

DOI: 10.3969/j.issn.0254-0150.2016.03.023

离子液体在润滑脂中的导电性和摩擦学性能研究

王国刚¹ 赵悦菊¹ 舒宗英² 夏延秋² 吴浩²

(1. 北京国电富通科技发展有限责任公司 北京 100070;

2. 华北电力大学能源动力与机械工程学院 北京 102206)

摘要: 以聚亚烷基二醇 (PAG) 为基础油, LiBF₄ 和 LiNTf₂ 锂盐为添加剂原位形成离子液体; 制备以离子液体为基础油, 以高碱值复合磺酸钙为稠化剂的导电润滑脂, 考察其体积电阻率、接触电阻等导电性, 在 MFT-R4000 高速往复摩擦磨损试验机上评定其摩擦学性能, 并采用超高分辨率场发射扫描电子显微镜进行表面分析。结果表明: LiBF₄ 和 LiNTf₂ 可显著提高高碱值复合磺酸钙基脂的导电性, 且 LiBF₄ 比 LiNTf₂ 导电效果更好; 在摩擦过程中 LiBF₄ 能在摩擦副之间形成摩擦保护膜, 因而其具有优异的减摩抗磨作用; 含质量分数 2% LiBF₄ 的高碱值复合磺酸钙基导电润滑脂, 其导电性和摩擦学性能明显优于商用电力复合脂, 可作为新型电力复合脂使用。

关键词: 导电润滑脂; 导电性; 减摩抗磨; 锂盐

中图分类号: TE626.4 **文献标志码:** A **文章编号:** 0254-0150 (2016) 03-118-05

Conductivity and Tribological Performances of Ionic Liquid as Base Oil of Greases

WANG Guogang¹ ZHAO Yueju¹ SHU Zongying² XIA Yanqiu² WU Hao²

(1. Beijing Guodian Futong Science and Technology Development Co., Ltd., Beijing 100070, China;

2. School of Energy and Mechanical Engineering, North China Electric Power University, Beijing 102206, China)

Abstract: Overbased calcium sulfonate electrical joint complex grease were prepared using polyalkylene glycol (PAG) and LiBF₄, LiNTf₂ in situ formed ionic liquids as base oil. The volume resistivity and contact resistance for the electrical joint complex grease were investigated. Its tribological properties were evaluated by a MFT-R4000 high-speed reciprocating friction and wear tester, and the worn scar surface was analyzed by high resolution field emission scanning electron microscope. The results show that LiBF₄ and LiNTf₂ can significantly improve the conductivity of the grease, and the conductivity of LiBF₄ is better than that of LiNTf₂. During the friction process, LiBF₄ can form friction protection film on the friction surface, so it possesses better friction reducing and wear resistance. When the weight of additive LiBF₄ is 2%, the performance of the prepared grease is obviously better than that of commercially electrical joint compounded grease, it can be used as a novel electrical joint compounded grease.

Keywords: electrical joint compounded grease; conductivity; antifric-tion-wear; lithium salt

电气设备在长期运行后, 导线及接头处发热甚至熔断是频发性事故。接头处如隔离开关触头、母排接头、传感器、电刷、电车受电弓和馈电线等的温升对电气设备的安全运行存在很大的威胁。在接头处涂敷电力复合脂可以有效地减小接触电阻, 降低接触面的温升, 从而降低事故发生率。过去一段时间采用较多的方法是在接触面搪锡或镀银, 涂敷凡士林或含银、

铜等金属粉末的电力复合脂^[1-5], 但这些方法成本高, 难以大规模应用。

用于电气设备上的电力复合脂除了要具备润滑与防护功能外, 还应该具有一定的导电性及腐蚀性低^[6-7]。研究表明, 四氟硼酸锂 (LiBF₄) 和六氟磷酸锂 (LiPF₆) 等锂盐作为润滑脂添加剂具有良好的导电性能及一定的摩擦性能^[8-9], 且化学稳定性和热稳定性较好^[10-13], 可作为电力复合脂的添加剂。高碱值复合磺酸钙基脂是近年来发展起来的一种具有普适性的新型润滑脂产品, 研究人员已对其制备工艺及摩擦学机制做了较多的研究^[10-14], 但作为电力润滑脂的研究尚不多见。本文作者针对电力复合脂的要

收稿日期: 2015-05-20

作者简介: 赵悦菊 (1982—), 女, 博士, 高级工程师, 研究方向为电力新材料。E-mail: zhaoyueju@sgepri.sgcc.com.cn.

通讯作者: 王国刚 (1975—), 男, 博士, 高级工程师, 研究方向为电力新材料。E-mail: wangguogang@sgepri.sgcc.com.cn

求,以聚亚烷基二醇(PAG)和 LiBF_4 、 LiNTf_2 锂盐制备的离子液体为基础油,以高碱值复合磺酸钙为稠化剂,制备一种导电润滑脂,并对其导电性和摩擦学性能进行了研究。

1 实验部分

1.1 实验材料

基础油PAG和高碱值石油磺酸钙T106D由陶氏化学太平洋有限公司提供;2种锂盐 LiBF_4 (质量分数99%) 和 LiPF_6 (质量分数99%)由上海中锂实业有限公司提供;醋酸(AR)、硼酸(AR)和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 由国药集团化学试剂有限公司提供;12-羟基硬脂酸由长沙众城石油化工有限公司提供。

1.2 导电润滑脂制备工艺

分别将质量分数1%~5%的添加剂 LiBF_4 和 LiNTf_2 锂盐溶于PAG中,原位形成了离子液体^[15],然后将离子液体与将基础油与T106D混合置于烧杯内搅拌并升温至80℃,加入适量冰醋酸将T106D转化完全后升温至100℃,加入硼酸、12-羟基硬脂酸、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 将温度升至120℃维持1h,然后以20℃为单位逐渐将温度升至200℃进行高温炼制,室温冷却,加入锂盐添加剂,研磨3遍,即得导电润滑脂。

1.3 导电润滑脂理化性能测试

按照国家标准GB/T 4929、GB/T 269和GB/T 7326分别对润滑脂的滴点、锥入度和铜片腐蚀进行测试;分别采用DDSJ-308A电导率仪和GEST-121体积表面电阻率测试仪对导电润滑脂的电导率和体积电阻率进行测试;采用HLY-200A回路电阻测试仪测试导电润滑脂的接触电阻。

1.4 导电润滑脂的摩擦学性能研究

用MFT-R4000高速往复摩擦磨损试验仪对制备的导电润滑脂进行摩擦磨损实验。实验载荷为50、100和150N,频率为5Hz,行程为5mm,时间为30min。实验上试球选用直径为5mm、硬度为Hv710的AISI52100钢球,底盘选用硬度为Hv260的AISI52100钢盘,直径为24mm。实验前后用丙酮超声清洗试样,然后采用OLS4000三维形貌测量仪测量上试球磨损体积,用美国FEI公司生产的Nova Nano SEM50系列超高分辨率扫描电镜观测磨痕的表面形貌。

2 结果与讨论

2.1 导电润滑脂的基本理化性能

图1、2分别示出了导电润滑脂的体积电阻率和电导率随锂盐添加剂质量分数变化的曲线。可以看出,加入锂盐之后降低了高碱值复合磺酸钙基脂的体积电阻率,提高了电导率,说明 LiBF_4 和 LiNTf_2 两种

锂盐添加剂对提高高碱值复合磺酸钙基脂导电性的作用很大。

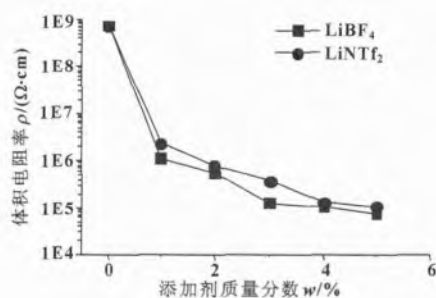


图1 添加剂含量对体积电阻率影响

Fig 1 Effect of additive concentration on volume resistivity

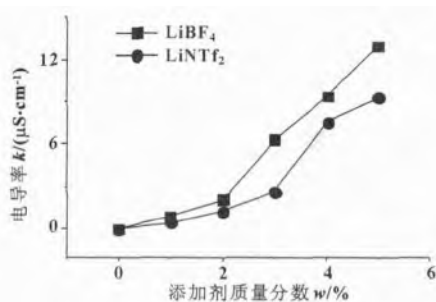


图2 添加剂含量对电导率影响

Fig 2 Effect of additive concentration on conductivity

图3示出了导电润滑脂的锥入度随添加剂质量分数变化的曲线,图中显示 LiBF_4 和 LiNTf_2 两种锂盐降低了高碱值复合磺酸钙基脂的锥入度。

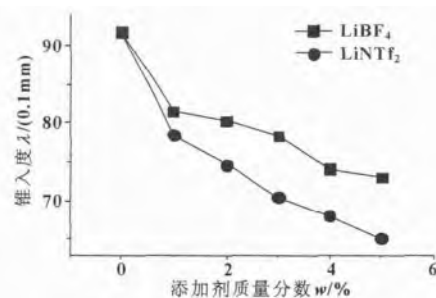


图3 添加剂含量对锥入度影响

Fig 3 Effect of additive concentration on penetration

表1示出了导电润滑脂的滴点、接触电阻和铜片腐蚀实验数据。可以看出, LiBF_4 降低了高碱值复合磺酸钙基脂的滴点,而 LiNTf_2 则提高了其滴点;2种锂盐均可有效地降低高碱值复合磺酸钙基脂的接触电阻,从而可降低电气设备接头处的温升,对接头起到保护作用;2种锂盐均会轻微加速铜片的腐蚀。

表 1 导电润滑脂滴点、接触电阻及铜片腐蚀

Table 1 The dropping point, contact resistance and copper corrosion of electrical joint compounded greases

	滴点 $t/^\circ\text{C}$	接触电阻及稳定系数			铜片腐蚀 (100 $^\circ\text{C}$, 24 h)
		初始 $R/\mu\Omega$	结束 $R/\mu\Omega$	稳定系数	
商用脂	290	110.2	110.8	1.005	1b
基脂	231	95.7	95.4	1.001	1a
基脂 + 1% LiBF_4	200	72.8	72.7	1.001	1b
基脂 + 2% LiBF_4	195	69.2	69.2	1.000	1b
基脂 + 3% LiBF_4	194	82.5	82.1	1.004	1b
基脂 + 4% LiBF_4	220	77.3	77.0	1.004	1b
基脂 + 5% LiBF_4	211	80.3	80.2	1.001	1b
基脂 + 1% LiNTf_2	270	65.3	65.4	1.002	1b
基脂 + 2% LiNTf_2	251	60.8	60.7	1.002	1b
基脂 + 3% LiNTf_2	257	45.7	45.6	1.002	1b
基脂 + 4% LiNTf_2	249	65.5	65.7	1.003	1b
基脂 + 5% LiNTf_2	263	82.1	81.9	1.002	1b

2.2 导电润滑脂摩擦学性能

图 4 示出了所制备的导电润滑脂在不同载荷下的摩擦因数。可以看出, LiBF_4 作为添加剂对于高碱值复合磺酸钙基脂具有减摩作用, 这可能是由于添加 LiBF_4 后润滑脂更易于在摩擦副表面形成摩擦反应膜; 随着载荷的增大, 其摩擦因数变化不大, 说明该导电润滑脂具有良好的极压性能。而 LiNTf_2 对高碱值复合磺酸钙基脂几乎没有减摩作用, 甚至会影响高碱值复合磺酸钙基脂的减摩效果。

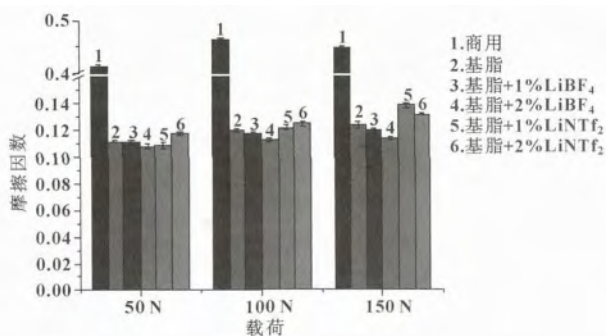


图 4 不同载荷下的摩擦因数

Fig 4 Friction coefficient under different load

图 5 示出了导电润滑脂润滑时在不同载荷下试球的磨损体积。可知, 磨损体积随着载荷的增大而增大, 而在相同载荷下含添加剂的导电润滑脂润滑下的钢-钢摩擦副磨损体积减小, 说明 LiBF_4 和 LiNTf_2 两

种锂盐作为高碱值复合磺酸钙基脂的添加剂还可以起到抗磨的作用, 且 LiBF_4 抗磨效果优于 LiNTf_2 。

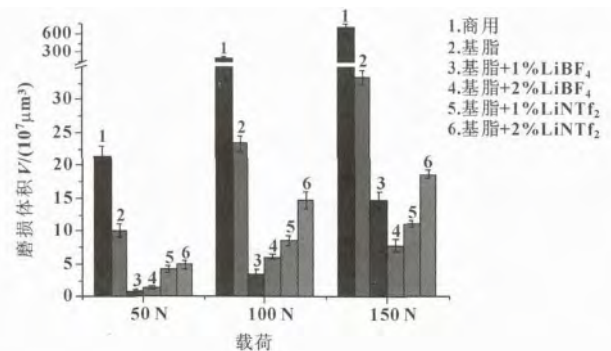
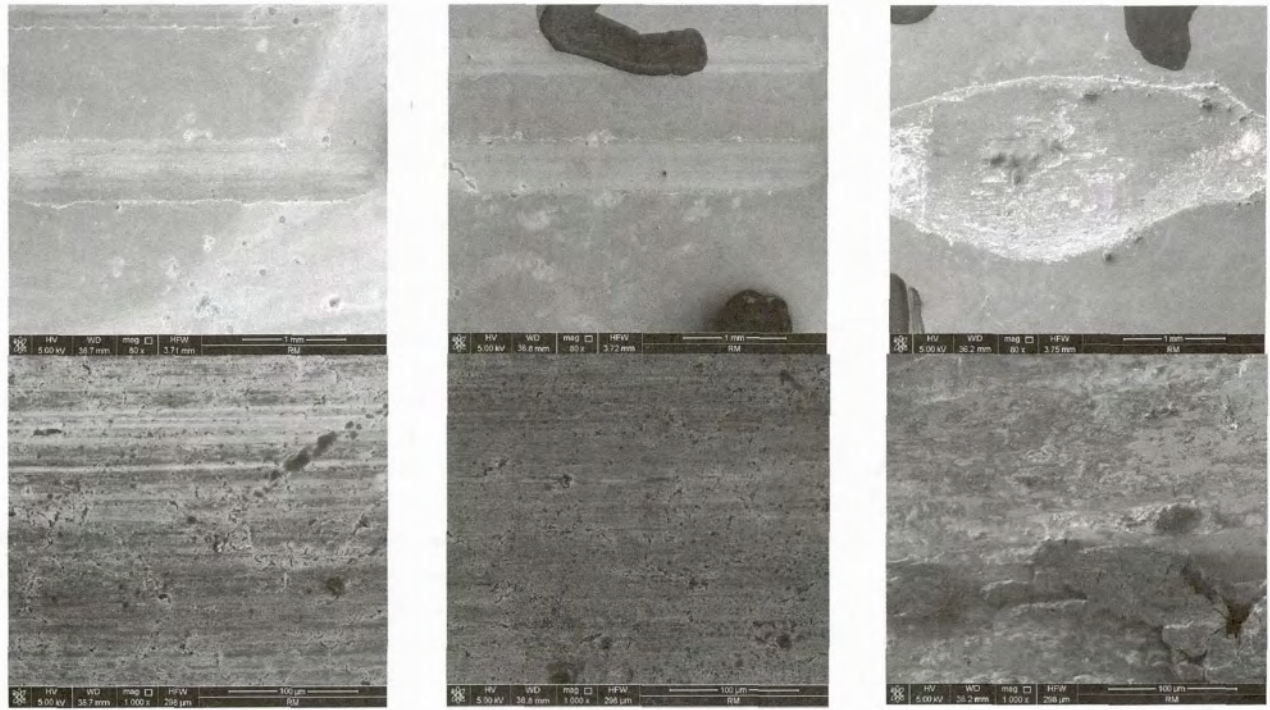


图 5 不同载荷下的磨损体积

Fig 5 Worn volume under different load

图 6 (a)、(b)、(c) 分别示出了高碱值复合磺酸钙基脂、添加剂为 2% LiBF_4 的导电润滑脂和商用导电润滑脂在载荷为 100 N 时磨痕表面形貌的 80 倍 (左图) 和 1 000 倍 (右图) SEM 图。可以看出, 商用电力复合脂润滑时的摩擦表面极不平整, 且表面有大量的剥落现象; 高碱值复合磺酸钙基脂润滑时的摩擦表面几乎没有剥落现象, 但有少量的犁沟; 而含 2% LiBF_4 的导电润滑脂润滑时的摩擦表面最为光滑, 未观测到犁沟及剥落现象, 但磨痕表面较黑且有较多小黑点, 说明摩擦过程中含锂盐添加剂的导电润滑脂氧化情况比高碱值复合磺酸钙基脂略微严重。



(a) 高碱值复合磺酸钙基脂润滑时磨痕表面形貌 (b) 含2% LiBF₄导电润滑脂润滑时磨痕表面形貌 (c) 商用电力复合脂润滑时磨痕表面形貌

图6 不同润滑脂润滑时磨痕表面形貌

Fig 6 Surface morphologies of wear scar lubricated by overbased calcium sulfonate complex grease (a) ,
conductive complex grease with 2% LiBF₄ (b) , commercial electrical joint compound grease (c)

图7 (a)、(b)、(c) 分别示出了高碱值复合磺酸钙基脂、添加剂为2% LiBF₄的导电润滑脂和商用

电力复合脂润滑时磨痕表面能谱 (EDS) 图。

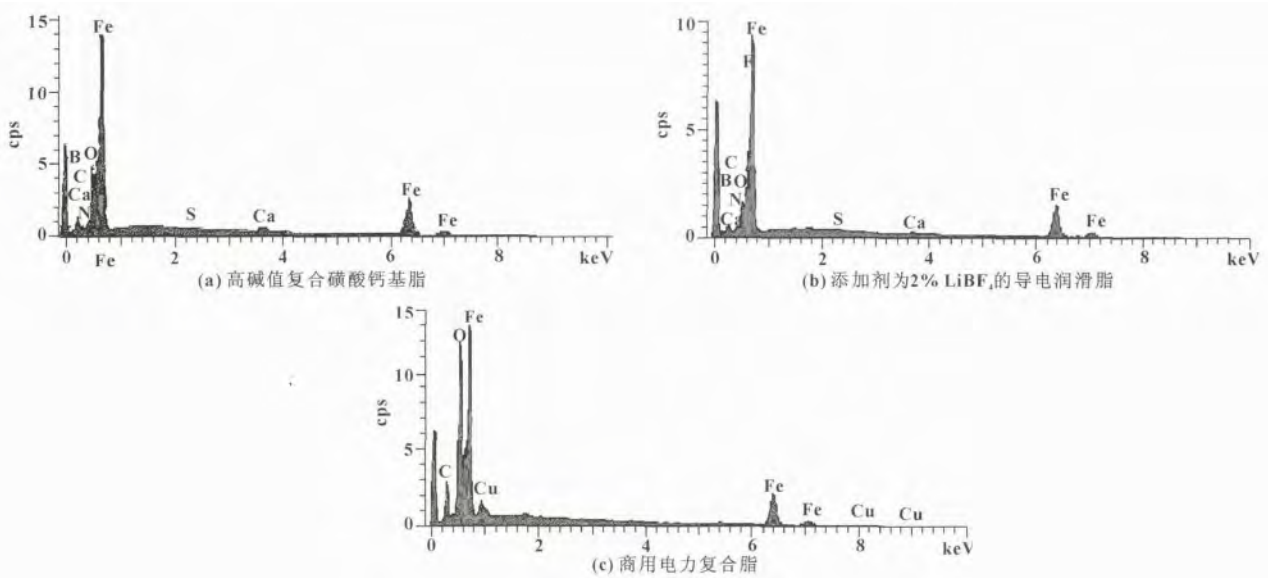


图7 不同润滑脂润滑时磨痕表面 EDS 图

Fig 7 EDS of wear scar lubricated by overbased calcium sulfonate complex grease (a) ,
conductive complex grease with 2% LiBF₄ (b) , commercial electrical joint compound grease (c)

可以看出,含 LiBF_4 的导电润滑脂润滑下的磨痕表面检测出的元素最多,推测是由于在摩擦副之间生成了含有 CaF_2 及 FeS 或者 CO_3^{2-} 等具有优异减摩抗磨性能的摩擦保护膜,使得含 LiBF_4 的导电润滑脂具有最为优异的摩擦学性能。表2示出了含 LiBF_4 的导电润滑脂的元素分布,可以发现,硫和氟元素的提高,提高了摩擦副的润滑性能,而碳、氧和钙降低对提高导电性有益。

表2 两种润滑脂磨斑表面元素含量

Table 2 Surface element content of two kinds of greases %

润滑脂	B	C	O	F	S	Ca	Fe
2% LiBF_4 的导电润滑脂	1.69	4.29	2.04	1.47	0.11	0.58	89.82
高碱值复合磺酸钙基脂	2.46	4.63	5.26	—	0.08	1.34	86.24

3 结论

制备了以 PAG 为基础油,高碱值复合磺酸钙为稠化剂, LiBF_4 和 LiNTf_2 锂盐为添加剂的导电润滑脂,并考察其导电性能和摩擦学性能,结果表明:

(1) LiBF_4 和 LiNTf_2 可显著提高高碱值复合磺酸钙基脂的导电性,且 LiBF_4 比 LiNTf_2 导电效果更好;

(2) LiBF_4 在导电润滑脂中具有优异的减摩抗磨作用,可能是由于其在摩擦副之间能形成具有优异减摩抗磨性能的 CaF_2 、 FeS 等摩擦保护膜;

(3) 制备的含 2% LiBF_4 的高碱值复合磺酸钙基导电润滑脂,其导电性和摩擦学性能明显优于商用电力复合脂,可作为新型电力复合脂。

参考文献

- 【1】李星伟,王国刚,强春娟. 电力复合脂对金属导体连接耐腐蚀性能的试验研究[J]. 电力建设 2012 32(8): 99-102.
LI X W, WANG G G, QIANG C M. Experimental study on the influence of electrical joint compound on anticorrosion property of electrical contact [J]. Electric Power Construction 2012 32(8): 99-102.
- 【2】陈河山. 导电膏在电气连接中的应用[J]. 设备管理与维修, 2004(6): 34.
CHEN H S. Conductive paste used in the electrical connection [J]. Equipment Management and Maintenance 2004(6): 34.
- 【3】CHAI L Y, ZHONG H, WU H. Preparation of silver powder for conductive paste [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 1994 4(1): 33-36.
- 【4】WU H, LI J. Preparation of solvent-free UV-curable conductive silver paste and its application in screen printing [C]. Beijing: RadTech Asia 2013 proceedings 2013.
- 【5】LI X X, ZHENG B Y, XU L M et al. Study on properties of conductive adhesive prepared with silver nanoparticles modified by

silane coupling agent [J]. Rare Metal Materials and Engineering 2012 41(1): 24-27.

- 【6】葛翔宇, 夏延秋, 舒宗英. 离子液体作为润滑脂添加剂的导电性和摩擦学性能[J]. 石油炼制与化工 2015 46(4): 78-82.
GE X Y, XIA Y Q, SHU Z Y. Conductivity and tribological properties of ionic liquid as grease additives [J]. Petroleum Processing and Petrochemicals 2015 46(4): 78-82.
- 【7】王骏遥, 夏延秋. 导电复合锂基润滑脂润滑的制备及性能研究[J]. 润滑与密封 2015 40(3): 79-83.
WANG J Y, XIA Y Q. Preparation and properties study of conductive lithium complex grease [J]. Lubrication Engineering, 2015 40(3): 79-83.
- 【8】曾晖, 陈晓南, 陈哲, 等. 润滑脂组成对复合锂基润滑脂微观结构影响的研究[J]. 润滑与密封 2011 36(8): 42-47.
ZENG H, CHEN X N, CHEN Z, et al. Influence of composition of complex lithium-based lubricant grease on the microstructure [J]. Lubrication Engineering 2011 36(8): 42-47.
- 【9】于唯, 董元虎, 贾文, 等. 复合锂基润滑脂实验室制备工艺研究[J]. 润滑与密封 2013 38(1): 92-95.
YU W, DONG Y H, JIA W, et al. Study on the processing technology of complex lithium grease in laboratory [J]. Lubrication Engineering 2013 38(1): 92-95.
- 【10】王洁, 宋海燕. 锂离子电池用四氟硼酸锂的制备方法[J]. 化工生产与技术 2013 20(1): 9-11.
WANG J, SONG H Y. Preparation methods of lithium tetrafluoroborate used in lithium ion battery [J]. Chemical Production and Technology 2013 20(1): 9-11.
- 【11】FAN X, XIA Y, WANG L, et al. Study of the conductivity and tribological performance of ionic liquid and lithium greases [J]. Tribology Letters 2014 53(1): 281-291.
- 【12】SONG Z, LIANG Y, FAN M, et al. Lithium-based ionic liquids functionalized by sym-triazine and cyclotri-phosphazene as high temperature lubricants [J]. Tribology International 2014, 70(2): 136-141.
- 【13】乔鹏, 夏延秋, 侯冲, 等. 含炭黑润滑脂的摩擦磨损与导电性能研究[J]. 电力建设 2014 35(6): 112-116.
QIAO P, XIA Y Q, HOU C, et al. Tribological properties and conductivity of lubricating grease containing carbon black [J]. Electric Power Construction 2014 35(6): 112-116.
- 【14】闻振中, 夏延秋, 刘志鲁. 碱性复合磺酸钙基脂的摩擦学性能及机理[J]. 石油学报(石油加工), 2013 29(1): 151-156.
WEN Z Z, XIA Y Q, LIU Z L. Tribological behavior and mechanism of overbased complex calcium sulfonate grease [J]. Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section) 2013 29(1): 151-156.
- 【15】FAN M, LIANG Y, ZHOU F, et al. Dramatically improved friction reduction and wear resistance by in situ formed ionic liquids [J]. Rsc Advances 2012 2(17): 6824-6830.