

# 摩擦学学报

TRIBOLOGY



## 钛合金润滑剂苯并三氮唑类离子液体的摩擦学性能研究

崔坤, 田冰玉, 姚盈盈, 刘梦瑶, 徐帆, 文平, 董瑞, 凡明锦

### Tribological Property of Benzotriazole Ionic Liquids Lubricants for Titanium Alloys

CUI Kun, TIAN Bingyu, YAO Yingying, LIU Mengyao, XU Fan, WEN Ping, DONG Rui, FAN Mingjin

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.16078/j.tribology.2024081>

#### 您可能感兴趣的其他文章

#### Articles you may be interested in

##### 多库酯类离子液体作为镁合金润滑剂的摩擦学性能及机理研究

Tribological Properties and Mechanism of Dioctyl Sulfosuccinate Ionic Liquids as Lubricants for Magnesium Alloys

摩擦学学报. 2022, 42(2): 254 <https://doi.org/10.16078/j.tribology.2020237>

##### 杂环离子液体作为钛合金润滑剂的摩擦学性能研究

Tribological Properties of Heterocyclic Ionic Liquids as Lubricants for Titanium Alloys

摩擦学学报. 2023, 43(8): 890 <https://doi.org/10.16078/j.tribology.2022146>

##### 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

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

摩擦学学报. 2019, 39(3): 279 <https://doi.org/10.16078/j.tribology.2019008>

##### N/P无卤素离子液体润滑剂的链长与摩擦学性能的关系

The Relationship Between the Chain Length and Tribological Properties of N/P Halogen-Free Ionic Liquid Lubricants

摩擦学学报. 2020, 40(5): 673 <https://doi.org/10.16078/j.tribology.2020009>

##### 表面织构与离子液体润滑组合体系的摩擦学性能研究

Tribological Properties of Combination of Surface Texture and Ionic Liquids

摩擦学学报. 2021, 41(6): 995 <https://doi.org/10.16078/j.tribology.2021109>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

崔坤, 田冰玉, 姚盈盈, 刘梦瑶, 徐帆, 文平, 董瑞, 凡明锦. 钛合金润滑剂苯并三氮唑类离子液体的摩擦学性能研究[J]. 摩擦学学报(中英文), 2025, 45(6): 1-14. CUI Kun, TIAN Bingyu, YAO Yingying, LIU Mengyao, XU Fan, WEN Ping, DONG Rui, FAN Mingjin. Tribological Property of Benzotriazole Ionic Liquids Lubricants for Titanium Alloys[J]. Tribology, 2025, 45(6): 1-14. DOI: 10.16078/j.tribology.2024081

## 钛合金润滑剂苯并三氮唑类离子液体的 摩擦学性能研究

崔坤<sup>1</sup>, 田冰玉<sup>1</sup>, 姚盈盈<sup>1</sup>, 刘梦瑶<sup>1</sup>, 徐帆<sup>1</sup>, 文平<sup>1</sup>, 董瑞<sup>1,2\*</sup>, 凡明锦<sup>1\*</sup>

(1. 宝鸡文理学院 化学化工学院 陕西省植物化学重点实验室, 陕西 宝鸡 721013;

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, 甘肃 兰州 730000)

**摘要:** 采用5-甲基-1H-苯并三氮唑作为阴离子, 以四丁基磷和四丁基铵盐为阳离子, 设计合成2种新型离子液体(5CP和5CN). 选取传统离子液体1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐(L-P104)作为对照样, 研究了3种离子液体(ILs)的物理化学性质及其在钢/钛摩擦副上的润滑性能. 耗散型石英晶体微天平测试结果表明: 所合成的离子液体润滑剂在钛合金上表现出卓越的吸附性能. 摩擦学试验结果表明: 所合成的离子液体在钢/钛摩擦副上表现出优异的减摩(摩擦系数减小60%)和抗磨性能(钛合金磨损体积降低69%). 其润滑性能的提升主要归因于离子液体在钛合金表面的高效吸附和界面润滑保护膜的形成. 此外, 苯并三氮唑阴离子结构中的刚性环结构能与钛合金表面络合成键, 同时四丁基铵/磷阳离子上的柔性烷基链通过范德华力有效地增强了摩擦膜的稳定性.

**关键词:** 钛合金; 离子液体; 润滑剂; 摩擦膜; 润滑机理

中图分类号: TH117.1

文献标志码: A

文章编号: 1004-0595(2025)06-0001-14

## Tribological Property of Benzotriazole Ionic Liquids Lubricants for Titanium Alloys

CUI Kun<sup>1</sup>, TIAN Bingyu<sup>1</sup>, YAO Yingying<sup>1</sup>, LIU Mengyao<sup>1</sup>, XU Fan<sup>1</sup>, WEN Ping<sup>1</sup>,  
DONG Rui<sup>1,2\*</sup>, FAN Mingjin<sup>1\*</sup>

(1. Shaanxi Key Laboratory of Phytochemistry, College of Chemistry and Chemical Engineering,  
Baoji University of Arts and Sciences, Shaanxi Baoji 721013, China

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

**Abstract:** The unique structural properties of titanium alloys make the design and development of lubricating materials

Received 14 April 2024, revised 16 July 2024, accepted 18 July 2024, available online 28 June 2025.

\*Corresponding author. E-mail: dongruibj@163.com, Tel: +86-15877609765; E-mail: fanmingjin@bjwlxy.edu.cn, Tel: +86-917-3565561.

This project was supported by the National Natural Science Foundation of China (52175156), the Science and Technology Project in Shaanxi (2023-JC-QN-0461), the Open Project of State Key Laboratory of Solid Lubrication (LSL-2111), Young Talent Fund of University Association for Science and Technology in Shaanxi (20220615), the Shaanxi Provincial Education Department Foundation (23JP006), and the Baoji University of Arts and Sciences Postgraduate Innovative Research Project (YJSCX23YB39).

国家自然科学基金项目(52175156)、固体润滑国家重点实验室开放课题项目(LSL-2111)、陕西省科协青年人才托举计划(20220615)、陕西省科技厅一般项目(2023-JC-QN-0461)、陕西省教育厅创新团队科研项目(23JP006)和宝鸡文理学院研究生创新研究项目(YJSCX23YB39)资助。

that applied on titanium alloy surfaces challenging. Ionic liquid (IL) lubricants with high reactivity and controllable performance provide a solution for improving the lubrication performance of titanium alloy interfaces. Herein, two novel ILs (5CP and 5CN) were prepared by using 5-methyl-1H benzotriazole as anion, which was equipped with tetrabutylphosphine and tetrabutylamine as cations, respectively. Then, the traditional IL L-P104 was used as a reference sample, and three ILs were used as lubricants to apply to the steel/titanium alloy interface. The results of physicochemical properties and tribological performance test showed that the synthesized IL lubricants exhibited superior friction-reducing and anti-wear properties on the titanium alloy surface. For IL lubricants, polar adsorption and tribochemical reactions were crucial to the enhancement of the lubrication stability.

In terms of physicochemical properties, the kinematic viscosity of 5CP and 5CN was significantly higher than that of L-P104. Among them, 5CN behaved the largest kinematic viscosity. Their appropriate viscosity value was also conducive to resist internal friction in the shear process to a certain extent. The thermal stability of 5CP/5CN was not as good as that of L-P104, but the thermal decomposition temperature of 5CP and 5CN exceeded 169 °C, implying that the ILs had a certain stability during friction. Furthermore, the adsorption properties of ILs on the titanium chips surface were investigated through the acquisition of adsorption change ( $\Delta f$ ) and dissipation ( $\Delta D$ ) value. Compared with the control sample L-P104, the  $\Delta f$  and  $\Delta D$  of the IL lubricant on the titanium chip were larger, indicating that the highly polar IL could adsorb efficiently on the titanium alloy surface. Besides, the adsorption performance results indicated that 5CP/5CN form a stable flexible adsorption layer at titanium alloy interface. This stable adsorption lays the foundation for its excellent tribological properties.

The tribological test results showed that L-P104 lubricant behaved the poor lubrication, while 5CP and 5CN could effectively reduce friction (the friction coefficient was reduced by 60 %). And the lubrication effect of 5CN was stronger than that of 5CP. The load-bearing performance was obviously improved by the reduction of 69% for wear volume, and the wear surface was enhanced by the detection of surface morphology and element distribution. 5CP and 5CN could effectively reduce the abrasive wear of the titanium alloy interface. And the C element content on the worn surface of titanium alloy after 5CP/5CN lubrication was significantly higher than that of the surface after L-P104 lubrication. The elements of C, N and Ti appeared at the steel ball surface, which indicated that the transfer film may exist in the test ball surface. By means of XPS analysis of the worn surface, it was recommended that the synthesized ILs forms a tribochemical reaction film on the sliding interface of titanium alloy. Besides, the improvement of lubrication performance was attributed to the efficient adsorption of ILs on the surface of titanium alloy and the formation of interfacial lubrication protective film. In addition, the rigid ring structure in the benzotriazole anion structure could complex with the titanium alloy surface, and the flexible alkyl chain on the tetrabutylammonium/phosphorus cations effectively enhanced the stability of tribofilm through van der Waals force.

**Key words:** titanium alloy; ionic liquids; lubricants; tribofilm; lubrication mechanism

钛合金的研发和应用水平已经成为1个国家综合国力的重要体现. 我国金属钛的储量位居世界第一, 开发和利用钛合金对国家的发展和人们的生产生活具有重大意义<sup>[1]</sup>. 具体而言, 钛合金具有独特的生物相容性、耐腐蚀性、耐高温、比强度高和表面可修饰等<sup>[2]</sup>特点, 被广泛地应用于航空、航天、海洋和汽车等特殊领域<sup>[3-4]</sup>. 除此之外, 钛合金在医疗、工业和日常生产生活也有着重要的应用价值<sup>[5-6]</sup>. 然而钛合金的摩擦学性能差, 抗塑性剪切能力低, 导致其在加工应用过程中出现较为严重的摩擦和磨损<sup>[5, 7-8]</sup>. 所以改善钛合金的摩擦学性能, 探索1种有效提高钛合金摩擦学性能的润滑剂, 对发展钛合金减摩耐磨技术和拓宽钛合金的应用具有重要意义.

目前钛合金上的减摩耐磨技术主要集中在表面

改性和润滑剂两大方面. 表面改性通常采用表面涂层、表面织构和复合处理的方式<sup>[9-10]</sup>. 而钛合金上润滑剂的开发主要集中在固体润滑剂(二硫化钼, 石墨, 聚四氟乙烯, 玻璃润滑剂)<sup>[11-14]</sup>和流体润滑剂(水基添加剂、基础油和基础油添加剂、酯类油润滑和离子液体润滑)<sup>[15-19]</sup>这两个方面. 在固体润滑方面, Parida等<sup>[13]</sup>的课题组研究了二硫化钼(MoS<sub>2</sub>)固体润滑剂对Ti6Al4V切削加工的影响, 与干切削条件相比, 使用二硫化钼减小了钛合金的磨损. 金峰等<sup>[20]</sup>以提高钛合金热挤压润滑效果为目的, 使用磷酸盐玻璃、SiO<sub>2</sub>和NaCl为主要组成的新型玻璃润滑剂与传统的硅酸盐玻璃润滑剂相比, 新型玻璃润滑剂具有较好的高温热障性能. 虽然固体润滑剂在钛合金润滑剂的开发中有很重要的地位, 但是在实际应用中固体润滑剂的残留

物难以清理, 导致固体颗粒黏附在零件表面影响机器的正常使用. 所以发展钛合金上的流体润滑技术是改善钛合金摩擦学性能另一种重要的方法. 在流体润滑方面, Yang等<sup>[16]</sup>研究了油基润滑剂和水基润滑剂在钛合金-碳化钨摩擦副上的摩擦学行为. 结果显示: 自乳化酯(SEE)作为添加剂无论是在油基体系还是水基体系都对钛合金表现出良好的减摩性能, 而常用的石蜡和PAO基础油均不能起到润滑作用. 同时, 高极性润滑剂分子更容易与钛合金界面作用形成摩擦膜, 从而表现出优异的润滑和抗磨性能. 此外, 钛合金表面存在1层钝化氧化膜, 传统润滑油已被证明在抑制到纳米尺寸时会收缩变得高度黏稠, 并具有更高的剪切力<sup>[21-22]</sup>, 难以起到润滑效果, 所以高反应活性的流体润滑剂的关键是如何活化钛合金钝化膜. 从分子层面来看活化钛合金钝化膜在于润滑剂分子中是否存在高活性元素(强氧化性或者强还原性), 能够与钝化膜发生作用<sup>[23]</sup>, 利用Ti原子的3d空轨道与高活性元素(给电子体)结合, 使润滑剂分子在钛合金界面高效吸附且相互作用, 从而在摩擦过程中形成具有减摩抗磨的摩擦膜<sup>[24]</sup>.

离子液体(ILs)作为1种高性能润滑剂, 具有灵活的分子结构可设计性、高极性和高反应活性, 可与钛合金界面相互作用, 在摩擦过程中产生有效的润滑膜, 从而提高钛合金的耐磨性<sup>[25]</sup>. 在之前的研究中, 离子液体润滑剂分子结构中存在的磷、氟、硫、硼、氧和氮元素能与滑动金属表面相互作用, 形成极压层. 同时, 阴阳离子中烷基链的组成对润滑膜的形成有着很大的影响<sup>[26]</sup>. 因此, ILs作为润滑剂或添加剂为提升钛合金的摩擦学特性提供了有效解决方案. 凡等<sup>[27]</sup>将全氟磺酸类离子液体作为Ti6Al4V钛合金的润滑剂, 发现在离子液体分子结构中磺酸基团和P元素的引入有效地改善了钛合金的摩擦学性能. Davis等<sup>[28]</sup>将离子液体1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐作为微量润滑(MQL)工况下的润滑添加剂, 有效地减少了切削过程中钛合金刀具的磨损, 延长了刀具寿命. 李等<sup>[29]</sup>合成了一系列无卤素磺酸盐离子液体, 发现刚性苯环结构和柔性烷基链有利于增强离子液体在钛合金表面所形成摩擦膜的稳定性. Jiménez等<sup>[30]</sup>比较了不同链长的咪唑离子液体与传统矿物油润滑剂(MO)在钛合金表面的摩擦学性能, 研究结果表明: 咪唑类离子液体润滑剂作用于钛合金表面时, 跑合期显著降低, 同时烷基链长度也影响钛合金的摩擦学行为. 离子液体的分子结构丰富, 可设计性强, 不同分子结构离子液体的润滑性

能各有差异, 与金属表面的相互作用也有所不同, 因此, 设计制备新型高性能离子液体润滑剂, 提升钛合金表面的润滑性能, 探究离子液体与钛合金摩擦界面上的相互作用对提高钛合金耐磨性, 以及拓宽其应用范围是至关重要的.

基于此, 本文中以5-甲基-1H-苯并三氮唑为阴离子, 四丁基胺和四丁基磷分别为阳离子, 设计制备了2种离子液体(5CP和5CN), 以传统离子液体L-P104作为对照, 并将3种ILs分别作为Ti6Al4V上的润滑剂. 通过核磁共振波谱(NMR)和傅里叶红外光谱(FTIR)确定了所合成离子液体的分子结构, 结合热重、黏度和石英晶体微天平(QCM-D)测试表征了离子液体的物理化学性质, 以及在钛合金表面上吸附性能. 使用微动摩擦磨损试验机(SRV-V)测试了ILs在钢/钛摩擦副上的摩擦学性能, 采用扫描电镜和能谱仪(SEM-EDS)探究了钛合金的磨损机制, 结合X射线光电子能谱(XPS)分析钛合金磨痕内部元素的键合方式, 进而证明了所合成的离子液体与钛合金之间的相互作用.

## 1 试验部分

### 1.1 试验试剂

本试验使用的1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐(L-P104, 质量分数大于99%), 购买自中国科学院兰州化学物理研究所. 5-甲基-1H-苯并三氮唑购买于阿拉丁试剂有限公司(中国上海, 质量分数98%). 四丁基氢氧化铵和四丁基氢氧化磷为40%水溶液, 购买自阿法埃莎化学有限公司. 所有试剂均为分析纯, 无需进一步纯化, 可直接使用.

### 1.2 离子液体制备

5CP的制备: 首先称取5-甲基-1H-苯并三氮唑1.33 g (10 mmol)于100 mL圆底烧瓶中, 再加入6.9 g (10 mmol)的四丁基氢氧化磷混合并在室温下搅拌24 h. 反应结束后, 使用二氯甲烷萃取, 并用蒸馏水洗涤数次, 去除未反应的原料和水溶性副产物. 最后用旋转蒸发仪除去溶剂二氯甲烷, 在70 °C条件下真空干燥12 h. 5CN的制备: 将5-甲基-1H-苯并三氮唑1.33 g (10 mmol)与6.48 g (10 mmol)四丁基氢氧化铵混合并在室温下搅拌24 h, 其他试验操作及过程与5CP的制备方法相同. 以上制备过程中所发生的化学反应式如图1所示:

### 1.3 性能表征

利用傅立叶红外光谱仪(FTIR, Spectrometer, 新加坡珀金埃尔默公司)和核磁共振光谱仪(400 MHz, <sup>1</sup>H NMR, 101 MHz, <sup>13</sup>C NMR, 美国安捷伦科技公司)对

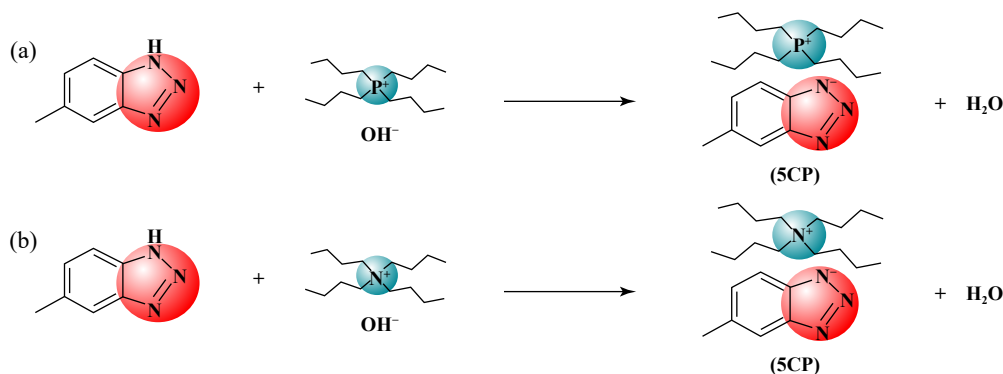


Fig. 1 Reaction equations for (a) 5CP and (b) 5CN

图 1 (a) 5CP和(b) 5CN化学反应方程式

合成的5CP和5CN进行结构表征. 使用同步热分析仪(STA)测试了离子液体的热稳定性. 测试时, 在坩埚中称量6~10 mg样品, 氮气气氛, 温度范围为30~600 °C, 升温速率为10 °C/min. 差示扫描量热仪(DSC)对离子液体进行相转变温度测试, 氮气气氛, 温度范围为-80~100 °C, 升温速率10 °C/min. 采用运动黏度计(SYP-III, 中国上海)测量3种ILs在40和100 °C下的运动黏度. 吸附性能主要通过耗散型石英晶体微天平(QCM-D, Biolin Scientific, 瑞典)进行测试, 芯片材料是专门定制的Ti6Al4V芯片.

#### 1.4 摩擦学性能

如图2所示, 使用微动摩擦磨损试验机(SRV-V, 德国Optimol公司)测试ILs润滑剂在钢/钛合金摩擦副上的摩擦学性能. 上试球为硬度59~61HRC, 直径为10 mm的ASI5200钢球, 下试盘为硬度为33~35HRC, 直径和厚度分别为24 mm和7.9 mm的Ti6Al4V合金圆盘(分别用800目、1000目和1500目砂纸处理表面). 每次测试前用乙醇清理钢球和钛合金盘上的残留物, 将润滑剂滴加在钛合金下试盘上, 然后把钛合金盘固定在试验机下方, 钢球夹在上方的夹具上, 启动电脑程

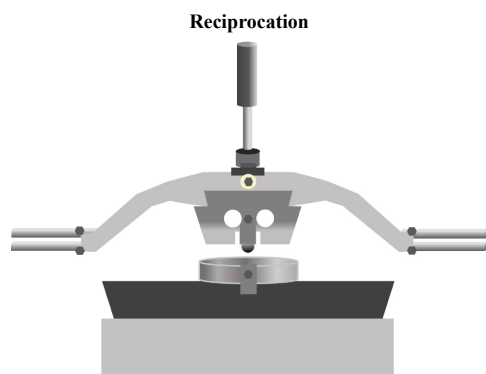


Fig. 2 Schematic diagram of friction and wear test

图 2 摩擦磨损试验示意图

序, 钢球随着夹具进行往复运动. 试验时间30 min, 频率25 Hz, 滑动距离1 mm, 施加载荷50 N(接触应力值为1.358 GPa), 温度为25 °C. 测试完成后, 将清理干净后的钛合金圆盘放入光学表面三维轮廓仪(3D BRUKER-NPFLEX, UAS)中测试磨损体积, 从而评估离子液体润滑剂在钛合金上的抗磨损性能. 采用扫描电镜和能谱仪(SEM-EDS, 美国FEI公司)观察磨痕表面形貌和元素分布. 通过X射线光电电子能谱(XPS, NEXSA, Thermo Fisher)分析钛合金磨痕内部元素的键合方式. 摩擦学试验重复进行3次, 摩擦系数和磨损体积取3次试验结果的平均值. 磨损体积的计算公式为 $V=2\pi rA$ , 其中 $r$ 为磨痕半径,  $A$ 为通过积分计算出的磨痕截面面积.

## 2 结果与讨论

### 2.1 结构确定

结合核磁数据, 分析可得所合成ILs的结构正确, 具体核磁信息如下:

5CP:  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 0.81~0.85 (t, 12H), 1.09~1.15 (m, 8H), 1.29~1.35(m, 8H), 1.66~1.73 (m, 8H), 2.37 (s, 3H), 6.79~6.82 (m, 1H), 7.50 (m, 1H), 7.61 ~7.63 (m, 1H).  $^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 146.07, 144.24, 129.65, 122.72, 115.98, 115.51, 23.56, 21.80, 18.48, 18.01, 13.50.

5CN:  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 0.75~0.81 (t, 12H), 0.97~1.12 (m, 16H), 2.29~2.36 (t, 11H), 6.69~6.74 (m, 1H), 7.39~7.41 (m, 1H), 7.50 ~7.55 (m, 1H).  $^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 145.96, 144.10, 129.09, 122.28, 115.84, 115.41, 57.46, 23.40, 21.57, 19.30, 13.52.

图3所示为3种离子液体的红外光谱图、热失重曲

线、DSC曲线和热重微分曲线(DTG). 如图3(a)所示, L-P104的红外光谱上在1 158~1 168  $\text{cm}^{-1}$ 范围内的吸收峰对应的是咪唑环的骨架振动, 834  $\text{cm}^{-1}$ 处的特征吸收峰是F-P的伸缩振动, 这与L-P104分子中的官能团咪唑环和F-P键相对应. 5CP和5CN的谱图中1 645  $\text{cm}^{-1}$ 的吸收峰对应苯环骨架振动, 1 467  $\text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰归属于N=N双键的伸缩振动, 1 467~1 645  $\text{cm}^{-1}$ 对应阴离子5-甲基-1-H苯并三氮唑的骨架振动. 5CN的红

外谱图中1 271  $\text{cm}^{-1}$ 的吸收峰是C-N键的弯曲振动, 739  $\text{cm}^{-1}$ 的吸收峰是苯环邻位取代的特征吸收峰. 5CP曲线中1 080  $\text{cm}^{-1}$ 处属于C-P键的伸缩振动, 苯环的骨架振动的特征吸收峰在1 467~1 645  $\text{cm}^{-1}$ . 以上分析得出了5CN和5CP的官能团也检测出了相应的红外吸收峰, 结合几种ILs  $^1\text{H}$  NMR和 $^{13}\text{C}$  NMR数据证明了试验所使用的3种ILs结构正确.

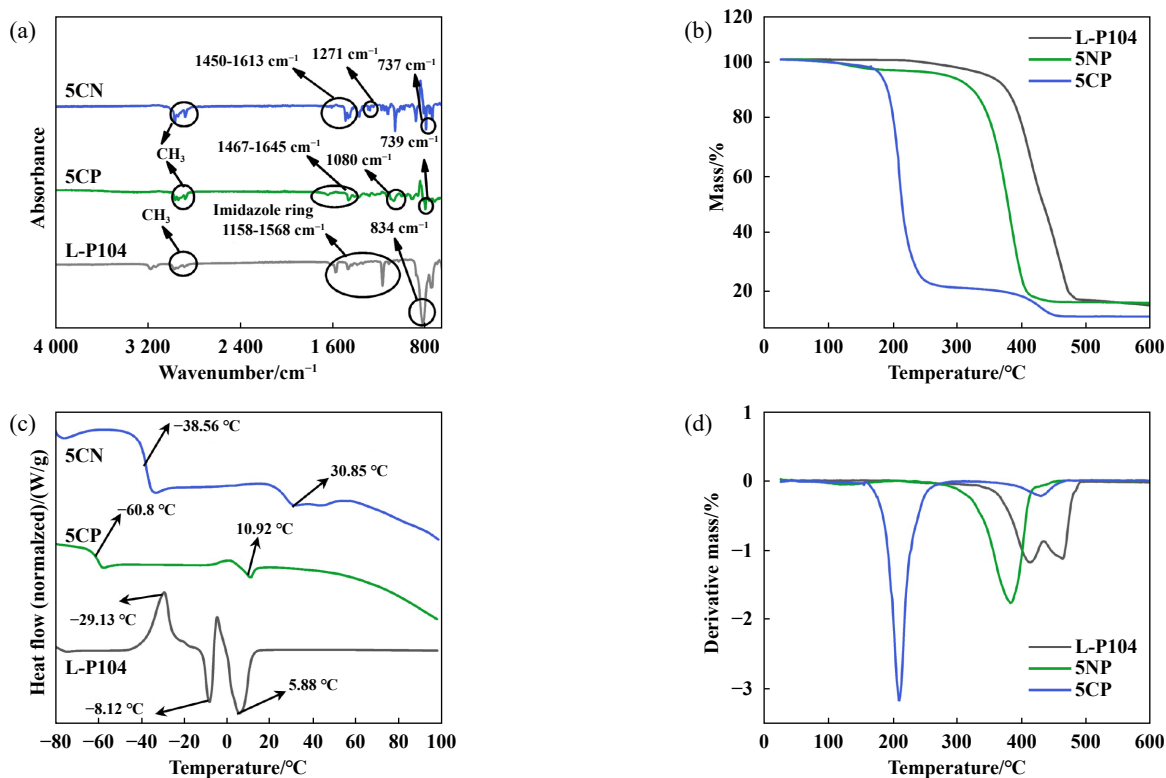


Fig. 3 (a) Infrared spectra; (b) thermogravimetric curves; (c) DSC curves; (d) DTG curves of three ILs

图3 3种离子液体的(a)红外图谱; (b)热失重曲线; (c) DSC曲线; (d) DTG曲线

## 2.2 热稳定性

良好的热稳定性有利于润滑剂在服役过程中的稳定性. 从图3(b)和表1可以看到, 3种离子液体的热分解温度( $T_d$ )呈现以下趋势: L-P104 (317.0  $^{\circ}\text{C}$ ) > 5CP (262.1  $^{\circ}\text{C}$ ) > 5CN (169.1  $^{\circ}\text{C}$ ), 它们的热分解温度均在169  $^{\circ}\text{C}$ 以上, 能满足作为钛合金润滑剂的要求. 3种ILs的DTG曲线显示[图3(d)], L-P104在462  $^{\circ}\text{C}$ 失重速率最快, 5CP和5CN分别在382  $^{\circ}\text{C}$ 和208  $^{\circ}\text{C}$ 失重速率达到最快. L-P104的热分解温度大于5CP和5CN的热分解温度是因为5CN和5CP分子中有较长的烷基侧链导致分解温度降低<sup>[31]</sup>. 而5CP的热分解温度大于5CN的热分解温度, 这是由于阳离子不同造成的. 通常情况下, 季磷盐的热稳定性比季铵盐的热稳定性更为优

异, 这是因为P元素的电负性比N元素小, 电负性越小的金属性越强, 晶格能越大, 热稳定性增强<sup>[32]</sup>. 图3(c)所示为3种离子液体的DSC曲线, 可以看到L-P104在升温的过程中有3个相变点, 第1个相变点是放热峰, 这是结晶的过程, 峰值温度为-29.13  $^{\circ}\text{C}$ . 第2个相变点有个吸热峰是升温过快所致. 第3个相变是L-P104的熔融, 熔点温度为5.88  $^{\circ}\text{C}$ . 在5CP的升温过程中有2个相变点, 第1个相变是5CP的玻璃化转变, 转折温度为-60.8  $^{\circ}\text{C}$ , 第2个相变是5CP的熔融过程, 熔点温度为10.92  $^{\circ}\text{C}$ . 从5CN的曲线来看, 5CN的玻璃化转变温度为-38.56  $^{\circ}\text{C}$ , 熔点为30.85  $^{\circ}\text{C}$ . L-P104的熔点温度大于5CP和5CN的熔点温度, 这是由于L-P104分子的低对称性和弱离子相互作用造成的<sup>[31]</sup>. 5CN的熔点温度大

表 1 离子液体的热稳定性、运动黏度和黏度指数  
Table 1 Thermal stability, kinematic viscosity, and viscosity index of ionic liquids

Lubricants	TG temperature of per weight loss/°C			$T_d/°C$	Kinematic viscosity/( $mm^2/s$ )		Viscosity index
	20%	50%	80%		40 °C	100 °C	
L-P104	370.8	413.4	473.8	317.0	59.8	8.1	102.0
5CP	344.1	375.9	402.8	262.1	118.1	8.9	5.0
5CN	290.5	357.2	386.9	169.1	853.5	31.4	39.0

于5CP的熔点温度是因为5CN分子中阳离子中心原子N的电负性大,分子内的相互作用力强。

### 2.3 黏温性能

黏度是润滑剂的重要特性,黏度影响润滑剂在摩擦副上形成保护膜的厚度<sup>[29]</sup>,其大小与分子内摩擦有关,影响黏度的因素主要有温度、压力和剪切速率等。而不同的流体黏度还应该考虑到流体分子本身(分子结构和元素种类)。由表1中所列数值可知,5CN (853.5  $mm^2/s$ 和39.05  $mm^2/s$ )和5CP (118.1  $mm^2/s$ 和8.9  $mm^2/s$ )在40 °C和100 °C的黏度值都比对照样L-P104 (59.8  $mm^2/s$ 和8.1  $mm^2/s$ )的黏度值大。这是因为5CN/5CP分子阴离子中含有苯并三氮唑的环状结构,同时阳离子含有四丁基胺/磷的对称性长烷基链之间相互缠绕有利于分子更紧密地堆积,使得分子间的相互作用更强<sup>[31]</sup>,导致分子间内摩擦增大,黏度增大。5CN和5CP的黏度比较来看,5CN的黏度明显大于5CP的黏度,此时它们的黏度主要受阴阳离子之间作用力的影响,这是因为它们分子结构内阳离子中心原子不同。5CP分子中阳离子中心原子P的电负性小于5CN中心原子N的电负性,导致5CP分子阴阳离子之间作用力小于5CN的分子阴阳离子之间作用力,从而造成它们之间黏度差异。此外,从黏度指数来看,L-P104的黏度指数最大,表明L-P104的黏度受温度的影响最小。

### 2.4 吸附性能

利用石英晶体微天平(QCM-D)研究了ILs润滑剂

在Ti6Al4V芯片上的吸附性能。吸附频率改变值( $\Delta f$ )反映了ILs在钛芯片表面的吸附能力。如图4(a)所示,对照样L-P104的 $\Delta f$ 值基本维持在13 Hz左右,5CP在15 Hz左右,5CN在20 Hz左右。显然,所合成的ILs的吸附性能强于对照样L-P104的吸附性能。离子液体在钛合金芯片上吸附受其分子结构影响,5CN和5CP的阴离子是含有苯并三氮唑环结构,阴离子中 $\pi$ 电子的存在可以与钛原子上的3d空轨道配位形成金属络合物<sup>[34]</sup>。同时,阳离子含有较多的烷基链,烷基链之间依靠范德华力的作用提高了吸附层的稳定性<sup>[35]</sup>。5CN的频移值最大,表明其在钛合金界面的吸附作用最强,这是因为5CN的黏度大,分子中阴阳离子的作用力强,形成的吸附膜强度更高。此外,L-P104的 $\Delta f$ 在后续试验中几乎恢复至0 Hz,在一定程度上说明了L-P104离子液体在钛芯片上的吸附可能是以物理吸附为主。而所合成的离子液体在钛芯片上的 $\Delta f$ 在冲洗后未恢复到0 Hz,保持在2~3 Hz,表明所合成的苯并三氮唑离子液体在钛芯片上的吸附主要是化学吸附,这也为其在钛合金上的优异摩擦学性能奠定了基础。

耗散位移( $\Delta D$ )主要反映了离子液体在钛合金芯片上所形成吸附层的黏弹性<sup>[36]</sup>。耗散值越大,润滑剂分子在钛合金芯片上形成吸附层的黏弹性就越好,黏弹性增加有利于吸附层抗剪切(减摩)能力的提升。从图4(b)中可以看到,5CN和5CP的耗散值明显大于参照样L-P104的耗散值,这主要是因为5CN和5CP的刚性

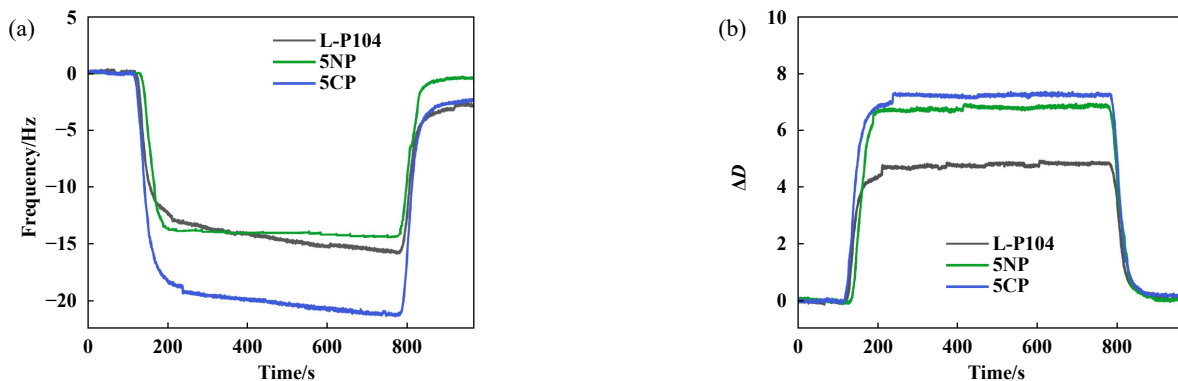


Fig. 4 (a) Frequency shift and (b) dissipation value of ILs on the titanium alloy chip

图 4 ILs在钛合金芯片上的(a)频率变化和(b)耗散值

环阴离子能够在钛芯片上有效吸附, 同时阳离子中对称的烷基链有序的排列增加了吸附层的黏弹性, 而 L-P104 的分子不具备这样的特征. 5CN 和 5CP 的  $\Delta D$  相差不大, 表明这 2 种离子液体在钛合金芯片上形成的吸附膜具有相似的黏弹性, 这是因为他们的阳离子具有相同的柔性烷基链. 随着阴离子吸附在钛合金界面, 阳离子上柔性烷基链之间依靠范德华力有序地排

列, 而相同的烷基链导致相同的界面行为, 因此表现出相似的黏弹性.

### 2.5 摩擦学性能

图 5(a) 所示为在 50 N, 25 °C 条件下 ILs 润滑剂在钢/钛摩擦副上的摩擦系数曲线. 5CN 的摩擦系数在 0.10 左右, 5CP 的摩擦系数在 0.12 左右, 并且曲线非常平稳. 而对照样 L-P104 的摩擦系数曲线有较大的起

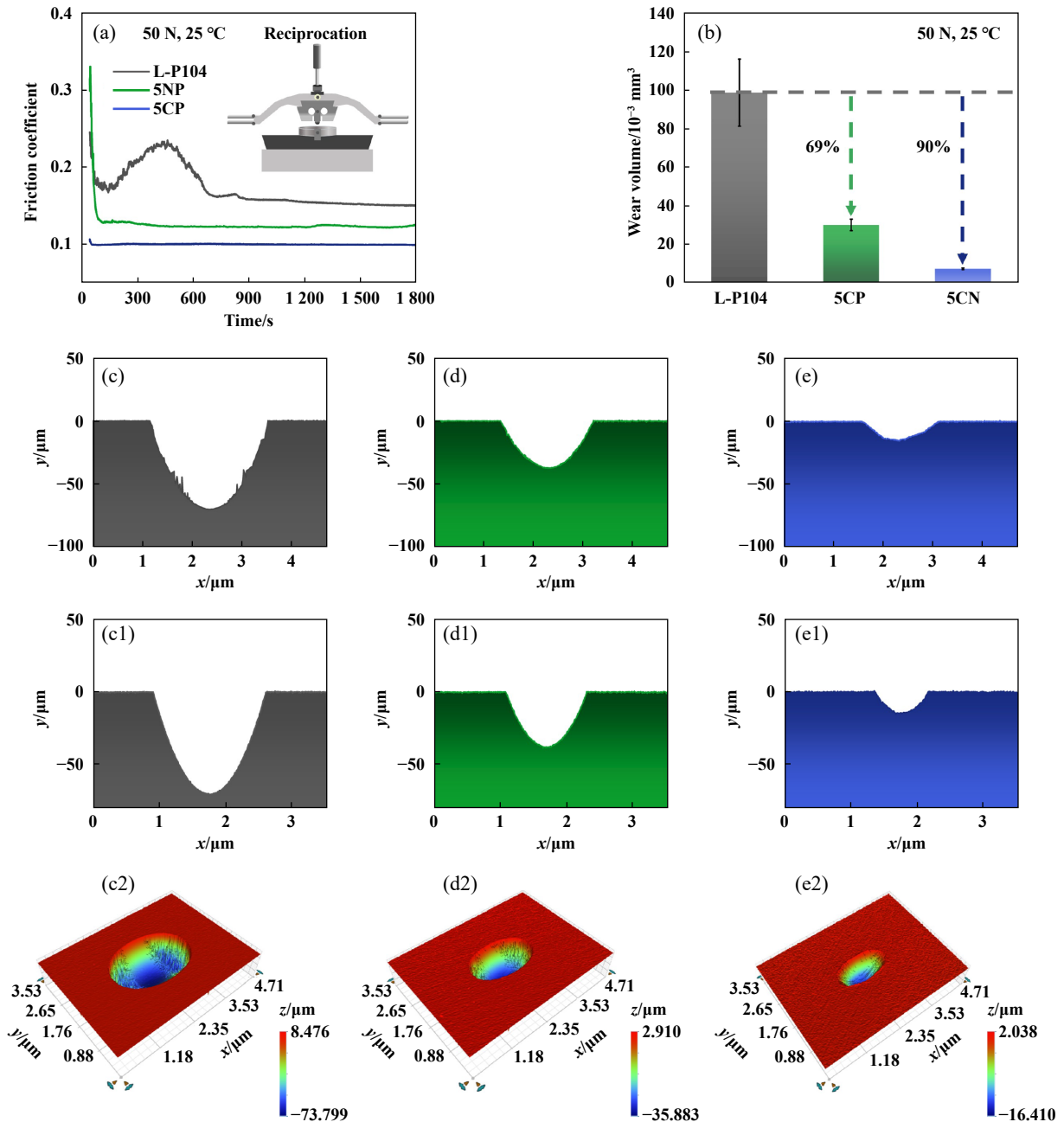


Fig. 5 (a) Friction coefficient profiles of ILs; (b) wear volume plots of ILs; X-direction profiles, Y-direction profiles of titanium alloy wear surfaces after lubrication with (c~c2) L-P104, (d~d2) 5CP, and (e~e2) 5CN, respectively, and the three-dimensional profiles (steel/titanium friction pair, 50 N, 25 °C, 25 Hz, 1 mm)

图 5 (a) ILs 的摩擦系数曲线; (b) ILs 的磨损体积图; 使用 (c~c2) L-P104、(d~d2) 5CP 和 (e~e2) 5CN 润滑后钛合金磨损表面 X 方向剖面图、Y 方向剖面图和的三维剖面图 (钢/钛摩擦副, 50 N, 25 °C, 25 Hz, 1 mm)



伏,在180~720 s之间表现出先升高后降低的波动性,摩擦系数最大值接近0.25,在720 s之后曲线逐渐平稳,摩擦系数稳定在0.18左右. L-P104摩擦系数曲线前期的波动是因为在前期摩擦的过程中润滑膜未完全形成,部分金属摩擦副的粗糙峰之间直接碰撞摩擦引起的. 5CN和5CP的减摩性能优于L-P104的减摩性能,这得益于分子结构中刚性环和较长的烷基链的存在,能够在钛合金上形成稳定的摩擦膜. 刚性环状结构中的 $\pi$ 电子与Ti原子3d空轨道络合成键,相应的阳离子烷基链在界面自组装使摩擦膜厚度增加,抗剪切能力(减摩)增强<sup>[37]</sup>. 5CN的摩擦系数比5CP的摩擦系数小,并表现出较短的磨合期. 这表明5CN能在钛合金界面快速地形成润滑膜,并且5CN离子液体形成的润滑膜的抗剪切能力更强. 这是因为5CN分子中N的电负性大,阴阳离子作用力强,形成的摩擦膜结合强度大.

图5(b)显示了3种ILs润滑后钛合金表面磨痕的平均磨损体积. 5CP和5CN的磨损体积相比于对照样L-P104减小幅度很大,使用5CN平均磨损体积降低了90%,5CP降低了69%. 这表明5CP和5CN润滑下起到了很好的抗磨效果. 从三维轮廓图[图5(c2~e2)]来看,5CN和5CP的磨痕相对较浅,磨痕深度小于 $50\ \mu\text{m}$ ,远低于L-P104的磨痕深度,X和Y方向上磨痕剖面图也证明了这一点. 这优异的减摩抗磨效果主要得益于5CN和5CP能够在钛合金表面上形成稳定的摩擦膜,阻止了摩擦副微表面之间粗糙峰的直接接触<sup>[38-39]</sup>. 尤其是5CN,其磨痕最浅,这表明在相同的阴离子作用下,阳离子是季铵盐的离子液体减摩抗磨效果比季磷盐要好.

## 2.6 表面分析

图6a-a<sub>2</sub>是L-P104润滑后钛合金磨痕的SEM图像,磨痕宽度最大,磨痕表面存在明显的滑动痕迹,还有

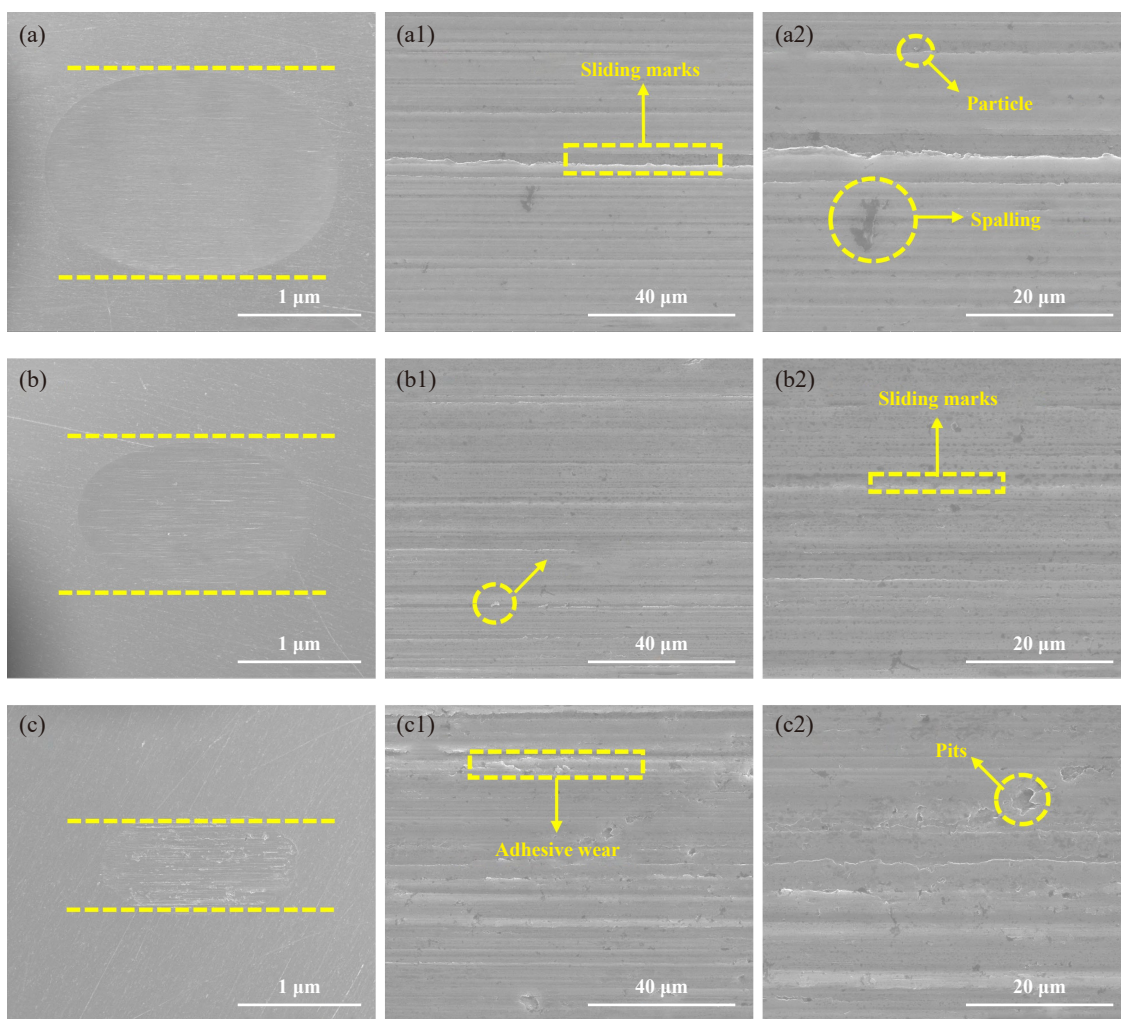


Fig. 6 SEM micrographs of worn scars on titanium alloy surface after lubrication with ILs at 50 N, 25 °C: (a~a<sub>2</sub>) L-P104; (b~b<sub>2</sub>) 5CP; (c~c<sub>2</sub>) 5CN

图6 在50 N, 25 °C下使用ILs进行润滑后钛合金表面磨痕的SEM照片: (a~a<sub>2</sub>) L-P104; (b~b<sub>2</sub>) 5CP; (c~c<sub>2</sub>) 5CN

一些剥落的痕迹和小颗粒存在.剥落的痕迹是因为在横向剪切力之下发生了“冷焊”引起的,这是典型的黏着磨损机制<sup>[40]</sup>.小颗粒是接触材料在摩擦力的作用下发生严重的加工硬化,形成脆性白层碎裂产生演变的磨屑,磨屑在接触应力的进一步作用下被碎化,产生小颗粒.小颗粒与摩擦副表面会引起三体碰撞,在表面产生一些犁沟,这是磨粒磨损的标志,这和L-P104润滑后钛合金磨痕表面形貌是吻合的.剥落痕迹和小颗粒的出现表明了钛合金在L-P104的润滑下主要发生了磨粒磨损和黏着磨损.5CP润滑后的钛合金磨痕表面形貌如图6b-b<sub>2</sub>,5CP润滑后钛合金表面的磨痕明显减小,磨痕表面检测到了少量的磨粒和犁沟,这表明5CP润滑下钛合金表面主要存在磨粒磨损.图6c-c<sub>2</sub>是5CN润滑后的磨痕形貌,表面黏着磨损明显,但是磨痕宽度明显减小.这是由于5CN形成的润滑膜与金属基底结合强度大,在摩擦过程中润滑膜被破坏产生的.以上分析可以看出L-P104润滑后钛合金表面主要发生磨粒磨损和黏着磨损,5CP润滑后钛合金表面的磨损主要表现为磨粒磨损,而5CN润滑后的钛合金表面发生明显的黏着磨损.从磨痕的大小来看,5CP和5CN的磨痕小,这表明5CP和5CN作为润滑剂能够有效地抑制了钛合金表面的严重磨损.

从钛合金磨痕表面的元素(图7)来看,在5CP和5CN润滑后的磨痕检测到的碳元素含量明显高于经L-P104润滑后磨痕的碳元素含量,这主要是得益于

5CP和5CN分子中的对称性烷基链牢牢地吸附在接触区.5CP和5CN在摩擦热和机械力作用下与钛合金表面发生摩擦化学反应,形成摩擦膜.摩擦膜是由离子液体阴离子的吸附作用和阳离子上的烷基链之间的范德华力形成的界面保护膜.柔性烷基链在金属界面上的有序排列,增强了所形成的摩擦膜的吸附稳定性和厚度,因此在磨痕表面检测出较多的碳元素,宏观上表现出优异的抗磨效果.在5CN润滑后的钛合金表面磨痕的N元素含量最多,这主要是因为5CN的阴阳离子中都存在N元素,同时5CN黏度大,适当的黏度有利于分子在钛合金基底上的吸附,特别是阴离子苯并三氮唑的吸附为润滑膜的形成提供了前提<sup>[41]</sup>.

图8所示为钢球磨痕表面的元素分布.图8(a)显示出L-P104润滑后钢球的磨痕上有明显的来自润滑剂的C、N和P元素和钛合金基底的Ti元素,并且钛元素主要存在于磨痕的内部区域,而C、N、P元素分布在磨痕内部和周围,这表明在钢球表面出现了转移膜.5CP润滑后的钢球表面元素分布[图8(b)]表现出了与L-P104润滑后的钢球表面元素分布[图8(a)]相似的特点.不同的是Ti和N元素在磨痕内部显示出了较多的含量,这表明在5CP润滑下钢球表面形成的转移膜更多.从图8(c)中看到钢球表面的磨痕很浅,但仍然检测到了润滑剂分子中的元素和钛合金基底元素(C、N、Ti),这说明5CN润滑下钢球表面也存在转移膜,但转移膜的分布不仅在磨痕的内部区域,还分布在磨痕周

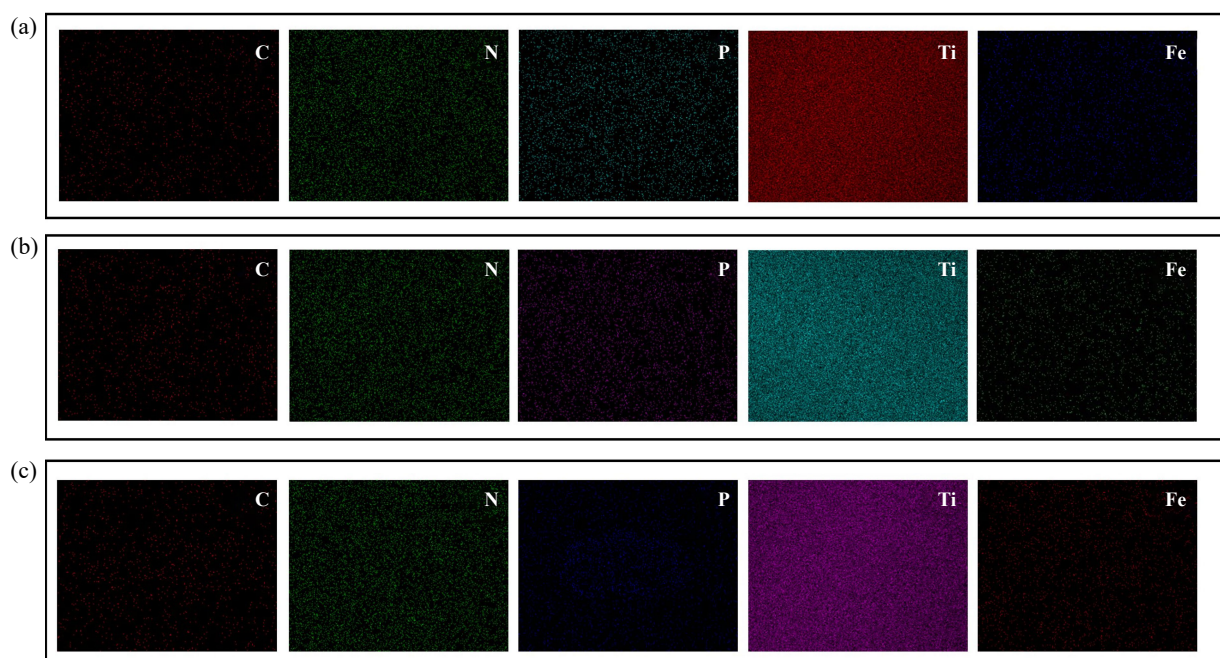


Fig. 7 The elements mapping of titanium alloy worn surface lubricated by: (a) L-P104; (b) 5CP; (c)5CN

图7 (a) L-P104; (b) 5CP; (c) 5CN润滑钛合金后磨痕表面的元素面扫图

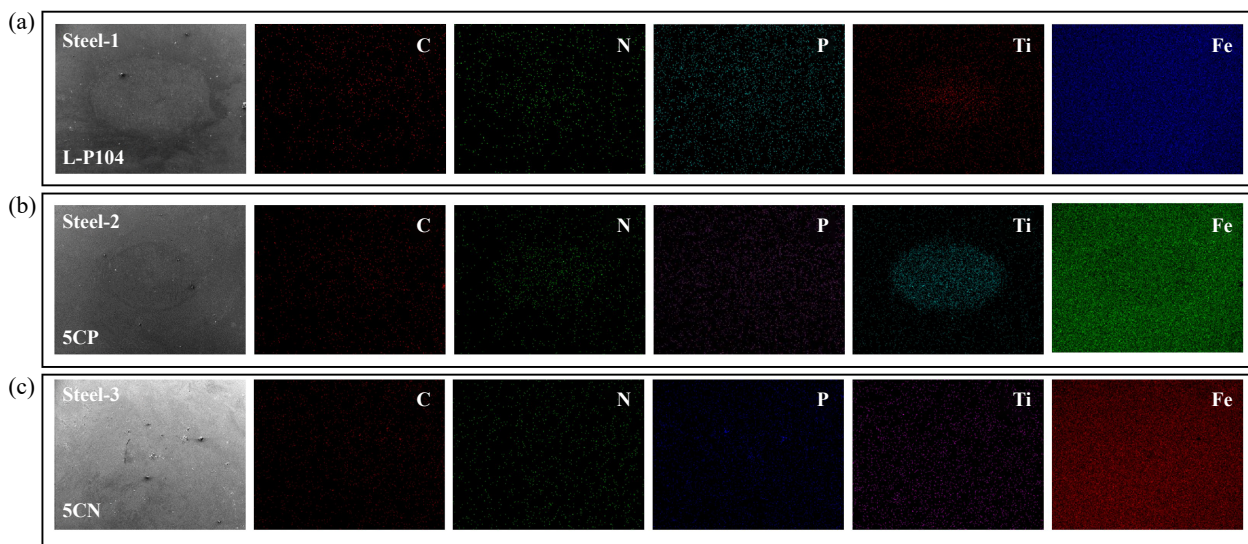


Fig. 8 The elements mapping of steel ball worn surface lubricated by: (a) L-P104; (b) 5CP; (c) 5CN

图 8 (a) L-P104; (b) 5CP; (c) 5CN 润滑钢球磨痕表面的元素面扫图

边区域. 这是因为 5CN 润滑效果好, 钢球表面的磨痕很小, 在摩擦的过程中破裂的转移膜从磨痕内部滑出到周围区域, 从而分布在磨痕外部.

## 2.7 XPS 分析

利用 XPS 对 5CP 和 5CN 润滑后钛合金磨痕内部元素的键合方式进行了表征. 图 9(a) 是 5CP 润滑后钛合金磨痕内部元素的 XPS 光谱. 在 C 1s 谱中, 284.8 eV、286.3 eV 和 288.0 eV 处的出峰分别归属于 C-C/C=C、C-P 和 C=N/O 键. 284.8 eV 处高强度的峰表明 C 元素主要以 C-C/C=C 键结合的方式存在于钛合金表面. 在 N 1s 谱中, 400.5 eV 处的峰归属于 N=N-N' 键<sup>[42]</sup>, 这来自润滑剂阴离子上苯并三氮唑, 这在一定程度上证实了阴离子刚性环在钛合金表面的吸附作用. 同时 N 1s 在 397.2 eV 处的金属氮化物峰归属于 Ti-N 键, 结合 Ti 2p 光谱上 456.4 eV 归属于 Ti-N 键的峰, 这是来自于金属基底或者摩擦化学反应后的产物. 在 O 1s 谱图中, 530.5 eV 的峰归属于 Ti/Al-O 键, 结合 Ti 2p 谱图中的 459.1 eV 处归属于 TiO<sub>2</sub> 的峰和 Al 2p 谱图中 74.5 eV 的氧化铝的峰, 可知钛合金磨痕上存在钛和铝的氧化物. O 1s 光谱中, 532.5 eV 归属于 C=O/P-O 键, C=O 可能来自于空气中二氧化碳, 是离子液体本身就具有 CO<sub>2</sub> 亲和力导致的<sup>[43]</sup>. P 2p 的谱图中在 133.9 eV 出现金属磷酸盐的峰与 O 1s 上 532.5 eV 处的 P-O 键的峰, 表明 5CP 在钛合金表面发生摩擦化学反应, 生成了金属磷酸盐. 结合以上 XPS 光谱分析, 在摩擦力和摩擦热作用下, 离子液体 5CP 和钛合金表面作用发生摩擦化学反应, 反应产物有金属氮化物、金属磷酸盐、钛和铝的氧化物、金

属钛和苯并三氮唑的络合物.

图 9(b) 所示为 5CN 润滑后钛合金磨痕内部元素的 XPS 光谱. 在 C 1s 谱中也存在高强度的 C=C/C-C 键 (284.8 eV) 的峰, 这与 5CN 分子中烷基链的自组装是分不开的. 在 N 1s 谱中 400.6 eV 处的强峰也归属于 N=N-N', 证明了 5CN 分子中环状结构和钛基底之间的络合. N 1s 谱上 396.9 eV 的次强峰被归属于 Ti-N 键, 它的强度明显高于 5CP 中 N 1s 谱中金属氮化物的峰强度, 这说明了相比于 5CP 润滑作用后的表面, 5CN 润滑后表面生成的金属氮化物更多, 这是因为 5CN 阳离子是四丁基胺的原因. O 1s 谱图中 532.2 eV 处的峰归属于 C=O 键, 主要来自于离子液体对 CO<sub>2</sub> 的吸收. 530.5 eV 归属于 Al/Ti-O 的强峰, 结合 Al 2p 和 Ti 2p 的图谱上金属氧化铝和二氧化钛的出现, 表明磨痕表面的氧化物主要以氧化铝和氧化钛为主. 从 5CP 和 5CN 的 XPS 谱分析来看, 它们与钛基底作用的共同点是分子中阴离子的刚性环结构与钛合金表面配位形成金属络合物. 同时, 磨痕中检测出较多的 C-C 键, 证明了烷基链的作用会使形成的摩擦膜厚度增加<sup>[44]</sup>, 从而表现出优异的减摩抗磨效果. 5CP 和 5CN 作用的区别是摩擦化学反应生成的产物不同以及摩擦膜结合的强度不同, 导致减摩抗磨效果不同.

## 2.8 摩擦学机理

离子液体 5CP 和 5CN 在 Ti6Al4V 基体上的摩擦学机理示意图如图 10 所示. 5CP 和 5CN 能够降低钛合金的摩擦和磨损, 主要归因于其在钛合金界面生成了稳定的边界润滑膜, 润滑膜的生成有效地阻止了摩擦副

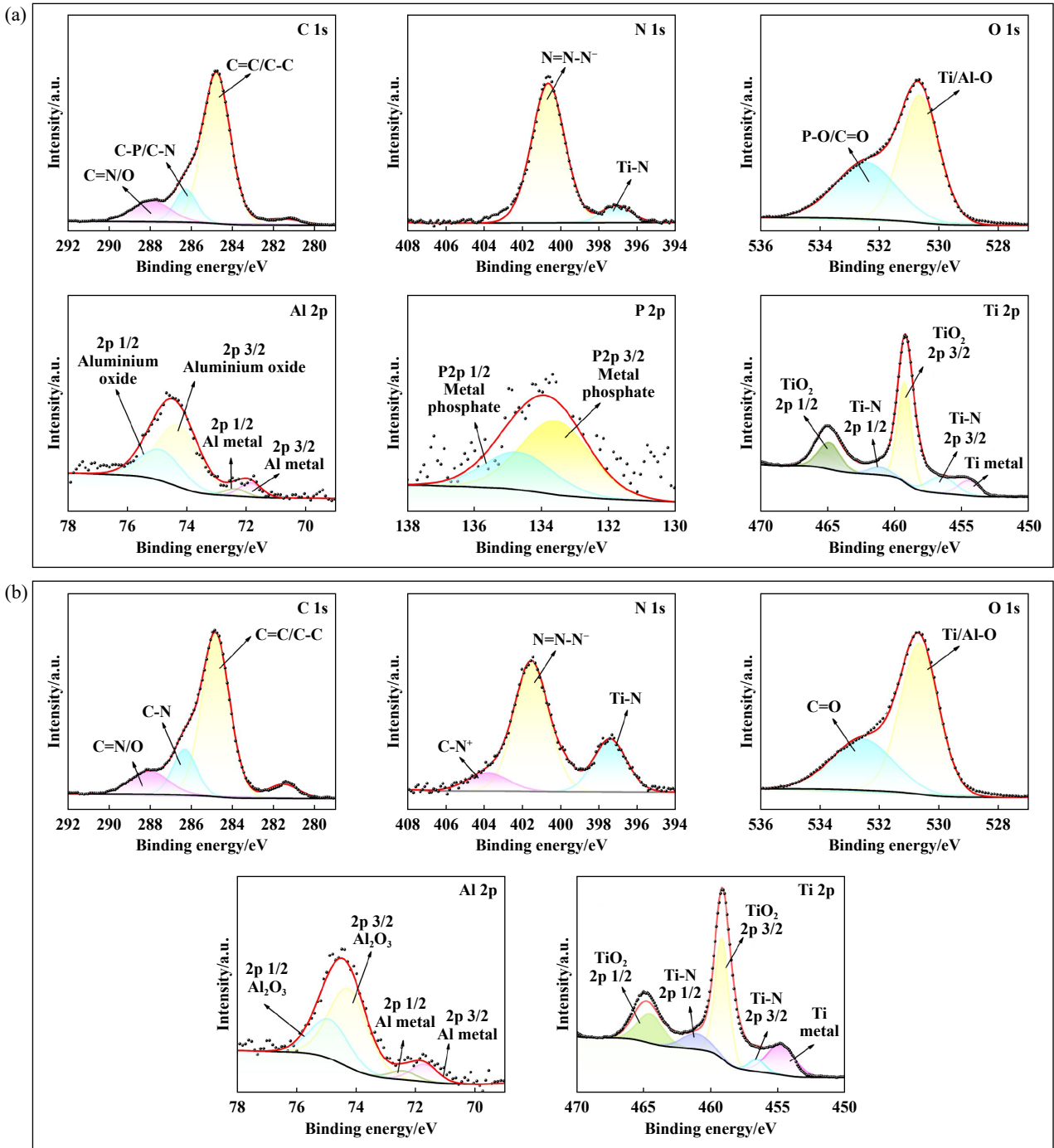


Fig. 9 XPS spectra of elements on the worn surface of titanium alloy: (a) 5CP; (b) 5CN

图 9 钛合金表面磨痕内部元素的XPS光谱: (a) 5CP; (b) 5CN

粗糙峰的直接接触. 在摩擦过程中, 实际接触的微观表面是不规则的微凹凸表面, 这些粗糙的表面正是摩擦化学反应的场所. 从微观角度来看, 接触区凹凸表面在剪切作用下被激发, 导致电子在钛合金界面逸出并使基底带上正电荷. 同时阴离子苯并三氮唑结构中含有大 $\pi$ 键, 能够与基底钛原子上的空d轨道进行络合, 形成金属配合物, 以近平行的形态吸附在钛合金

界面. 同时, 高极性离子液体在机械热和剪切作用下在钛合金滑动界面上发生摩擦化学反应形成摩擦化学反应层. 而阳离子中的碳链在范德华力的作用下有序排列形成柔性碳层, 烷基链之间的范德华力有效增强了吸附膜的厚度<sup>[44]</sup>. 这样就形成下层由金属配合物吸附并发生摩擦化学反应的摩擦反应层、上层由烷基链在范德华力作用下自组装形成的碳层. 此外, 随着

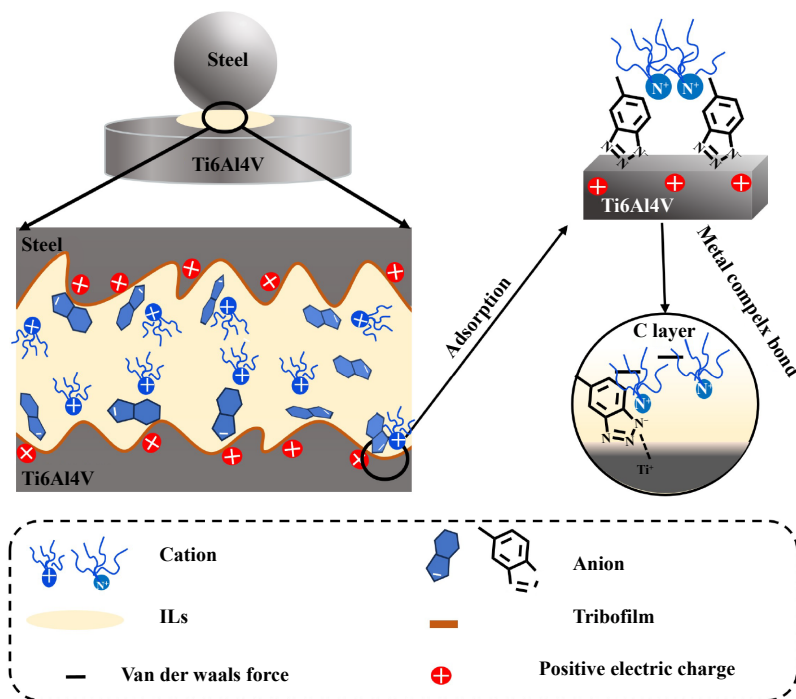


Fig. 10 Schematic diagram of lubrication mechanism of benzotriazole ILs on Ti6Al4V

图 10 苯并三氮唑类ILs在Ti6Al4V上的润滑机理示意图

滑动过程中磨屑的嵌入,形成了有机无机掺杂的摩擦膜,该摩擦膜牢牢地吸附在实际接触的微凹凸体表面,从而起到隔绝摩擦副直接接触的作用. 5CN比5CP的润滑效果好,原因是5CN的黏度更大,适宜的黏度有利于润滑剂发挥更好润滑作用. 从分子角度分析是N的电负性比P的电负性要大,季铵盐阳离子与苯并三氮唑阴离子之间的作用力更大,形成的摩擦膜的结合强度更高,从而表现出更加优异的减摩抗磨效果.

### 3 总结

以5-甲基-1H-苯并三氮唑作为阴离子,四丁基磷和四丁基胺盐为阳离子,设计合成了2种新型离子液体. 使用传统离子液体L-P104作为对试样,并将3种ILs作为钢/Ti6Al4V摩擦副的润滑剂,测试了其物理化学性质和作为钢/钛摩擦副的摩擦学性能,并探究了它们与钛合金作用的摩擦学机理并得出以下结论:

a. 与L-P104相比,所合成的离子液体5CP和5CN在Ti6Al4V表面表现出优异的润滑效果.

b. 离子液体5CP和5CN都是依靠分子中阴离子的刚性环结构与钛合金络合形成配位键,在摩擦热和机械力的作用下在钛合金表面发生摩擦化学反应形成摩擦反应层,同时烷基链自组装形成碳层,形成1个双层强吸附的摩擦膜,阻止了摩擦副的直接接触,从而起到了减摩抗磨的效果.

c. 5CP和5CN润滑效果的差异是由于摩擦膜的组成和结合强度不同造成的. 它们分子中阳离子结构不同,所以摩擦化学反应的产物不同,从而导致摩擦膜组成不同. 与5CP相比,5CN阳离子中心原子N的电负性大,阴阳离子之间作用力强,形成的摩擦膜结合强度大,抗剪切和承载的能力增强,从而表现出了更加优异的润滑效果.

### 参考文献

- [1] Kan Yanyong, Su Fangzheng, Xu Xirong, et al. Application status of industrial titanium and titanium alloy materials[J]. Shanghai Chemical Industry, 2023, 48(6): 58–61 (in Chinese) [阚延勇, 苏方正, 徐曦荣, 等. 工业用钛及钛合金材料的应用现状[J]. 上海化工, 2023, 48(6): 58–61]. doi: 10.3969/j.issn.1004-017X.2023.06.027.
- [2] Cheng Qianqian, Wan Shanhong, Yi gewen, et al. Microstructure characteristics and tribological properties of laser modified layer on Ti6Al4V surface in wide temperature range[J]. Tribology, 2022, 42(3): 470–481 (in Chinese) [成前前, 万善宏, 易戈文, 等. Ti6Al4V表面激光改性层重熔处理的微观组织特征及宽温域摩擦学性能研究[J]. 摩擦学学报, 2022, 42(3): 470–481]. doi: 10.16078/j.tribology.2021043.
- [3] Wu Bi, Zhang Zhenbo, Li Shu. Advances in tribology of aero-engine materials[J]. Tribology, 2023, 43(10): 1099–1117 (in Chinese) [吴彼, 张振波, 李曙. 航空发动机材料摩擦学研究进展[J]. 摩擦学学报, 2023, 43(10): 1099–1117]. doi: 10.16078/j.tribology.2023226.
- [4] Chen Jun, Yan Fengyuan, Wang Jianzhang. Corrosion wear

- properties of TC4 titanium alloy in artificial seawater[J]. Tribology, 2012, 32(1): 1–6 (in Chinese) [陈君, 阎逢元, 王建章. 海水环境下TC4钛合金腐蚀磨损性能的研究[J]. 摩擦学学报, 2012, 32(1): 1–6].
- [5] Ma Zhen, Cao Wenhui, Fan Hengzhong, et al. Preparation and tribological properties of self-lubricating composite wear-resistant structure on titanium alloy surface[J]. Tribology, 2022, 42(6): 1184–1195 (in Chinese) [马震, 曹文辉, 樊恒中, 等. 钛合金表面自润滑复合耐磨结构的制备及其摩擦性能研究[J]. 摩擦学学报, 2022, 42(6): 1184–1195]. doi: [10.16078/j.tribology.2021234](https://doi.org/10.16078/j.tribology.2021234).
- [6] Gloc M, Przybysz S, Dulnik J, et al. A comprehensive study of a novel explosively hardened pure titanium alloy for medical applications[J]. Materials, 2023, 16(22): 7188. doi: [10.3390/ma16227188](https://doi.org/10.3390/ma16227188).
- [7] Li Yousheng, Deng Jianxin, Zhang Hui, et al. Wear mechanism of cemented carbide tool in high speed machining titanium alloy (Ti-6Al-4V)[J]. Tribology, 2008, 28(5): 443–447 (in Chinese) [李友生, 邓建新, 张辉, 等. 高速车削钛合金的硬质合金刀具磨损机理研究[J]. 摩擦学学报, 2008, 28(5): 443–447]. doi: [10.3321/j.issn:1004-0595.2008.05.011](https://doi.org/10.3321/j.issn:1004-0595.2008.05.011).
- [8] Song Zhanyong, Wang Hongmei, Yu Helong, et al. Preparation and tribological properties of *In-situ* TiB/attapulgite mineral dual-phase reinforced Ti matrix composites[J]. Tribology, 2024, 44(3): 280–291 (in Chinese) [宋占永, 王红美, 于鹤龙, 等. 原位TiB/凹凸棒石矿物双相增强Ti基复合材料的制备及其摩擦学性能[J]. 摩擦学学报(中英文), 2024, 44(3): 280–291]. doi: [10.16078/j.tribology.2022252](https://doi.org/10.16078/j.tribology.2022252).
- [9] Wang Wen, Xin Chang, Feng Zaiqiang, et al. Ceramic coatings by microarc oxidation of Ti and Al alloys[J]. Surfaces and Interfaces, 2022, 33: 102260. doi: [10.1016/j.surfin.2022.102260](https://doi.org/10.1016/j.surfin.2022.102260).
- [10] Ren Jia, Liu Xiubo, Yu Pengcheng, et al. Effect of normal load on tribological properties of Ni60/h-BN self-lubricating anti-wear composite coating on Ti6Al4V alloy by laser cladding[J]. Tribology, 2015, 35(4): 407–414 (in Chinese) [任佳, 刘秀波, 余鹏程, 等. 不同载荷下钛合金激光熔覆Ni60/h-BN自润滑耐磨复合涂层的摩擦学性能[J]. 摩擦学学报, 2015, 35(4): 407–414]. doi: [10.16078/j.tribology.2015.04.008](https://doi.org/10.16078/j.tribology.2015.04.008).
- [11] Yan Qi, Chen Biao, Ye Wenting, et al. Simultaneously improving mechanical, thermal, and anti-wear properties of Ti alloys using 3D-networked graphene as reinforcement[J]. Carbon, 2023, 213: 118152. doi: [10.1016/j.carbon.2023.118152](https://doi.org/10.1016/j.carbon.2023.118152).
- [12] Tarbokov V A, Pavlov S K, Remnev G E, et al. Titanium alloy surface complex modification[J]. Metallurgist, 2019, 62(11): 1187–1193. doi: [10.1007/s11015-019-00772-4](https://doi.org/10.1007/s11015-019-00772-4).
- [13] Parida A K, Rao P V, Ghosh S. Machinability study of Ti-6Al-4V alloy using solid lubricant[J]. Sādhanā, 2020, 45(1): 250. doi: [10.1007/s12046-020-01405-2](https://doi.org/10.1007/s12046-020-01405-2).
- [14] Zhao Qiancheng, Cao Wenhui, Song Junjie, et al. Preparation of MoS<sub>2</sub> thin films on textured surfaces of titanium alloy and study of fretting tribological performance[J]. Tribology, 2024, 44(6): 842–853 (in Chinese) [赵乾程, 曹文辉, 宋俊杰, 等. 织构化钛合金表面MoS<sub>2</sub>薄膜的制备及其微动摩擦学性能研究[J]. 摩擦学学报(中英文), 2024, 44(6): 842–853]. doi: [10.16078/j.tribology.2023030](https://doi.org/10.16078/j.tribology.2023030).
- [15] Wang Wei, Gong Penghui, Hou Tingli, et al. Tribological performances of BP/TiO<sub>2</sub> nanocomposites as water-based lubrication additives for titanium alloy plate cold rolling[J]. Wear, 2022, 494: 204278. doi: [10.1016/j.wear.2022.204278](https://doi.org/10.1016/j.wear.2022.204278).
- [16] Yang Ye, Zhang Chenhui, Dai Yuanjing, et al. Tribological properties of titanium alloys under lubrication of SEE oil and aqueous solutions[J]. Tribology International, 2017, 109: 40–47. doi: [10.1016/j.triboint.2016.11.040](https://doi.org/10.1016/j.triboint.2016.11.040).
- [17] Luan Junji, Gao Jianguo, Cao Lei, et al. Tribological properties of micro-arc oxidized TC4 titanium alloy under the action of oil-soluble organic molybdenum additives[J]. Tribology, 2022, 42(2): 294–304 (in Chinese) [栾俊吉, 高建国, 曹磊, 等. 油溶性有机钼添加剂作用下微弧氧化改性TC4钛合金的摩擦学性能[J]. 摩擦学学报, 2022, 42(2): 294–304]. doi: [10.16078/j.tribology.2021033](https://doi.org/10.16078/j.tribology.2021033).
- [18] Zhou Xinxin, Pang Xianjuan, Yue Shiwei, et al. Tribological properties of combination of surface texture and ionic liquids[J]. Tribology, 2021, 41(6): 995–1003 (in Chinese) [周鑫鑫, 逢显娟, 岳世伟, 等. 表面结构与离子液体润滑组合体系的摩擦学性能研究[J]. 摩擦学学报, 2021, 41(6): 995–1003]. doi: [10.16078/j.tribology.2021109](https://doi.org/10.16078/j.tribology.2021109).
- [19] Amanov A, Sasaki S. A study on the tribological characteristics of duplex-treated Ti–6Al–4V alloy under oil-lubricated sliding conditions[J]. Tribology International, 2013, 64: 155–163. doi: [10.1016/j.triboint.2013.03.015](https://doi.org/10.1016/j.triboint.2013.03.015).
- [20] Jin Feng, Ni Jia, Zhang Zhihao, et al. Viscosity-temperature characteristics, hot corrosion, and thermal barrier properties of new glass lubricants containing NaCl for the extrusion of titanium alloys[J]. Chinese Journal of Engineering, 2018, 40(6): 721–728 (in Chinese) [金峰, 倪嘉, 张志豪, 等. 钛合金挤压用含NaCl新型玻璃润滑剂的黏-温特性、热腐蚀及热障性能[J]. 工程科学学报, 2018, 40(6): 721–728]. doi: [10.13374/j.issn2095-9389.2018.06.010](https://doi.org/10.13374/j.issn2095-9389.2018.06.010).
- [21] Duan Linlin, Jia Dan, Li Jian, et al. Nanostructured lubricant additives for titanium alloy: Lubrication by the solid-liquid interface with Coulomb repulsion[J]. Friction, 2024, 12(7): 1564–1579. doi: [10.1007/s40544-023-0835-6](https://doi.org/10.1007/s40544-023-0835-6).
- [22] Hod O, Meyer E, Zheng Quanshui, et al. Structural superlubricity and ultralow friction across the length scales[J]. Nature, 2018, 563(7732): 485–492. doi: [10.1038/s41586-018-0704-z](https://doi.org/10.1038/s41586-018-0704-z).
- [23] Nan Rong, Cai Jianhua, Yang Jian, et al. A review of corrosion resistance of titanium and titanium alloys[J]. Titanium Industry Progress, 2023, 40(5): 40–48 (in Chinese) [南榕, 蔡建华, 杨健, 等. 钛及钛合金腐蚀行为研究进展[J]. 钛工业进展, 2023, 40(5): 40–48]. doi: [10.13567/j.cnki.issn1009-9964.2023.05.013](https://doi.org/10.13567/j.cnki.issn1009-9964.2023.05.013).
- [24] Xu Yidong, Qi Jiahui, Nutter J, et al. Correlation between the

- formation of tribofilm and repassivation in biomedical titanium alloys during tribocorrosion[J]. *Tribology International*, 2021, 163: 107147. doi: [10.1016/j.triboint.2021.107147](https://doi.org/10.1016/j.triboint.2021.107147).
- [25] Cai Meirong, Yu Qiangliang, Liu Weimin, et al. Ionic liquid lubricants: when chemistry meets tribology[J]. *Chemical Society Reviews*, 2020, 49(21): 7753–7818. doi: [10.1039/d0cs00126k](https://doi.org/10.1039/d0cs00126k).
- [26] Rahman M H, Khajeh A, Panwar P, et al. Recent progress on phosphonium-based room temperature ionic liquids: Synthesis, properties, tribological performances and applications[J]. *Tribology International*, 2022, 167: 107331. doi: [10.1016/j.triboint.2021.107331](https://doi.org/10.1016/j.triboint.2021.107331).
- [27] Fan Mingjin, Jin Yaying, Han Yunyan, et al. The effect of chemical structure on the tribological performance of perfluorosulfonate ILs as lubricants for Ti-6Al-4V tribopairs[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2021, 321: 114286. doi: [10.1016/j.molliq.2020.114286](https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.114286).
- [28] Davis B, Schueller J K, Huang Yong. Study of ionic liquid as effective additive for minimum quantity lubrication during titanium machining[J]. *Manufacturing Letters*, 2015, 5: 1–6. doi: [10.1016/j.mfglet.2015.04.001](https://doi.org/10.1016/j.mfglet.2015.04.001).
- [29] Li Haolin, Xu Fan, Wang Ying, et al. Tribological properties of heterocyclic ionic liquids as lubricants for titanium alloys[J]. *Tribology*, 2022, 43(8): 890–904 (in Chinese) [李皓琳, 徐帆, 王莹, 等. 杂环离子液体作为钛合金润滑剂的摩擦学性能研究[J]. *摩擦学学报*, 2022, 43(8): 890–904]. doi: [10.16078/j.tribology.2022146](https://doi.org/10.16078/j.tribology.2022146).
- [30] Jiménez A E, Bermúdez M D. Ionic liquids as lubricants of titanium–steel contact. part 3. Ti6Al4V lubricated with imidazolium ionic liquids with different alkyl chain lengths[J]. *Tribology Letters*, 2010, 40(2): 237–246. doi: [10.1007/s11249-010-9633-1](https://doi.org/10.1007/s11249-010-9633-1).
- [31] Zhang Hang, Li Mingtao, Yang Bolun. Design, synthesis, and analysis of thermophysical properties for imidazolium-based geminal dicationic ionic liquids[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2018, 122(5): 2467–2474. doi: [10.1021/acs.jpcc.7b09315](https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b09315).
- [32] Li Haolin, Ma Lin, Wen Ping, et al. Molecular structure insight into the tribological behavior of sulfonate ionic liquids as lubricants for titanium alloys[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2022, 357: 119082. doi: [10.1016/j.molliq.2022.119082](https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.119082).
- [33] Barnhill W C, Qu Jun, Luo Huimin, et al. Phosphonium-organophosphate ionic liquids as lubricant additives: effects of cation structure on physicochemical and tribological characteristics[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6(24): 22585–22593. doi: [10.1021/am506702u](https://doi.org/10.1021/am506702u).
- [34] Khan N A, Jhung S H. Adsorptive removal and separation of chemicals with metal-organic frameworks: Contribution of  $\pi$ -complexation[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, 325: 198–213. doi: [10.1016/j.jhazmat.2016.11.070](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.11.070).
- [35] Song Wei, Campen S, Shiel H, et al. Position of carbonyl group affects tribological performance of ester friction modifiers[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2024, 16(11): 14252–14262. doi: [10.1021/acsami.3c16432](https://doi.org/10.1021/acsami.3c16432).
- [36] Lin Dehui, Lopez-Sanchez P, Selway N, et al. Viscoelastic properties of pectin/cellulose composites studied by QCM-D and oscillatory shear rheology[J]. *Food Hydrocolloids*, 2018, 79: 13–19. doi: [10.1016/j.foodhyd.2017.12.019](https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2017.12.019).
- [37] Matczak L, Johanning C, Gil E, et al. Effect of cation nature on the lubricating and physicochemical properties of three ionic liquids[J]. *Tribology International*, 2018, 124: 23–33. doi: [10.1016/j.triboint.2018.03.024](https://doi.org/10.1016/j.triboint.2018.03.024).
- [38] Yan Yaojie, Zhang Xiaozhi, Cui Yuhong, et al. Fabrication of ionic liquid-functionalized covalent organic frameworks for friction and wear reduction[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2023, 382: 122026. doi: [10.1016/j.molliq.2023.122026](https://doi.org/10.1016/j.molliq.2023.122026).
- [39] Han Yunyan, Fan Xiaoli, Fan Mingjin, et al. Tribological properties and mechanism of poly (ester) ionic liquids as lubricants for magnesium alloys[J]. *Tribology*, 2022, 42(2): 254–264 (in Chinese) [韩云燕, 范晓丽, 凡明锦, 等. 多库酯类离子液体作为镁合金润滑剂的摩擦学性能及机理研究[J]. *摩擦学学报*, 2022, 42(2): 254–264]. doi: [10.16078/j.tribology.2020237](https://doi.org/10.16078/j.tribology.2020237).
- [40] Chen Lu, Tu Nan, Wei Qianyang, et al. Inhibition of cold-welding and adhesive wear occurring on surface of the 6061 aluminum alloy by graphene oxide/polyethylene glycol composite water-based lubricant[J]. *Surface and Interface Analysis*, 2022, 54(3): 218–230. doi: [10.1002/sia.7044](https://doi.org/10.1002/sia.7044).
- [41] Song Yuxi, Fukuzawa K, Hirayama T, et al. Effects of polarity of polymers on conformation and lubricating film formation of adsorbed films[J]. *Macromolecules*, 2023, 56(5): 1954–1964. doi: [10.1021/acs.macromol.2c02238](https://doi.org/10.1021/acs.macromol.2c02238).
- [42] Li Yi, Zhang Songwei, Ding Qi, et al. The corrosion inhibiting and tribological properties of novel benzotriazole based ionic liquids[J]. *Tribology*, 2019, 39(3): 279–286 (in Chinese) [李毅, 张松伟, 丁奇, 等. 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[J]. *摩擦学学报*, 2019, 39(3): 279–286]. doi: [10.16078/j.tribology.2019008](https://doi.org/10.16078/j.tribology.2019008).
- [43] Barbosa L C, da C Nascimento M V, de Queiroz F Araújo O, et al. A cleaner and more sustainable decarbonation process via ionic-liquid absorption for natural gas with high carbon dioxide content[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 242: 118421. doi: [10.1016/j.jclepro.2019.118421](https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.118421).
- [44] Zhao Wenjie, Huang Deming, Wang Liping, et al. Influence of chain length on the Micro/nano-tribological properties of ionic liquid ultra-thin films[J]. *Tribology*, 2010, 30(6): 614–619 (in Chinese) [赵文杰, 黄德明, 王立平, 等. 链长对离子液体超薄膜微/纳摩擦学性能的影响[J]. *摩擦学学报*, 2010, 30(6): 614–619]. doi: [10.16078/j.tribology.2010.06.008](https://doi.org/10.16078/j.tribology.2010.06.008).