

离子液体添加剂对润滑剂摩擦和润滑性能的影响

张东¹, 庞晴晴¹, 杨淑燕^{1,2}, 郭峰¹

(1. 青岛理工大学 机械工程学院, 山东 青岛 266520;

2. 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)

摘要: **目的** 研究离子液体作添加剂时对基础润滑剂成膜能力和摩擦磨损性能的影响。**方法** 选取聚 α 烯(PAO8)和锂基脂作为基础润滑剂, 用季磷盐油酸离子液体作为添加剂, 用 UMT-3 型多功能摩擦磨损试验机(UMT)进行实验, 并对试验后的试样表面进行 SEM 分析。同时用光干涉点接触润滑油膜厚度测量装置测量其膜厚, 通过对比基础润滑剂与添加离子液体后的摩擦系数、膜厚和磨斑, 评价离子液体添加剂对基础润滑剂摩擦润滑性能的影响。**结果** 相比于基础油和基础脂, 离子液体作添加剂可以有效地降低摩擦磨损。含有离子液体添加剂的润滑剂有更高的油膜厚度, 在高载荷工况下更明显。添加离子液体可以有效减轻基础油的乏油程度。**结论** 离子液体添加剂可以有效减小摩擦磨损, 提高润滑性能。

关键词: 离子液体添加剂; 摩擦磨损; 油膜厚度; 乏油; 润滑剂

中图分类号: TH117.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2018)01-0072-06

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2018.01.012

Influence of Ionic Liquids on Friction and Lubrication Performance of Lubricants as Additives

ZHANG Dong¹, PANG Qing-qing¹, YANG Shu-yan^{1,2}, GUO Feng¹

(1. School of Mechanical Engineering, Qingdao University of Technology, Qingdao 266520, China; 2. State Key Laboratory of Solid Lubrication, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China)

ABSTRACT: The work aims to study effects of ionic liquids on film-forming capability as well as friction and wear properties of basic lubricants as additives. With poly- α -olefin (PAO8) and lithium-based grease as basic additives, and quaternary phosphonium chloride ionic liquid as additive, an experiment was performed with UMT-3 multi-functional friction and wear tester, tested sample surface was analyzed with scanning electron microscope (SEM). Meanwhile, film thickness was measured optical interference point-contacting lubricating oil film thickness tester. Effects of the ionic liquids on friction and lubrication properties of basic lubricants as additives were evaluated by comparing friction coefficient, film thickness and wear scar of the basic lubricants with those of basic lubricants containing the ionic liquids. Compared with base oil and base grease, ionic liquids could effectively reduce friction and wear as additives. Lubricants containing ionic liquid additives had higher oil film thickness, and the effect on film thickness was more obvious especially in high case. The starvation condition could be relieved apparently by

收稿日期: 2017-06-23; 修订日期: 2017-08-29

Received: 2017-06-23; Revised: 2017-08-29

基金项目: 国家自然科学基金项目(51205216); 中国博士后基金项目(2014M560821)

Fund: Supported by the National Natural Science Fund Project (51205216) and China Postdoctoral Fund Project (2014M560821)

作者简介: 张东(1991—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为摩擦学。

Biography: ZHANG Dong (1991—), Male, Master, Research focus: tribology.

通讯作者: 杨淑燕(1978—), 女, 博士, 副教授, 主要研究方向为摩擦学。

Corresponding author: YANG Shu-yan (1978—), Male, Ph. D., Assistant professor, Research focus: tribology.

adding ionic liquids. Ionic liquid additives can effectively reduce friction and wear while improving lubricating property.

KEY WORDS: ionic liquid additives; friction and wear; film thickness; starvation; lubricant

经典润滑理论将润滑状态分成边界润滑、混合润滑和流体润滑^[1]。流体润滑状态下，摩擦表面完全被连续的润滑剂膜分隔开，从而使磨损轻微。边界润滑状态下，载荷基本由微凸体以及润滑剂和表面间通过相互作用而生成的边界润滑膜来承受，故摩擦系数很大，因此需要添加有效的润滑剂来减少摩擦和磨损，达到节能的目的^[2]。

离子液体（Ionic Liquid）具有一些特殊性能，如不挥发性、不燃性、高热稳定性、低熔点等，而这些特点正是理想润滑材料所需要的^[3]。2001 年，刘维民等^[4]首次将离子液体应用在摩擦学领域，通过实验发现，与常见的合成润滑油 X-1P 和 PFPE 相比，离子液体做润滑剂时具有非常低的摩擦系数和磨损量，同时离子液体的承载能力更高。随后国内外研究者对此展开了一系列的研究工作。但离子液体本身存在成本高、腐蚀性和氧化性强等问题，若作为添加剂使用，可有效解决上述问题^[5]。Phillips 等人^[6]最早研究了离子液体作为水的添加剂时的摩擦学性能，结果表明其明显降低了陶瓷摩擦副的磨合期和摩擦系数，同时提高了水溶液的承载能力。Qu 等人^[7-8]研究了离子液体作为矿物油和合成酯的添加剂的摩擦学性能，发现高极性的离子液体作添加剂时，能够有效减少摩擦和磨损，并且明显地降低了离子液体的腐蚀性。清华大学解国新等人^[9]考察多种阳离子侧链长度不同的普通磷酸盐离子液体在各种压力下的成膜能力，发现这几种离子液体的润滑特性符合弹流润滑规律。周峰等人^[10-11]总结了相关离子液体作润滑剂和添加剂时的摩擦特性，并对摩擦机理进行了详细分析和探讨。但离子液体的润滑和抗磨损减摩机制的研究还没有形成系统的体系，仍需进一步探究。

本文选用季磷盐油酸离子液体分别作为基础油和合成酯的添加剂，利用摩擦磨损试验机评价其对摩擦力和磨损性能的影响，并对其摩擦性能进行较系统的研究。利用光干涉点接触膜厚测量系统，研究离子液体添加剂对成膜特性和润滑性能的影响。

1 实验

1.1 材料

基础油选用聚 α 烯烃-PAO8（济南赛邦石油化工有限公司），润滑脂选用 2 号 12 羟基硬脂酸锂基脂，添加剂为中国科学院兰州化学物理研究所合成的季磷盐油酸离子液体（IL），其分子式结构如图 1 所示。

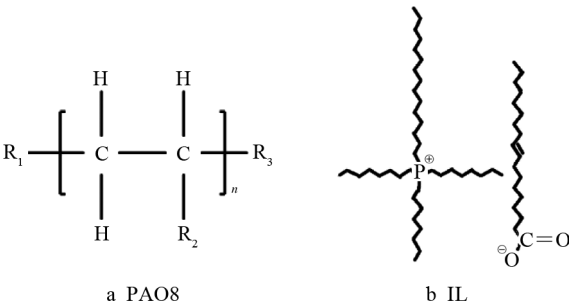


图 1 PAO8 和季磷盐离子液体的分子结构
Fig.1 Molecular structures of synthetic lubricants and ionic liquid

室温条件下，由 LVDV-III 运动黏度仪测量得到基础油和添加不同浓度离子液体后润滑剂的动力黏度，折射率由 2WJ 阿贝折射仪测量得到，根据 GB/T 269 等标准测得润滑脂的锥入度、滴点等参数，具体理化性能参数如表 1—2 所示。

表 1 PAO8 和添加 IL 的润滑剂的物理性能参数
Tab.1 Physical property parameters of PAO8 and lubricants containing ILs

润滑剂	动力黏度 η_0 (20℃)/(mPa·s)	折射率	密度 ρ /(g·cm ⁻³)
PAO8	102.1	1.459	0.84
PAO8+1.5% IL	102.2	1.459	0.84
PAO8+3% IL	103.1	1.459	0.84
PAO8+5% IL	104.7	1.46	0.84

表 2 锂基脂的理化参数
Tab.2 Physical and chemical parameters of Li-based grease

参数	数值
1/4锥入度	70
滴点/℃	201
蒸发损失/%	0.23
钢网分油/%	3.15
长磨/mm	0.599

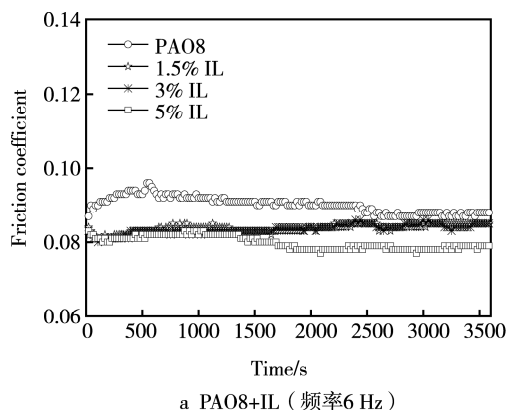
1.2 摩擦磨损实验

PAO8、润滑脂和添加离子液体后的润滑剂的摩擦磨损性能用 UMT-3 型多功能摩擦磨损试验机（CETR 公司生产）进行实验评价。选择球-面点接触作为摩擦副的接触方式，试球选择直径为 9.5 mm、材质为 440-C 不锈钢的钢球，试块选择 20 mm×10 mm、材质为 45#钢的钢块，测得其粗糙度 $Ra=0.1\ \mu\text{m}$ 。

实验前进行清洗。用石油醚超声震荡 30 min, 然后用无水乙醇冲洗, 并用氮气吹干。实验时先固定试样, 然后将适量润滑剂加在球面接触位置, 并根据情况适时补充润滑剂。由 Hitachi S-3500N 型扫描电子显微镜 (SEM) 观察得到试样磨损表面的磨斑形貌。

1.3 油膜厚度测量试验

采用光干涉点接触弹流润滑油膜测量系统测量润滑油和润滑脂的膜厚^[12-14]。接触副为球盘接触, 上盘为 K9 玻璃盘, 并加镀铬膜; 下球为直径 25.4 mm 的轴承钢球, 其工作面为高反射率的精密研抛表面, 粗糙度 $Ra=10$ nm。摩擦润滑试验的温度控制在 $(20\pm1)^\circ\text{C}$, 相对湿度保持在 $(50\pm2)\%$ 。



2 结果与讨论

2.1 离子液体添加剂对摩擦磨损性能的影响

室温、载荷 100 N、频率 6 Hz 和 3 Hz、振幅 6 mm、时间 1 h 的条件下, 季磷盐离子液体作为 PAO8 和 2 号 12 羟基硬脂酸锂基脂添加剂的摩擦磨损性能曲线见图 2。由图 2a 可知, 当润滑剂为基础油 PAO8 时, 摩擦系数较大, 其数值可以达到 0.10。添加离子液体添加剂后, 润滑剂的摩擦系数明显降低, 而且相比于纯基础油, 添加离子液体后的润滑剂的摩擦系数随时间波动明显减小, 说明添加离子液体后的润滑剂的润滑性能更加稳定。但添加不同浓度离子液体后, 润滑剂摩擦系数的变化不明显。

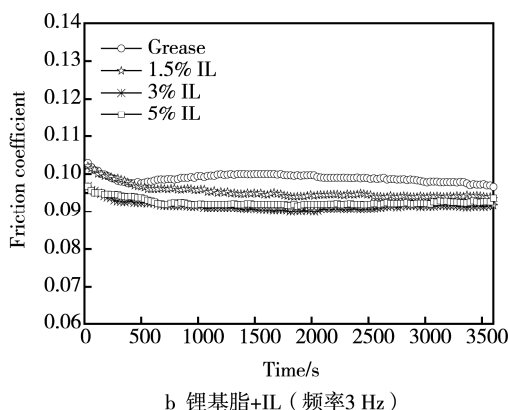


图 2 PAO8、锂基脂及添加不同浓度离子液体时摩擦系数随时间的变化曲线

Fig.2 Variation curves of friction coefficient of PAO8, Li-based grease and those containing different concentrations of ionic liquids as a function of time

与 PAO 结果相似, 在基础脂中添加离子液体后, 摩擦系数明显下降, 且随离子液体浓度的增加, 摩擦系数变化不明显, 如图 2b 所示。这主要是因为, 在摩擦磨损过程中, 离子液体添加剂在摩擦副表面发生了复杂的摩擦化学反应, 在金属基底形成了一层边界润滑薄膜, 从而有效降低了摩擦磨损。蔡美荣等人^[15]的 XPS 等分析结果也印证了这一结论。

2.2 离子液体添加剂对润滑性能的影响

2.2.1 离子液体添加剂浓度的影响

基础油与添加 3 种不同浓度 (质量分数为 1.5%、3%、5%) 离子液体的润滑油的薄膜厚度随速度的变化曲线如图 3a、b 所示。在 30 N 载荷条件下 (赫兹压力为 0.46 GPa), 与纯基础油相比, 离子液体添加剂的膜厚稍有增加, 但不明显, 这主要是因为添加离子液体后, 润滑剂的黏度略有增加, 从而引起膜厚的增加; 但当载荷改变为 100 N (赫兹压力为 0.68 GPa) 时, 添加离子液体的润滑剂形成的膜厚显著增大, 所

测各速度下的增加量平均为 40%, 原因可能是具有良好抗极压性能的离子液体不容易引起接触区油膜的倒塌, 从而保持了油膜进一步建立。值得注意的是, 添加 3% 和 5% 的离子液体所形成的油膜厚度非常相近, 这可能是因为离子液体中的阴阳离子在摩擦过程中与 PAO 分子相互作用, 随着离子液体浓度的升高, 这种相互作用能力会达到某个极限。

锂基脂与添加 3 种不同浓度 (1.5%、3%、5%) 离子液体的薄膜厚度随速度的变化曲线如图 3c、d 所示。由于润滑脂在低速低载荷情况下容易出现打滑现象, 故选用较高载荷进行试验。试验结果表明, 在 90 N 载荷 (赫兹压力为 0.66 GPa) 的条件下, 与基础脂相比, 添加离子液体会使膜厚有所增加, 但效果不明显; 而在 120 N 载荷 (赫兹压力为 0.73 GPa) 的条件下, 膜厚增加更明显。添加 3% 的离子液体, 90 N 时, 各速度下膜厚的增加均值为 14.96%; 而 120 N 时, 厚度平均增加 17.35%, 显然在高载荷下膜厚增加明显。

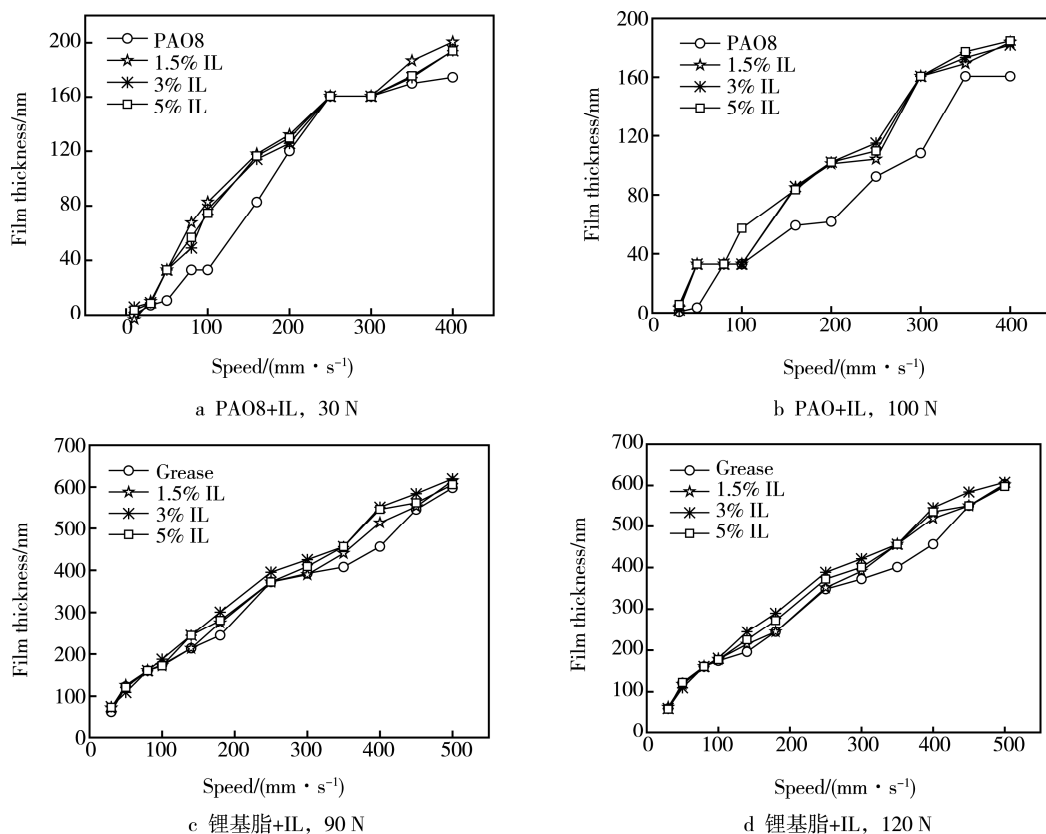


图 3 不同浓度和载荷条件下润滑剂膜厚随速度的变化曲线

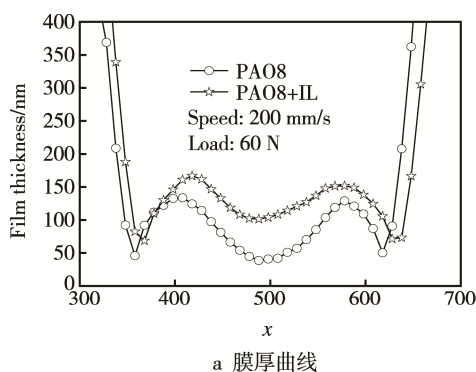
Fig.3 Variation curves of lubricant film thickness as a function of velocity at different concentration and load

2.2.2 离子液体添加剂对成膜能力的影响

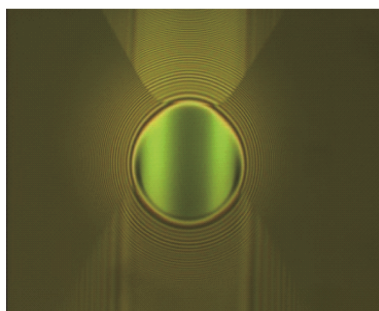
通过膜厚实验发现,在重载的工况条件下,离子液体添加剂起到的作用更加明显,为了进一步探究其作用机理,通过减少供油量来进一步研究乏油状态下离子液体添加剂对成膜能力的影响,相关结果如图 4 所示。

实验过程中发现,当供油量为 $1 \mu\text{L}$,载荷为 60 N,

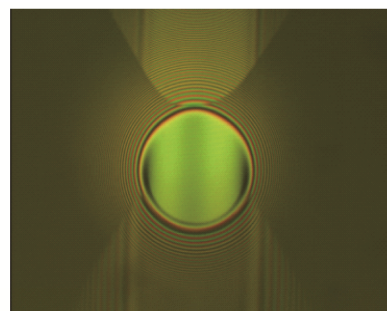
速度达到 200 mm/s 时,基础油 PAO8 的接触区开始出现乏油,而加入离子液体添加剂的润滑剂的乏油状态明显滞后,如图 4a 所示,此时添加离子液体的膜厚明显高于纯基础油。这可能是因为,离子液体在接触区域表面形成的一层摩擦吸附膜容易促成油膜的建立,从而减缓了乏油状态。



a 膜厚曲线



b PAO8



c PAO8+IL

图 4 乏油条件下的膜厚曲线及干涉图像

Fig.4 Film thickness curve and interference image in case of starvation

2.3 表面分析

室温条件下,PAO、基础脂和加离子液体作添加剂后的下钢块磨斑表面形貌见图 5。在 70 倍率条件下,纯基础油的试样表面可以看到明显的磨痕,其边界磨损比较严重,如图 5a 所示。添加离子液体后的

磨痕得到明显改善,而且边界磨损明显减轻,如图 5b 所示。在 700 倍率条件下,可以更加明显地观察到添加离子液体后的磨损表面优于纯基础油的表面,其表面凹坑明显减少,如图 5e、f 锂基脂的结果与 PAO 油的结果相似。

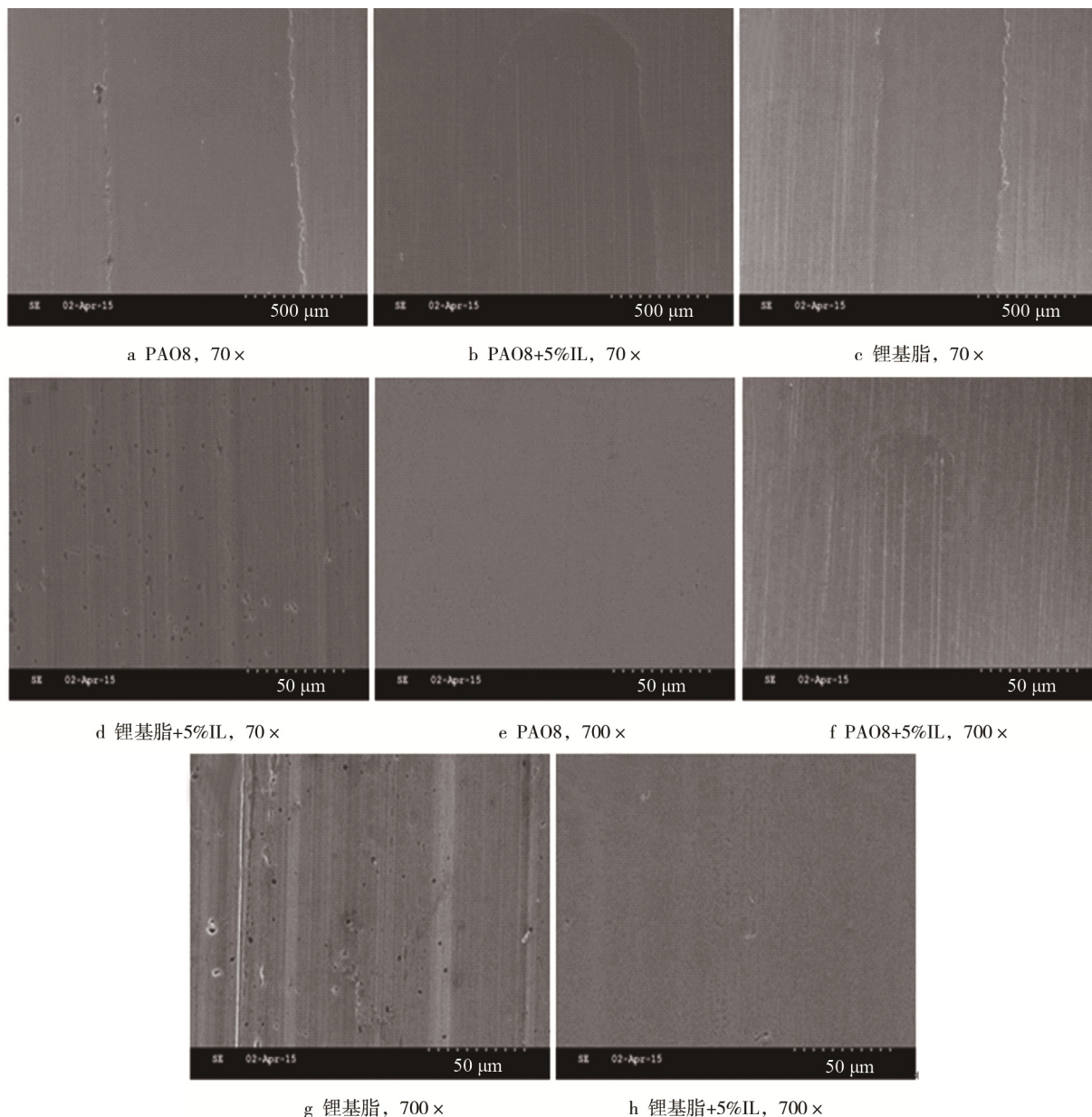


图 5 PAO8、锂基脂和添加 IL 后润滑时钢块磨斑表面的 SEM 图

Fig.5 SEM images of worn surfaces lubricated by PAO, Li-based grease and lubricant containing ILs additives

3 结语

1) 对基础油而言, 富油状态时, 添加离子液体添加剂对膜厚的影响很小; 乏油状态时, 会使乏油状态有所减轻, 这可能与离子液体在摩擦副表面形成摩擦吸附层有关。

2) 添加离子液体可降低摩擦磨损, 这可能与在摩擦磨损过程中发生了复杂的摩擦化学反应, 离子液体添加剂在摩擦副表面生成了具有减摩抗磨能力的边界润滑薄膜有关。

3) 离子液体的浓度可以在一定程度上影响润滑剂的润滑薄膜厚度和摩擦力。在合适的浓度下, 油膜厚度随离子液体浓度的增加而增大, 摩擦力会相应地降低。

参考文献:

- [1] 温诗铸, 黄平. 摩擦学原理[M]. 北京: 清华大学出版社, 2008.
WEN Shi-zhu, HUANG Ping. Principle of Tribology [M]. Beijing: Tsinghua University Press, 2008.
- [2] 黄平, 孟永钢, 徐华. 摩擦学教程[M]. 北京: 高等教育出版社, 2008.
HUANG Ping, MENG Yong-gang, XU Hua. Tribology Tutorial[M]. Beijing: Higher Education Press, 2008.
- [3] EARLE M J, SEDDON K R. Ionic Liquids: Green Solvents for the Future[J]. Pure Appl Chem, 2000, 72: 1391-1399.
- [4] YE C F, LIU W M, CHEN Y X, et al. Room-temper-

- ature Ionic Liquids: A Novel Versatile Lubricant[J]. Chem Commun, 2001, 21: 2244-2249.
- [5] ZHOU F, LIANG Y M, LIU W M. Ionic Liquid Lubricants: Designed Chemistry for Engineering Applications[J]. Chem Soc Rev, 2009, 38: 2590-2599.
- [6] PHILLIPS B S, ZABINSKI J S. Ionic Liquid Lubrication Effects on Ceramics in a Water Environment[J]. Tribol Lett, 2004, 17: 533-541.
- [7] QU J, BANSAL D G, YU B, et al. Antiwear Performance and Mechanism of an Oil-miscible Ionic Liquid as a Lubricant Additive[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2012, 4(2): 997-1002.
- [8] JIMENEZ A E, BERMUDEZ M D, IGLESIAS P, et al. 1-N-alkyl-3-methylimidazolium Ionic Liquids as Neat Lubricants and Lubricant Additives in Steel-Aluminum Contacts[J]. Wear, 2006, 260: 766-782.
- [9] 解国新, 雒建斌, 郭丹, 等. 普通离子液体润滑剂的润滑成膜性能研究[J]. 机械工程学报, 2011, 47(11): 82-86.
- XIE Guo-xin, LUO Jian-bin, GUO Dan, et al. Film Forming Characteristics of Common Ionic Liquid Lubricants[J]. Chinese Journal of Mechanical Engineering, 2011, 47(11): 82-86.
- [10] FAN M J, LIANG Y M, ZHOU F, et al. Dramatically Improved Friction Reduction and Wear Resistance by In-situ Formed Ionic Liquids[J]. RSC Advances, 2012, 56: 6824-6830.
- [11] OLIVIER H. Recent Developments in the Use of Non-aqueous Ionic Liquids for Two-phase Catalysis[J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 1999, 146(1): 285-289.
- [12] GUO F, WONG P L. Variations of an EHL Film under Boundary Slippage[C]// IUTAM Symposium on Elastohydrodynamics and Micro-elastohydrodynamics. Springer Netherlands: Solid Mechanics and Its Application, 2006: 285-296.
- [13] 王学锋, 郭峰, 杨沛然. 纳/微米弹流油膜厚度测量系统[J]. 摩擦学学报, 2006(2): 150-154.
- WANG Xue-feng, GUO Feng, YANG Pei-ran. A Film Measuring System for Elastohydrodynamic Lubrication from Nano to Micro Thickness[J]. Journal of Tribology, 2006(2): 150-154.
- [14] GUO F, Fu Z, WONG P L. Experimental Study on Lubrication Regime Variation in Point Contacts[J]. Tribol Int, 2008, 41: 451-460.
- [15] 蔡美荣. 抗氧化防腐蚀离子液体的合成及其摩擦学性能研究[D]. 北京: 中国科学院大学, 2012.
- CAI Mei-rong. The Synthesis and Tribological Performance of Antioxidation and Anticorrosion Ionic Liquids[D]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences, 2012.