了

其对钢/铜、钢/铝摩擦副的润滑性能,并与传统离子液体L-F104进行了比较。

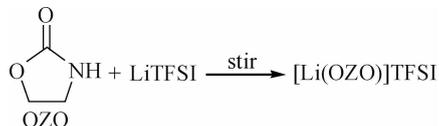


图2 离子液体[Li(OZO)]TFSI的合成

Fig. 2 Synthesis process of IL [Li(OZO)]TFSI

1 试验部分

离子液体的合成:将2.87 g(0.01 mol)的LiTFSI与1.31 g(0.015 mol)的OZO(LiTFSI与OZO的摩尔比为1.0:1.5^[11])混合后于50℃左右磁力搅拌直至生成透明液体,得到了4.18 g的离子液体[Li(OZO)]TFSI。

采用SRV-IV微振动摩擦磨损试验机(德国optimol油脂公司)评价了离子液体的摩擦磨损性能,其摩擦副接触方式为球-盘点接触,所用频率为25 Hz,振幅为1 mm,试验时间为30 min。试验上试球为Φ10 mm的AISI 52100钢球,硬度为59~61 HRC,下试盘为Φ24 mm、厚度7.9 mm的铜块或2024铝块。下试样铜块的磨损体积由MicroXAM 3D表面轮廓仪测得。摩擦磨损试验结束之后,采用JSM-5600 LV型扫描电子显微镜(SEM)观察铝块上磨斑的表面形貌;用PHI-5702型多功能X射线光电子能谱仪(XPS)分析磨斑表面元素的化学状态,选用Al-K α 作为激发源,通过能量为29.35 eV,结合能测量精度约为±0.3 eV,以污染碳中的C1s结合能284.8 eV作为内标。

2 结果与讨论

2.1 作为钢/铜摩擦副的润滑剂

2.1.1 常温摩擦学性能

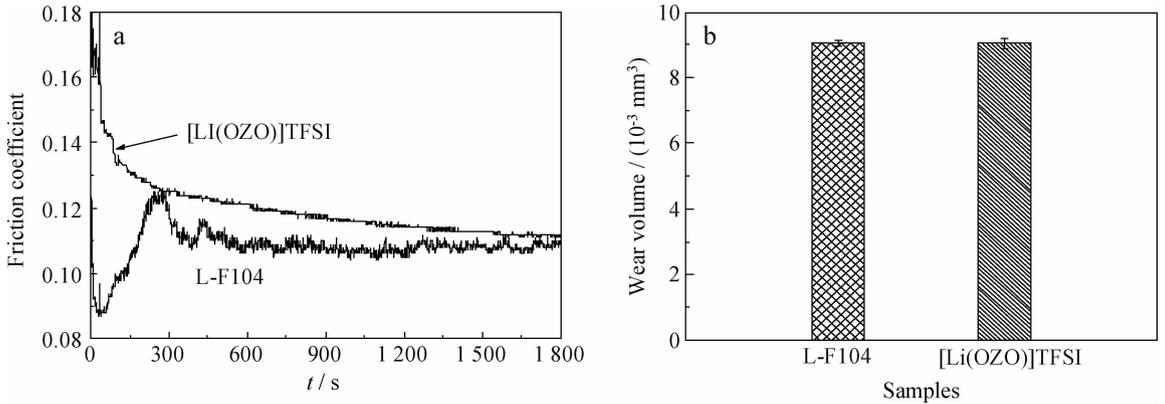
图3给出了常温条件下载荷为100 N时[Li(OZO)]TFSI和参比离子液体L-F104作为钢/铜摩擦副润滑剂的摩擦因数和磨损量对比图。摩擦因数曲线(图3(a))表明:[Li(OZO)]TFSI具有比L-F104略大的摩擦因数,但摩擦过程较L-F104平稳;图3(b)显示:[Li(OZO)]TFSI与L-F104相比,磨斑的磨损体积相似,即2者的抗磨性能可以相互媲美。此结果表明[Li(OZO)]TFSI作为钢/铜摩擦副的润滑剂,在常温下具有

与普通离子液体 L-F104 相媲美的润滑效果。然而,由图 1 和图 2 可以看出, $[\text{Li}(\text{OZO})]\text{TFSI}$ 的合成过程比 L-F104 的合成过程简单,且无任何副产物生成。

2.1.2 高温摩擦学性能

图 4 为 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 载荷为 100 N 时 $[\text{Li}(\text{OZO})]\text{TFSI}$ 和 L-F104 作为钢/铜摩擦副润滑剂的摩擦学因数和磨损量对比图。由图 4(a)可知, $100\text{ }^\circ\text{C}$

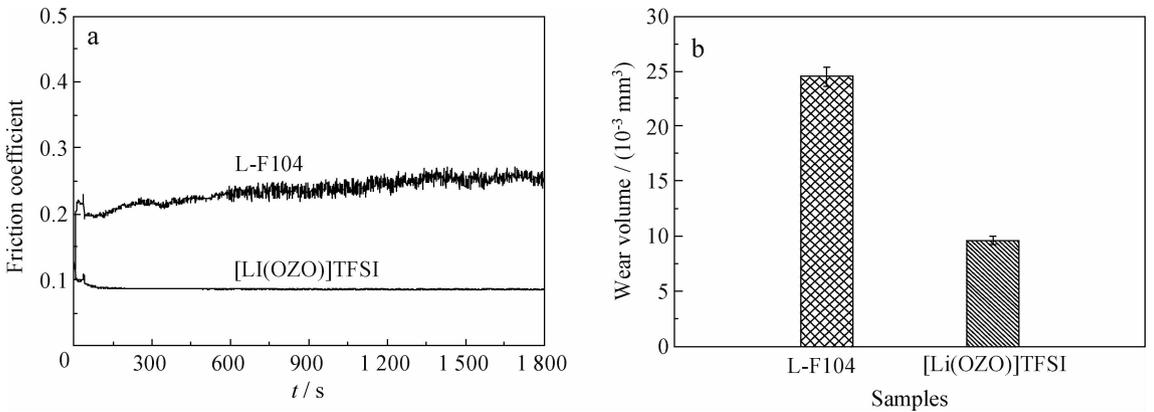
时 $[\text{Li}(\text{OZO})]\text{TFSI}$ 能显著的降低摩擦副的摩擦因数,且摩擦过程非常平稳;而 L-F104 作为钢/铜摩擦副的润滑剂具有较大且不稳定的摩擦因数。图 4(b)显示: $[\text{Li}(\text{OZO})]\text{TFSI}$ 润滑后磨斑的磨损体积也明显小于 L-F104 润滑后的磨损体积。此结果表明高温条件下 $[\text{Li}(\text{OZO})]\text{TFSI}$ 作为钢/铜摩擦副的润滑剂,具有显著优于传统离子液体 L-F104 的减摩抗磨性能。



(a) Friction coefficients (b) Wear volume of the copper discs

图 3 常温下两种离子液体对钢/铜摩擦副的润滑性能

Fig. 3 Tribological properties of two ILs in lubricated steel/copper contact at RT



(a) Friction coefficients (b) Wear volume of the copper discs

图 4 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 下两种离子液体对钢/铜摩擦副的润滑性能

Fig. 4 Tribological properties of two ILs in lubricated steel/copper contact at $100\text{ }^\circ\text{C}$

2.2 作为钢/铝摩擦副的润滑剂

2.2.1 常温摩擦学性能

图 5 为常温下载荷为 15 N 时 $[\text{Li}(\text{OZO})]\text{TFSI}$ 和 L-F104 作为钢/铝摩擦副润滑剂的摩擦因数。图 6 为相同条件下 $[\text{Li}(\text{OZO})]\text{TFSI}$ 和 L-F104 润滑后下试样铝块上磨斑的表面形貌(放大倍数分别为 1 000 倍和 35 倍)(因 L-F104 润滑后的磨斑太深,

超出表面轮廓仪的测量范围,因此给出 SEM 形貌)。由图 5 和图 6 可知,L-F104 具有较大且不稳定的摩擦因数以及较大的磨斑;而同样条件下, $[\text{Li}(\text{OZO})]\text{TFSI}$ 的摩擦因数有大幅度降低,而且摩擦过程较平稳,铝块上的磨斑(图 6(b))也远远小于 L-F104 润滑下的磨斑(图 6(a))。此结果表明常温下 $[\text{Li}(\text{OZO})]\text{TFSI}$ 比传统离子液体 L-F104 更适合作为钢/铝摩擦副的润滑剂。

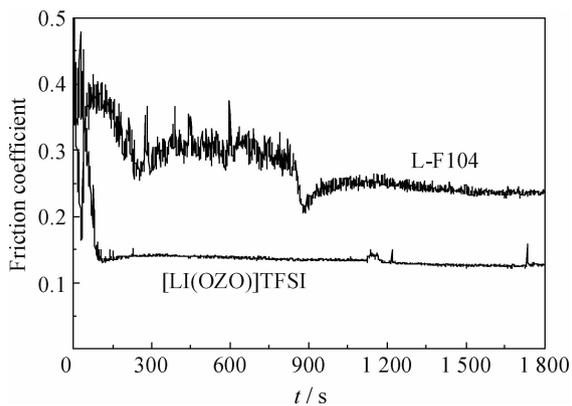
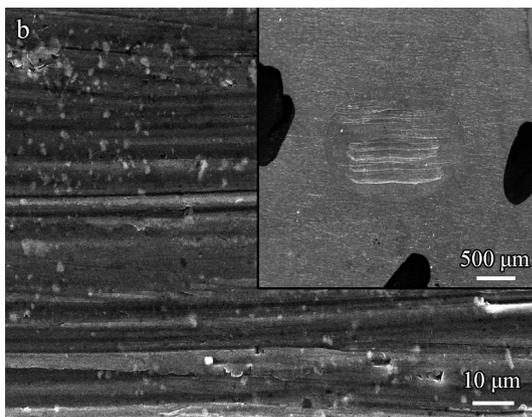
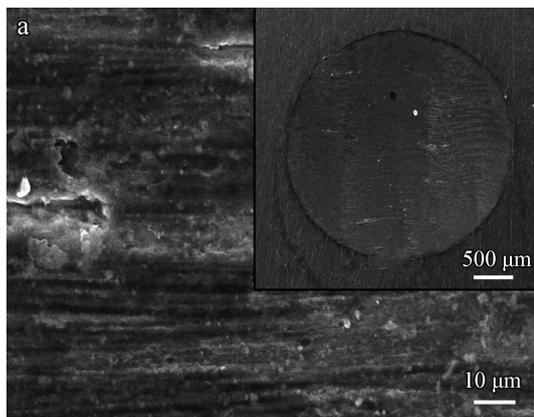


图 5 两种离子液体对钢/铝摩擦副润滑下的摩擦因数
Fig. 5 Friction coefficients for steel/aluminum contact lubricated by two ILs at room temperature



(a) L-F104 (b) [Li(OZO)]TFSI

图 6 常温下铝块上磨斑的表面形貌

Fig. 6 Surface morphologies of worn scars on aluminum discs at room temperature

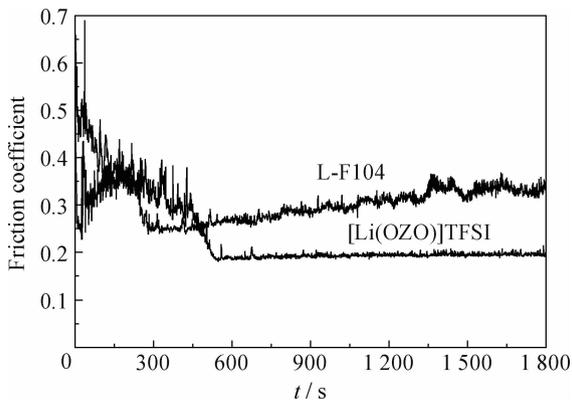


图 7 100 °C 时两种离子液体对钢/铝摩擦副润滑下的摩擦因数

Fig. 7 Friction coefficients for steel/aluminum contact lubricated by two ILs at 100 °C

2.3 机理分析

一般认为, 离子液体之所以具有优异的摩擦

2.2.2 高温摩擦学性能

图 7 为 100 °C 下载荷为 15 N 时 [Li(OZO)]TFSI 和 L-F104 对钢/铝摩擦副润滑下的摩擦因数。图 8 为相同条件下 [Li(OZO)]TFSI 和 L-F104 对钢/铝摩擦副润滑后下试样铝块上磨斑的表面形貌。图 7 表明: [Li(OZO)]TFSI 和 L-F104 都具有较长的磨合期, L-F104 的摩擦因数有随时间增大的趋势, 而 [Li(OZO)]TFSI 在 10 min 后则保持相对较小的摩擦因数和较稳定的摩擦过程; 从图 8(a) 中可以看出 L-F104 润滑下铝块表面出现了剥离磨损现象, 与 [Li(OZO)]TFSI 润滑后 (图 8(b)) 相比磨斑略小一些。此结果表明高温条件下 [Li(OZO)]TFSI 亦可以取代 L-F104 作钢/铝摩擦副的润滑剂。

学性能, 是由于离子液体中带有负电荷的阴离子能与金属摩擦副在摩擦过程中因外逸电子而形成的正电荷点相结合, 在摩擦副表面形成稳定的阴离子吸附层, 进而通过离子液体阴、阳离子之间的相互作用在阴离子吸附层上形成阳离子屏蔽层, 因此在摩擦副表面形成了稳定的物理吸附膜 (保护膜)。同时, 在摩擦产生的摩擦热、机械能等作用下离子液体中的活性元素, 如 N、S、P、F 等易与金属表面发生化学反应, 形成化学反应膜 (保护膜), 从而起到减摩抗磨的效果^[12]。

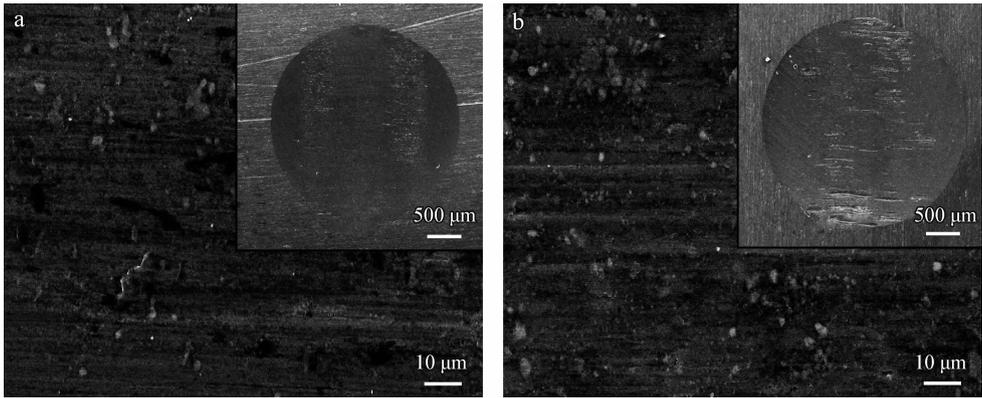
为进一步了解 L-F104 和 [Li(OZO)]TFSI 对两种摩擦副的减摩抗磨机理, 采用 X 射线光电子能谱仪分析了磨斑表面典型元素的化学状态。试验结果表明: 常温及 100 °C 条件下, 钢/铜摩擦副经两种离子液体润滑后只能检测到 Cu 及 O 元素的特征峰, 由此结果可以推测, 两种离子液体作为钢/铜摩擦副的润滑剂时, 在摩擦副表面生成的

物理吸附膜占主导地位起减摩抗磨的作用,但做XPS检测之前对铜块的超声处理使得这层物理吸附膜被清洗掉,所以没有检测到其他元素的特征峰。室温下[Li(OZO)]TFSI与L-F104对钢/铜摩擦副的减摩抗磨性能相当,这可能是因为2种离子液体拥有相同的阴离子,而阳离子的尺寸大小区别不是很显著,因此在摩擦过程中这两种离子液体在金属表面形成了厚度相似的物理吸附膜,从而使它们的减摩抗磨效果相当;100℃时,两种离子液体的减摩抗磨效果存在较大差异,这可能与2者的运动粘度有关。100℃时,[Li(OZO)]TFSI的粘度(约40 mm²/s)大于L-F104的粘度(小于10 mm²/s),因此生成的边界润滑膜的抗剪切能力强,更有利于铜块表面的润滑,从而

使它的减摩抗磨性能优于L-F104。

与此类似,常温条件下钢/铝摩擦副的下试样铝块上只检测到Al及O元素的特征峰,说明生成了物理吸附膜起减摩抗磨作用。[Li(OZO)]TFSI具有更优异的减摩抗磨性能可能是因为其酰胺结构使其更容易在铝表面吸附生成更厚更规整的物理吸附膜,并且常温下[Li(OZO)]TFSI的粘度(约1 000 mm²/s)远远大于L-F104的粘度(小于100 mm²/s),因此生成的边界润滑膜的抗剪切能力强,更有利于对铝块表面的润滑。

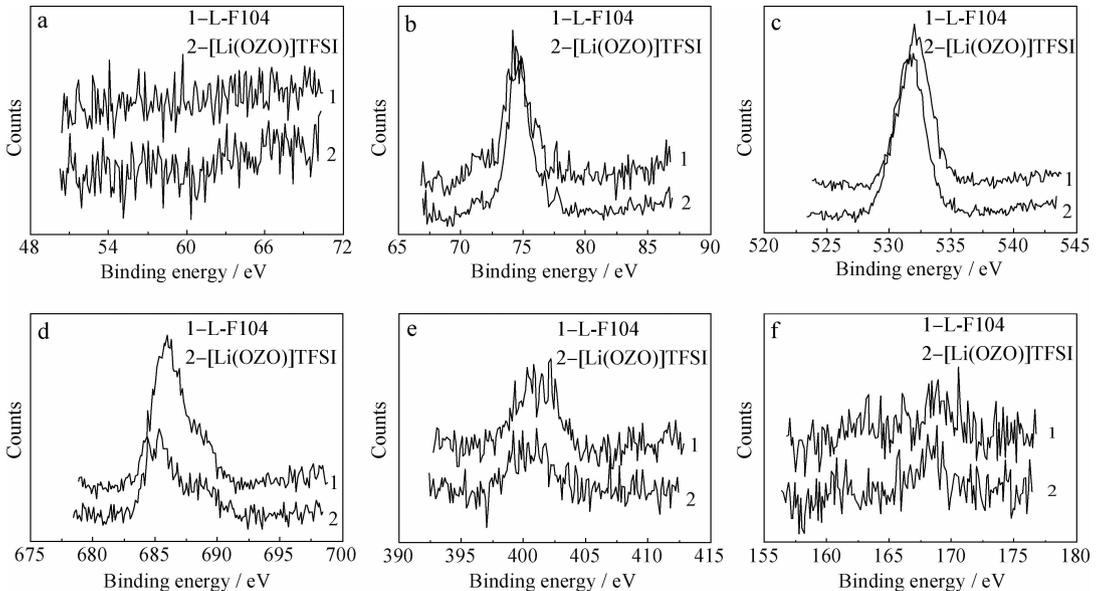
而在100℃条件下,钢/铝摩擦副经L-F104和[Li(OZO)]TFSI润滑后在磨斑表面可检测到更多元素的特征峰,而且峰位置较相似,结果如图9所示。可以看出,Li1s的特征峰不明显,这可能



(a) L-F104 (b) [Li(OZO)]TFSI

图8 100℃下铝块上磨斑的表面形貌

Fig. 8 Surface morphologies of worn scars on aluminum discs at 100 °C



(a) Li1s (b) Al2p (c) O1s (d) F1s (e) N1s (f) S2p

图9 100℃下两种离子液体润滑后铝块表面磨痕的XPS能谱

Fig. 9 XPS spectras of the wear scars on Al surfaces lubricated by two ILs at 100 °C

是因为阳离子 $[\text{Li}(\text{OZO})]^+$ 没有在铝块上发生摩擦化学反应而只有因极性作用引起的物理吸附存在,所以没有检测到 $\text{Li}1s$ 的特征峰; $\text{Al}2p$ 吸收峰出现在 74.5 eV ,结合 $\text{O}1s$ 在 532.0 eV 和 531.7 eV 的峰值说明有 Al_2O_3 等摩擦化学反应物生成^[13];L-F104和 $[\text{Li}(\text{OZO})]\text{TFSI}$ 润滑后, $\text{F}1s$ 的吸收峰位分别出现 685.9 eV 和 685.3 eV ,可归属为 F^- ^[14];N $1s$ 的吸收峰较宽,分别出现在 $399.3\sim 402.6\text{ eV}$ 和 $399.2\sim 401.8\text{ eV}$,说明有C-N或氮氧化物生成^[8];S $2p$ 的吸收峰位为 168.6 eV ,结合 $\text{O}1s$ 的吸收峰说明生成了硫酸盐化合物^[13,15]。此条件下两种离子液体生成的摩擦化学膜应相似,减摩性能有所差别的原因可能仍然与 $[\text{Li}(\text{OZO})]\text{TFSI}$ 和L-F104的运动粘度的差异有关。

3 结 论

(1) $[\text{Li}(\text{OZO})]\text{TFSI}$ 离子液体的制备过程简单,只需要将LiTFSI和OZO按一定比例混合,通过简单的机械搅拌直至形成均一的液体即可。与普通离子液体相比,不需烷基化、离子交换、分离、纯化等复杂的合成步骤。

(2) $[\text{Li}(\text{OZO})]\text{TFSI}$ 作为钢/铜摩擦副的润滑剂:在常温条件下,具有可与L-F104相媲美的润滑性能;高温下具有比L-F104更优异的减摩抗磨性能。

(3) $[\text{Li}(\text{OZO})]\text{TFSI}$ 作为钢/铝摩擦副的润滑剂:常温下显示出了远远优于L-F104的减摩抗磨性能;高温条件下,具有比L-F104优异的减摩性能以及与L-F104相媲美的抗磨性能。因此, $[\text{Li}(\text{OZO})]\text{TFSI}$ 可以替代L-F104用作两种摩擦副的润滑剂。

参考文献

- [1] Ye C F, Liu W M, Chen Y X, et al. Room-temperature ionic liquids: a novel versatile lubricant [J]. *Chemical Communications*, 2001, 21: 2244-5.
- [2] 刘维民,叶承峰,王海忠,等. 烷基咪唑四氟硼酸盐离子液作为润滑剂的摩擦学性能 [J]. *摩擦学学报*, 2001, 21(6): 482-484.
- [3] 于波,郭志光,高平,等. 不同基底上离子液体薄膜的制备及其摩擦学性能的研究 [J]. *中国表面工程*, 2005, 18(2):

31-34.

- [4] 赵文杰,刘刚,王永欣,等. 单/双咪唑环阳离子结构对离子液体薄膜微/纳摩擦学性能的影响 [J]. *中国表面工程*, 2012, 25(4): 112-117.
- [5] Liu X Q, Zhou F, Liang Y M, et al. Tribological performance of phosphonium based ionic liquids for an aluminum-steel system and opinions on lubrication mechanism [J]. *Wear*, 2006, 261(10): 1174-9.
- [6] Jiménez A E, Bermúdez M D. Imidazolium ionic liquids as additives of the synthetic ester propylene glycol dioleate in aluminium-steel lubrication [J]. *Wear*, 2008, 265(5/6): 787-798.
- [7] Yu B, Bansal D G, Qu J, et al. Oil-miscible and non-corrosive phosphonium-based ionic liquids as candidate lubricant additives [J]. *Wear*, 2012, 289: 58-64.
- [8] Li D M, Cai M R, Feng D P, et al. Excellent lubrication performance and superior corrosion resistance of vinyl functionalized ionic liquid lubricants at elevated temperature [J]. *Tribology International*, 2011, 44(10): 1111-7.
- [9] Cai M R, Liang Y M, Yao M H, et al. Imidazolium ionic liquids as antiwear and antioxidant additive in poly(ethylene glycol) for steel/steel contacts [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2010, 2(3): 870-876.
- [10] Song Z H, Fan M J, Liang Y M, et al. Lithium based ionic liquids: *in-situ* formed lubricant additive only by blending [J]. *Tribology Letters*, 2013, 49(1): 127-133.
- [11] Chen R J, Wu F, Li L, et al. Novel binary room-temperature complex system based on LiTFSI and 2-Oxazolidinone and its characterization as electrolyte [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2007, 111(13): 5184-94.
- [12] 黄伊辉,李芬芳,尤建伟,等. 离子液体用作润滑剂的研究进展 [J]. *润滑油*, 2010, 25(1): 4-11.
- [13] NIST X-ray photoelectron Spectroscopy Database [EB/OL]. <http://srdata.nist.gov/xps/>, 2012-09-15.
- [14] Bermúdez M D, Jiménez A E, Martínez-Nicolás G. Study of surface interactions of ionic liquids with aluminium alloys in corrosion and erosion-corrosion processes [J]. *Applied Surface Science*, 2007, 253(17): 7295-302.
- [15] Lu R, Mori S, Kobayashi K, et al. Study of tribochemical decomposition of ionic liquids on a nascent steel surface [J]. *Applied Surface Science*, 2009, 255(22): 8965-71.

作者地址: 甘肃省兰州市城关区天水中路18号 730000
中国科学院兰州化学物理研究所

Tel: (0931) 4968 170

E-mail: fanmingjin@licp.cas.cn