

DOI: 10.16078/j.tribology.2019008

新型苯并三氮唑功能化离子液体的 缓蚀与摩擦学行为研究

李 毅^{1,2}, 张松伟^{1,3*}, 丁 奇^{1,3}, 胡丽天^{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, 甘肃 兰州 730000;

2. 材料与光电研究中心, 中国科学院大学, 北京 100049;

3. 青岛市资源化学与新材料研究中心, 山东 青岛 266071)

摘 要: 合成了3种新型苯并三氮唑(BTA)阳离子功能化的离子液体, 首先将3种离子液体作为0.5 M H₂SO₄溶液的缓蚀剂, 利用电化学测试方法考察了对铜锡合金的缓蚀性能, 电化学阻抗谱图和动电位极化曲线测试结果表明: 3种离子液体均能够有效地抑制0.5 M H₂SO₄溶液对铜锡合金的腐蚀, 起到较好的缓蚀效果. 考察了3种离子液体作为聚乙二醇(PEG)基础油添加剂时的摩擦学性能, 结果表明: 3种离子液体能够显著降低基础油的摩擦系数和磨损量, 表现出较好的减摩抗磨性能. 利用SEM-EDS和XPS对磨斑进行了分析表征, 发现摩擦化学产物和离子液体吸附膜构成的边界润滑膜是产生减摩抗磨效果的主要原因. 这种新型BTA阳离子功能化离子液体是一种兼具抗腐蚀性和优异摩擦学性能的多功能材料, 在工业上具有非常广阔的应用前景.

关键词: 苯并三氮唑; 离子液体; 多功能添加剂; 缓蚀性能; 减摩抗磨性能

中图分类号: TH 117

文献标志码: A

文章编号: 1004-0595(2019)03-0279-08

The Corrosion Inhibiting and Tribological Properties of Novel Benzotriazole Based Ionic Liquids

LI Yi^{1,2}, ZHANG Songwei^{1,3*}, DING Qi^{1,3}, HU Litian^{1*}

(1. State Key Laboratory of Solid Lubrication, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Gansu Lanzhou 730000, China

2. Center of Materials Science and Optoelectronics Engineering, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

3. Qingdao Center of Resource Chemistry & New Materials, Shandong Qingdao 266071, China)

Abstract: In present work, we synthesized three novel benzotriazole based ionic liquids firstly. The corrosion inhibiting properties were researched by electrochemical measurements using benzotriazole as corrosion inhibitors in 0.5 M H₂SO₄ aqueous solution. The results concluded from electrochemical impedance spectroscopy and potentiodynamic polarization curves indicated that three ionic liquids effectively inhibited the corrosion of bronze. Then three ionic liquids were utilized as additives in PEG base oil to probe the friction reducing and antiwear properties. Results indicate that three ionic liquids reduced the friction coefficient and wear volume of PEG base oil significantly, which further demonstrate excellent tribological performances of three ionic liquids. The worn surfaces were analyzed by scanning electron

Received 10 January 2019, revised 5 March 2019, accepted 28 May 2019, available online 28 May 2019.

*Corresponding author. E-mail: zhangsw@licp.cas.cn; lthu@licp.cas.cn, Tel: +86-931-4968833.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (51575506 and 51705508) and Beijing Key Laboratory of Long-life Technology of Precise Rotation and Transmission Mechanisms (BZ0388201802).

国家自然科学基金项目(51575506和51705508)和“精密转动和传动机构长寿命技术北京市重点实验室开放基金课题”(BZ0388201802)资助.

microscope and X-ray photoelectron spectrometer to probe the lubrication mechanisms. It was found that boundary lubricating film consisted of ionic liquids adsorption layer and tribochemical products was responsible for the excellent tribological properties. In summary, novel benzotriazole based ionic liquids were versatile materials with two outstanding abilities, i.e. corrosion inhibiting and lubricating properties, which were of considerable significance for application of ILs in industry.

Key words: benzotriazole; ionic liquids; multifunctional additive; corrosion inhibition; friction-reduction and anti-wear properties

离子液体作为一种在室温下或室温附近呈现液态的、完全由阴阳离子构成的熔盐体系,一般具有极低挥发、宽液程、高热稳定性、结构可设计性和导电性等一系列高性能液体润滑材料所必需的特殊性能,很有潜力作为新型高性能液体润滑材料在航空、航天及电子信息等高技术领域得到广泛的应用^[1-2]. 2001年,刘维民院士在国际上首次发现离子液体是一类性能优异的多用途润滑材料,并引起了相当多国内外科研人员的广泛重视^[3-7].

随着研究的深入,研究人员发现常规离子液体虽然润滑性能优异,但也表现出一定的腐蚀性能,特别是在水存在的条件下,一些常规离子液体会对金属摩擦部件产生较为严重的腐蚀问题,强腐蚀性离子液体不仅会损坏金属运动机构及其相关部件,同时还会加剧金属摩擦部件的腐蚀磨损,严重影响机构运转的稳定可靠性以及长效性,从而极大地限制了离子液体作为润滑材料的工业应用^[8-9].

苯并三氮唑(BTA)是一种非常有效的铜及铜类合金缓蚀剂,能够明显地降低酸、海水以及离子液体对金属的腐蚀. 研究表明BTA在铜类合金表面能够形成配合物,进而形成致密的网络状聚合物膜结构,降低腐蚀性体系对金属的侵蚀^[10-11]. BTA作为润滑油添加剂时还能够起到减摩抗磨的效果^[11-12]. 因此为了降低离子液体的腐蚀性,提高离子液体的减摩抗磨性能,利用缓蚀剂分子对离子液体进行功能化是一种非常可行的方法.

在本工作中,利用支链化的BTA作为阳离子,苯甲酸根作为阴离子,合成了3种BTA阳离子功能化离子液体. 首先通过电化学测试方法,考察了3种离子液

体作为硫酸体系的缓蚀剂时对铜锡合金的腐蚀抑制性能. 然后将3种离子液体分别作为润滑油的添加剂,考察了在钢/铜锡合金摩擦副上的减摩抗磨性能. 结果表明3种离子液体具有较好的缓蚀效果,并且作为润滑油添加剂时能够明显降低摩擦系数和磨损量,表现出优异的减摩抗磨性能. 该工作能够对新型抗腐蚀性离子液体的设计制备起到良好的指导作用,能够促进离子液体润滑材料的工业应用.

1 试验部分

1.1 BTA阳离子功能化离子液体的合成

利用图1中的路线合成了BTA功能化的离子液体,具体的合成方法如下^[13]:将BTA(20 g, 0.168 mol)与100 ml 30% NaOH水溶液混合,然后加入正溴丁烷(25.5 g, 0.186 mol)和相转移催化剂四丁基溴化铵(1 g),在50 °C下磁力搅拌反应10 h,反应结束后,体系分为两层,用分液漏斗将水相和有机相分开,用蒸馏水洗涤有机相,然后将有机相旋蒸除去残留水分(70 °C),将正溴丁烷(23.3 g, 0.17 mol)加入到上述有机相中,在70 °C下回流反应60 h以上,反应结束后,冷却到室温,加入过量的乙酸乙酯,溶解未反应的原料,在砂芯漏斗(5[#])上过滤,并且用乙酸乙酯洗涤,残留白色固体放入真空干燥箱中干燥24 h,得到离子液体[C₄C₄BTA][Br].

取[C₄C₄BTA][Br](9.5 g, 0.03 mol)溶于蒸馏水中,再加入苯甲酸钠(5.76 g, 0.04 mol),在60 °C下反应24 h,反应结束后,冷却至室温,加入氯仿萃取,萃取多次后,收集氯仿相加入无水Na₂SO₄除水3 h以上,过滤之后将滤液旋蒸,产物放入真空干燥箱中干燥12 h,得到产物离子液体[C₄C₄BTA][Bz]([BBTA][Bz]).

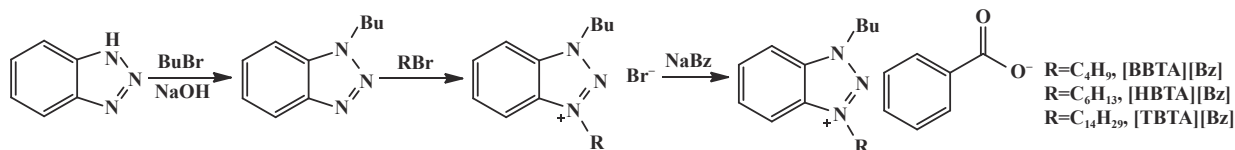


Fig. 1 Synthetic route of BTA based ionic liquids

图 1 BTA类离子液体的合成路线

利用同样的方法合成了[C₄C₆BTA][Bz]([HBTA][Bz])和[C₄C₁₄BTA][Bz]([TBTA][Bz]), 利用核磁共振仪(INOVA-400MHz)对3种离子液体进行了表征, 确认了离子液体的结构.

[BBTA][Bz]: ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 8.50 (m, 2H), 7.90 (m, 2H), 7.25 (m, 5H), 5.18 (t, 4H), 2.15 (m, 4H), 1.45 (m, 4H), 0.99 (t, 6H).

[HBTA][Bz]: ¹H NMR (400 MHz, CD₃OD) δ 8.30 (m, 2H), 7.99 (m, 2H), 7.90 (m, 1H), 7.33 (m, 4H), 5.01 (td, 4H), 2.14 (m, 4H), 1.18-1.56 (m, 8H), 1.00 (t, 3H), 0.90 (t, 3H).

[TBTA][Bz]: ¹H NMR (400 MHz, CD₃OD) δ 8.29 (m, 2H), 7.99 (m, 2H), 7.91 (m, 1H), 7.33 (m, 4H), 5.00 (td 4H), 2.14 (m, 4H), 1.21-1.50 (m, 24H), 1.02 (t, 3H), 0.89 (t, 3H).

1.2 电化学试验

电化学阻抗和极化曲线的测试均采用传统的三电极体系, 选取打磨好的铜锡合金样块作为工作电极, 铂电极作为辅助电极, 汞-硫酸亚汞电极作为参比电极, 本文中涉及的电势数据均是相对于汞-硫酸亚汞电极. 空白腐蚀性溶液为0.5 M H₂SO₄水溶液, 向其中加入1.0 mM离子液体, 在电化学工作站Gamry Reference 3000上进行电化学阻抗谱和动电位极化曲线测试. 通过测试开路电位1 h, 让电极表面达到稳定的状态. 电化学阻抗谱测试是在溶液的开路电位下进行, 施加的正弦波幅值是5.0 mV, 扫描频率范围是10⁵~10⁻¹ Hz. 动电位极化曲线扫描电位的范围为相对于工作电极开路电位的-350 mV到350 mV, 扫描速率为0.5 mV/s, 工作电极的暴露面积是1.0 cm². 试验温度为20±1 °C. 在电化学分析软件Gamry Echem Analyst上, 分析电化学数据, 得到相关的电化学参数.

1.3 摩擦学试验

在Optimol公司SRV-IV微动摩擦磨损试验机上考

察了几种离子液体的减摩抗磨性能. 选用聚乙二醇200(PEG200)作为基础油, 离子液体的质量分数为3.0%. 测试条件如下, 载荷100 N, 温度100 °C, 频率25 Hz, 振幅1 mm, 试验时间30 min, 试验上试球为AISI 52100钢球(Φ10 mm), 下试样为铜锡合金样块(Φ24 mm×8 mm). 摩擦试验结束后, 利用MicroXAM公司非接触式三维表面轮廓仪检测磨损情况, 计算磨损量.

采用JSM-5600LV型扫描电子显微镜(SEM)观察铜锡合金样块磨斑表面的微观形貌. 利用在SEM上装配的Kevex型X射线能谱仪(EDS)分析磨斑内部的元素含量. 用PHI-5702型多功能X射线光电子能谱仪(XPS)分析磨斑表面特征元素的化学状态, 选用Al-Kα激发源, 束斑大小0.8 mm×0.8 mm, 通过能量为29.35 eV, 结合能测量精度为±0.3 eV, 以污染碳中的C1s结合能284.80 eV作为内标.

2 结果与讨论

2.1 电化学阻抗谱图

为了考察3种BTA阳离子功能化离子液体的抗腐蚀性能, 选用了0.5 M H₂SO₄水溶液作为腐蚀性体系, 离子液体作为缓蚀剂, 通过电化学测试方法研究了对铜锡合金的缓蚀行为.

图2是铜锡合金在硫酸体系中的电化学阻抗谱图, 在Nyquist图中[图2(a)]中可以发现, 加入了1.0 mM离子液体后, 谱图为收缩的半圆弧, 说明铜锡合金的腐蚀主要是受电极/溶液界面的电荷转移过程所控制, 铜锡合金表面的粗糙度或不均一性可能是出现不规则容抗弧的原因^[14-15]. 容抗弧的半径明显增大, 说明BTA离子液体抑制了铜锡合金的腐蚀. 在Bode相位图[图2(b)]中, 加入了3种离子液体后的最大相位角都接近于90°, 也说明离子液体在表面形成了较为完整的保护膜^[16]. 在Bode模量图[图2(c)]中, 加入了3种离子液

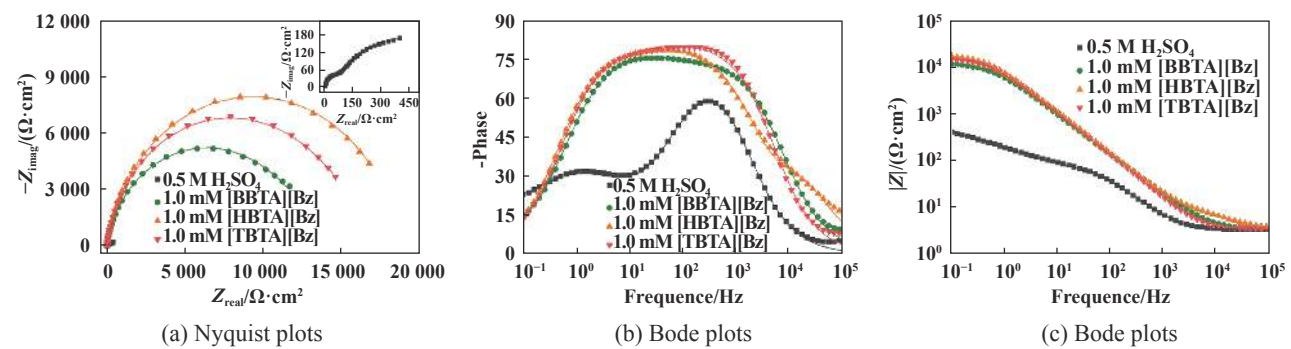


Fig. 2 Electrochemical impedance spectroscopy for bronze in 0.5 M H₂SO₄ with and without 1.0 mM BTA based ionic liquids

图2 铜锡合金在硫酸体系中的电化学阻抗谱图

体后的阻抗模量值也是明显增加,增大了将近两个数量级,说明3种BTA阳离子功能化离子液体均能够在表面形成较为完整并且稳定的吸附膜,对铜锡合金起到了保护作用.

利用图3中的等效电路,在阻抗分析软件Gamry Echem Analyst上对电化学阻抗谱图进行拟合,拟合得到的电化学参数列于表1中. 为了获得更好的拟合效果,在等效电路中用常相位角元件CPE代替双电层电容,CPE的阻抗可以通过式(1)来求出.

$$Z_{\text{CPE}} = \frac{1}{Y_0(j\omega)^n}$$

(1)

其中: Y_0 是CPE常数, j 是虚数单位, ω 是角频率, n 是相

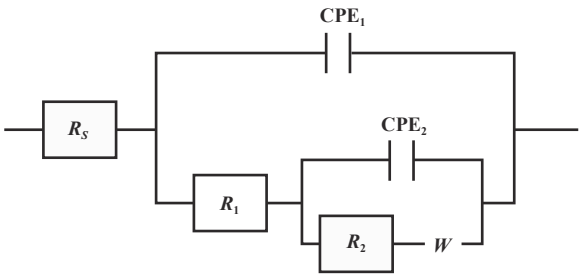


Fig. 3 Equivalent circuits models for tested solutions
图3 测试溶液的等效电路模型

位移,当 $n=1$ 时,CPE相当于一个电容;当 $n=0$ 时,CPE可认为是一个电阻;当 $n=-1$ 时,CPE表现为电感行为; $n=0.5$ 时,CPE可代表韦伯阻抗.

表 1 电化学阻抗谱图拟合得到的电化学参数
Table 1 Fitted EIS parameters for mild steel in tested solutions

Solution	$R_s/(\Omega\cdot\text{cm}^2)$	$Y_{01}/(10^{-5}\text{S}\cdot\text{s}^n\cdot\text{cm}^{-2})$	n_1	$R_1/(\Omega\cdot\text{cm}^2)$	$R_2/(\Omega\cdot\text{cm}^2)$	$Y_{02}/(10^{-5}\text{S}\cdot\text{s}^n\cdot\text{cm}^{-2})$	n_2	$W/(10^{-3}\text{S}\cdot\text{s}^{1/2}\cdot\text{cm}^{-2})$	$R_{\text{ct}}/(\Omega\cdot\text{cm}^2)$	$\eta_{\text{EIS}}/\%$
0.5 M H ₂ SO ₄	3.59	6.95	0.9	76.39	494.8	178	0.62	14.4	571.2	—
[BBTA][Bz]	3.60	2.38	0.88	845.6	11 370	0.226	0.95	1.33	12 215.6	95.32
[HBTA][Bz]	3.68	0.95	0.88	9.66	18 700	1.19	0.91	50.2	18 709.7	96.95
[TBTA][Bz]	3.73	1.7	0.94	1 949	13 620	0.651	0.83	2.23	15 111.0	96.22

在等效电路中 R_s 代表溶液电阻,CPE₁与高频的弛豫过程有关,代表双电层电容(n 接近于1), R_1 代表溶液和金属界面腐蚀过程的电荷转移电阻,CPE₂代表因分子吸附而形成的膜电容,与分子在电极表面的吸附和脱附过程有关, R_2 表示形成的膜电阻. W 表示扩散电阻,代表因腐蚀产生的金属离子扩散过程.通过分析拟合得到的电化学参数,可以求出电荷转移电阻 R_{ct} ($R_{\text{ct}}=R_1+R_2$),通过式(2)计算在硫酸溶液中加入离子液体后的缓蚀效率^[17-18].

$$\eta_{\text{EIS}} = \left(1 - \frac{R_{\text{ct},0}}{R_{\text{ct}}}\right) \times 100\%$$

(2)

其中: $R_{\text{ct},0}$ 代表空白溶液的电荷转移电阻, R_{ct} 代表分别加入1.0 mM离子液体后体系的电荷转移电阻.

在电化学阻抗谱的拟合数据中,可以发现3种离子液体的电荷转移电阻均大于空白溶液,并且得到的缓蚀效率均在95%以上,说明体系的腐蚀性有了明显降低,3种离子液体在硫酸体系中对铜锡合金均具有很好的缓蚀效果.

2.2 动电位极化曲线

通过测试动电位极化曲线,可以获得阴阳极反应的动力学信息.铜锡合金在几种离子液体溶液中的动电位极化曲线如图4中所示,利用电化学分析软件Gamry Echem. Analyst软件对极化曲线进行分析可以

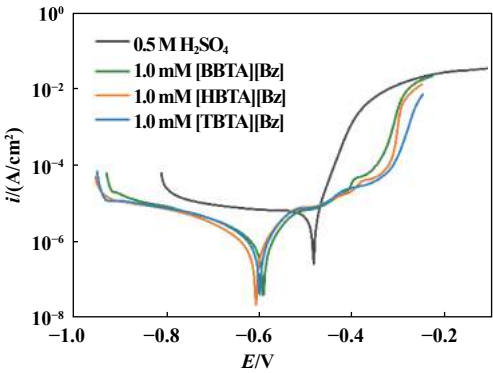


Fig. 4 Potentiodynamic polarization curves for mild steel in tested solutions
图4 测试溶液的动电位极化曲线

得到体系的腐蚀电位(E_{corr})、腐蚀电流密度(i_{corr})、阴极Tafel斜率(β_c)和阳极Tafel斜率(β_a),分析得到的电化学数据列于表2中,然后通过式(3)利用腐蚀电流密度可以得到相应的缓蚀效率(η_{Tafel})^[18].

$$\eta_{\text{Tafel}} = \left(1 - \frac{i_{\text{corr}}}{i_{\text{corr},0}}\right) \times 100\%$$

(3)

其中: i_{corr} 是不同离子液体溶液的腐蚀电流密度, $i_{\text{corr},0}$ 是空白溶液的腐蚀电流密度.

在动电位极化曲线图4和拟合得到的电化学参数表2中,可以发现向0.5 M H₂SO₄溶液中加入3种BTA

表 2 动电位极化曲线拟合得到的电化学参数

Table 2 Fitted potentiodynamic polarization curve parameters for mild steel in tested solutions

Solution	$\beta_a/(\text{mV/dec})$	$-\beta_c/(\text{mV/dec})$	$i_{\text{corr}}/(\mu\text{A}/\text{cm}^2)$	$E_{\text{corr}}/\text{mV}$	$\eta_{\text{Tafel}}/\%$
0.5 M H ₂ SO ₄	34.6	105.8	5.42	-481	—
BBTA	114.0	285.0	1.56	-588	71.22
HBTA	102	229.9	1.13	-605	79.15
TBTA	88.8	206.4	1.23	-597	77.31

阳离子功能化离子液体之后, 腐蚀电位均向阴极方向移动, 并且位移大于85 mV, 说明3种离子液体在硫酸溶液中是一类阴极型缓蚀剂, 主要是通过抑制阴极析氢反应来降低体系的腐蚀性^[19]. 3种离子液体的动电位极化曲线相互平行, 阴阳极Tafel斜率数值相近, 说明3种离子液体在硫酸溶液中对铜锡合金具有相同的缓蚀机理. 在表2中, 含有3种离子液体溶液的腐蚀电流密度明显低于空白溶液, 同时计算得到缓蚀效率也较高, 表现出了很好的腐蚀抑制性.

2.3 减摩抗磨性能

BTA阳离子功能化的离子液体具有较好的抗腐蚀性, 有潜力成为性能优异的润滑油添加剂. 我们选用PEG200作为基础油, 将3种BTA阳离子功能化的离子液体作为添加剂, 在钢/铜锡合金摩擦副上考察了它们的减摩抗磨性能.

图5中是测试油样的摩擦系数曲线和磨损量对比情况, 在图5(a)中可以看出PEG基础油的摩擦系数曲线波动比较大, 并且摩擦系数比较高, 摩擦测试后期的摩擦系数在0.6左右. 加入BTA类离子液体之后, 3种曲线均具有一个磨合阶段, 大约300 s之后曲线都变得比较平稳. 3种油样的摩擦系数明显低于PEG基础油, 表现出了较好的减摩效果. 3种离子液体之间, 侧链最长的[TBTA][Bz]具有最低的摩擦系数, 这可能是由于

离子液体在表面形成了吸附膜, 使得在摩擦过程中具有更低的剪切应力, 降低了摩擦系数. 在磨损量对比图[图5(b)]中, 由于PEG基础油具有较大的摩擦系数, 润滑效果较差, 因而具有非常大的磨损量. 当向PEG基础油中分别加入3种BTA阳离子功能化离子液体之后, 油样的磨损量明显减小, 降低了约95%, 说明3种BTA阳离子功能化离子液体在PEG基础油中具有优异的抗磨性. 3种不同链长的功能化离子液体之间的磨损量差别较小.

2.4 磨损表面分析

通过扫描电镜和三维轮廓仪对磨损形貌进行表征, 结果如图6中所示, PEG基础油的磨斑最大, 磨损表面比较粗糙, 有大面积的剥落现象, 说明在摩擦过程中发生了严重的黏着磨损. 向PEG基础油中分别加入了3种BTA阳离子功能化类离子液体之后, 磨斑明显较小, 磨损表面明显变得更为光滑, 有一些较浅的磨痕, 表面黏着现象明显减弱, 说明3种BTA离子液体在PEG基础油中均具有较好的抗磨作用.

通过EDS对磨斑内部的元素含量进行了分析, 结果列于表3中, 可以看出, PEG基础油磨损表面没有N元素, 而含有3种离子液体的油样磨损表面能够检测到少量的N元素, 可能是由于在摩擦过程中, 离子液体在表面发生了吸附作用或者发生了摩擦化学反应生

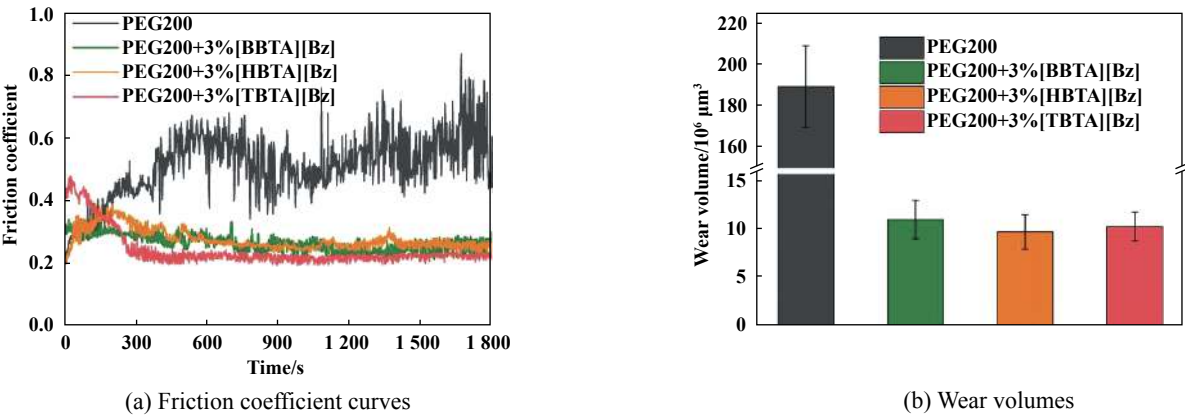


Fig. 5 Evolution of friction coefficient with time and wear volumes for different oil samples

图 5 几种油样的摩擦系数曲线和磨损量图

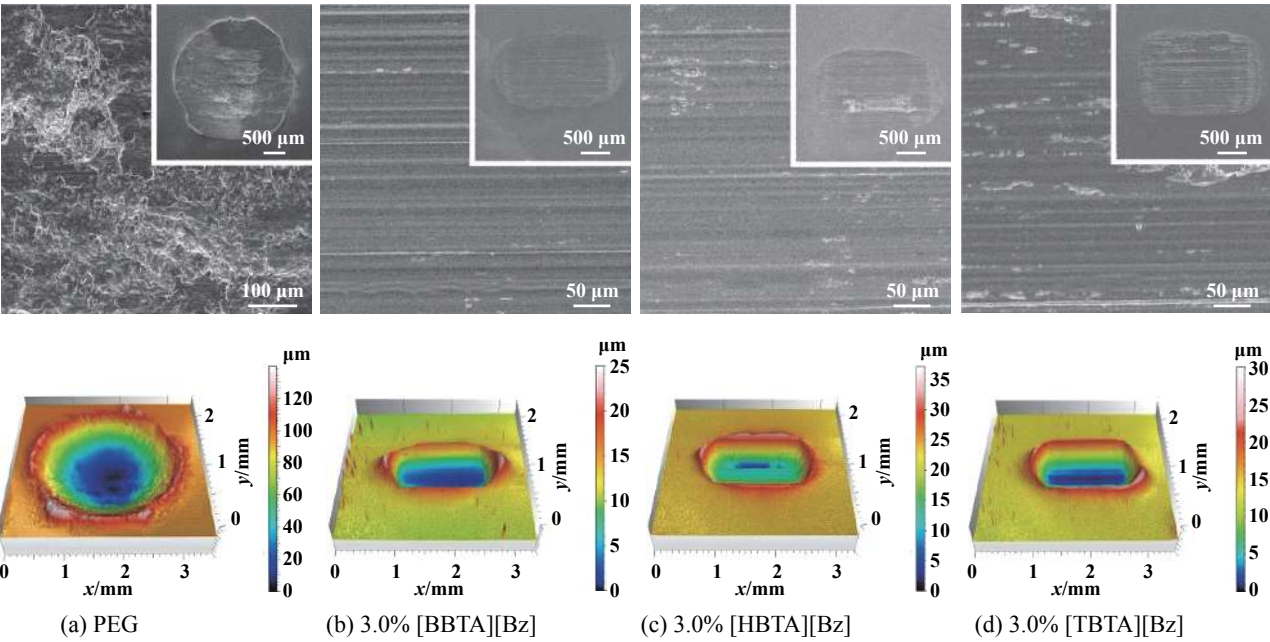


图 6 SEM 微graphs 和 3D morphologies of worn surfaces lubricated by different oil samples
图 6 几种油样润滑下的磨斑SEM图和3D图

表 3 几种油样磨斑内部的元素含量

Table 3 Elements contents in the worn surfaces lubricated by different oil samples

Elements	C	N	O	Cu	Zn	Sn	Pb
PEG	7.05	0	4.67	75.27	3.69	3.8	5.52
3.0% [BBTA][Bz]	5.38	0.5	0.73	92.18	0.36	0.42	0.43
3.0% [HBTA][Bz]	6.17	0.55	1.15	88.96	1.31	1.63	0.23
3.0% [TBTA][Bz]	5.56	0.2	0.74	92.78	0.33	0.24	0.15

成了含氮化合物所致. PEG基础油磨损表面的O元素和合金元素Zn、Sn、Pb含量明显较高,这是由于PEG基础油的润滑性能较差,使得表面元素氧化现象严重,而对于含有离子液体的油样,磨损表面上形成了离子液体吸附膜或含氮的摩擦化学产物,这些产物覆盖在表面使得几种元素的含量相对较低. 润滑膜的形成可能就是3种离子液体具有优异减摩抗磨性能的重要原因.

为了进一步研究3种离子液体作为添加剂的润滑作用机理,对添加了离子液体的油样润滑后的磨斑表面进行了XPS元素分析,结果如图7中所示. 结合Cu2p和C1s的谱图,对O1s的谱图进行了分峰拟合,可以看出O1s的峰可以分成531.7和530.6 eV两个峰,对应的产物分别是含C-O键的有机化合物和Cu₂O,这可能是由于离子液体在表面发生了摩擦化学反应产生的摩擦化学产物^[4,20]. 在N1s谱图中,400 eV左右的峰对应物质是有机含氮化合物,可能是在金属表面吸附的离子液体^[20].

综上所述,3种BTA阳离子功能化的离子液体在硫酸体系中作为缓蚀剂时,与铜锡合金具有较强的吸附作用,能够在铜锡合金表面形成吸附膜,对铜锡合金具有保护作用,进而表现出了较优的缓蚀效果. 作为润滑油添加剂时,在钢/铜锡合金摩擦副上,能够有效地降低基础油的摩擦系数和磨损量. 表面分析表明,摩擦化学产物和离子液体吸附膜构成了边界润滑膜,起到了减摩抗磨的效果. 因此这种与铜类合金具有强吸附作用的离子液体能够兼具优异的缓蚀效果和润滑效果,将来可以作为高性能的润滑油添加剂投入使用.

3 结论

a. 合成了3种新型BTA阳离子功能化的离子液体,通过表征确认了离子液体的结构.

b. 将3种离子液体作为缓蚀剂加入到0.5 M H₂SO₄中,通过电化学方法考察了对铜锡合金的缓蚀行为. 结果表明,3种离子液体能够在铜锡合金表面形

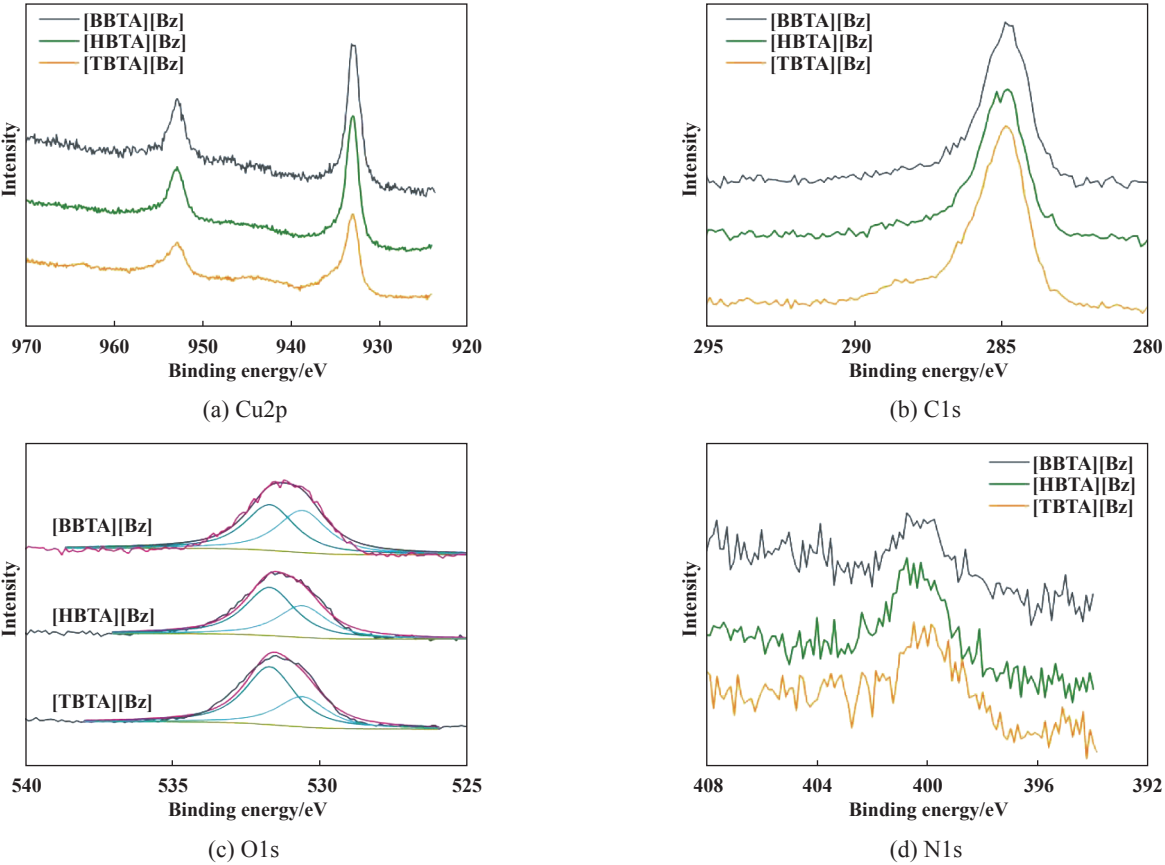


Fig. 7 XPS spectra of Cu 2p,C 1s, O 1s and N 1s on the worn surfaces lubricated by different oil samples
图 7 不同油样磨斑中元素Cu2p,C1s, O1s和N1s的XPS谱图

成吸附膜,阻止硫酸对合金的侵蚀,在1.0 mM浓度下具有很高的缓蚀效率,表现出优异的缓蚀性能。

c. 3种离子液体均能有效地降低摩擦系数和磨损量,表现出优异的减摩抗磨性能。

d. 对磨斑进行分析表征发现,离子液体能够在表面形成吸附膜,在摩擦过程中与基底发生摩擦化学反应,生成含C-O键的有机化合物和Cu₂O等摩擦化学产物,摩擦化学产物和离子液体吸附膜共同构成了边界润滑膜,在摩擦过程中起到了减摩抗磨的效果。

参考文献

[1] Han Yunyan, Qiao Dan, Guo Yuexia, et al. Tribological performance and mechanism of phosphonate ionic liquids as additives in two hydrocarbon oils[J]. Tribology, 2017, 37(1): 27–34 (in Chinese) [韩云燕, 乔旦, 郭月霞, 等. 膦酸酯离子液体作为两种碳氢润滑油添加剂的摩擦学行为及机理研究[J]. 摩擦学学报, 2017, 37(1): 27–34]. doi: 10.16078/j.tribology.2017.01.004.

[2] Li Y, Zhang S, Ding Q, et al. Understanding the synergistic lubrication effect of 2-mercaptobenzothiazolate based ionic liquids and Mo nanoparticles as hybrid additives[J]. Tribology International, 2018, 125: 39–45. doi: 10.1016/j.triboint.2018.04.019.

[3] Ye C F, Liu W M, Chen Y X, et al. Room-temperature ionic liquids: a novel versatile lubricant[J]. Chemical Communications, 2001, 21(21): 2244–2245.

[4] Li Y, Zhang S, Ding Q, et al. The corrosion and lubrication properties of 2-Mercaptobenzothiazole functionalized ionic liquids for bronze[J]. Tribology International, 2017, 114: 121–131. doi: 10.1016/j.triboint.2017.04.022.

[5] Zhou F, Liang Y, Liu W. Ionic liquid lubricants: designed chemistry for engineering applications[J]. Chemical Society Reviews, 2009, 38(9): 2590–2599. doi: 10.1039/b817899m.

[6] Zhang S, Hu L, Qiao D, et al. Vacuum tribological performance of phosphonium-based ionic liquids as lubricants and lubricant additives of multialkylated cyclopentanes[J]. Tribology International, 2013, 66: 289–295. doi: 10.1016/j.triboint.2013.06.012.

[7] Guo Yuexia, Qiao Dan, Han Yunyan, et al. Tribological properties of amino acid ionic liquids as lubricants for different contacts[J]. Tribology, 2017, 37(2): 167–175 (in Chinese) [郭月霞, 乔旦, 韩云燕, 等. 氨基酸离子液体作为不同摩擦副润滑剂的性能研究[J]. 摩擦学学报, 2017, 37(2): 167–175].

[8] Palacio M, Bhushan B. A review of ionic liquids for green molecular lubrication in nanotechnology[J]. Tribology Letters, 2010, 40(2): 247–268. doi: 10.1007/s11249-010-9671-8.

- [9] 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. doi: [10.1016/j.wear.2012.04.015](https://doi.org/10.1016/j.wear.2012.04.015).
- [10] Finsgar M, Milosev I. Inhibition of copper corrosion by 1, 2, 3-benzotriazole: A review[J]. *Corrosion Science*, 2010, 52(9): 2737–2749. doi: [10.1016/j.corsci.2010.05.002](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2010.05.002).
- [11] Li Yi, Zhang Songwei, Ding Qi, et al. The structure-function relationship between the molecular structures of two heterocyclic organic compounds and their corrosion inhibiting, friction-reduction and anti-wear performances in ionic liquids[J]. *Tribology*, 2016, 36(6): 726–735 (in Chinese) [李毅, 张松伟, 丁奇, 等. 两种杂环有机物的分子结构与其在离子液体中缓蚀、减摩抗磨性能的构效关系研究[J]. *摩擦学学报*, 2016, 36(6): 726–735]. doi: [10.16078/j.tribology.2016.06.009](https://doi.org/10.16078/j.tribology.2016.06.009).
- [12] Yu Bo, Cui Yifei, Wu Gensheng, et al. Tribological performances of dicationic ionic liquids at elevated temperature[J]. *Tribology*, 2018, 38(5): 595–600 (in Chinese) [于波, 崔逸飞, 伍根生, 等. 双咪唑阳离子结构离子液体的高温摩擦学性能研究[J]. *摩擦学学报*, 2018, 38(5): 595–600]. doi: [10.16078/j.tribology.2018.05.013](https://doi.org/10.16078/j.tribology.2018.05.013).
- [13] Zhang S, Hou Y, Huang W, et al. Preparation and characterization of novel ionic liquid based on benzotriazolium cation[J]. *Electrochimica Acta*, 2005, 50(20): 4097–4103. doi: [10.1016/j.electacta.2005.01.025](https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.01.025).
- [14] Li X, Deng S, Lin T, et al. 2-Mercaptopyrimidine as an effective inhibitor for the corrosion of cold rolled steel in HNO₃ solution[J]. *Corrosion Science*, 2017, 118: 202–216. doi: [10.1016/j.corsci.2017.02.011](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2017.02.011).
- [15] Zheng X, Zhang S, Li W, et al. Investigation of 1-butyl-3-methyl-1H-benzimidazolium iodide as inhibitor for mild steel in sulfuric acid solution[J]. *Corrosion Science*, 2014, 80: 383–392. doi: [10.1016/j.corsci.2013.11.053](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2013.11.053).
- [16] Wang Z B, Hu H X, Liu C B, et al. The effect of fluoride ions on the corrosion behavior of pure titanium in 0.05M sulfuric acid[J]. *Electrochimica Acta*, 2014, 135: 526–535. doi: [10.1016/j.electacta.2014.05.055](https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.05.055).
- [17] Zhang B, He C, Wang C, et al. Synergistic corrosion inhibition of environment-friendly inhibitors on the corrosion of carbon steel in soft water[J]. *Corrosion Science*, 2015, 94: 6–20. doi: [10.1016/j.corsci.2014.11.035](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2014.11.035).
- [18] Huang H, Wang Z, Gong Y, et al. Water soluble corrosion inhibitors for copper in 3. 5wt% sodium chloride solution[J]. *Corrosion Science*, 2017, 123: 339–350. doi: [10.1016/j.corsci.2017.05.009](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2017.05.009).
- [19] Wang X, Yang H, Wang F. An investigation of benzimidazole derivative as corrosion inhibitor for mild steel in different concentration HCl solutions[J]. *Corrosion Science*, 2011, 53: 113–121. doi: [10.1016/j.corsci.2010.09.029](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2010.09.029).
- [20] Naumkin A V, Kraut-Vass A, Gaarenstroom S W, et al. NIST X-ray photoelectron spectroscopy database[M]. NIST Standard Reference Database 20, Version 4. 1, 2012.