

シアノ系イオン液体の潤滑特性に対する相対湿度の影響

Effect of relative humidity on lubricating properties of cyano-based ionic liquids

関西大・理工（正）*川田 将平 東理大・工（学）丹治 隼輔 東理大・工（学）小林 生

東理大・工（正）宮武 正明 東理大・工（正）佐々木 信也

Shouhei Kawada*, Shunsuke Tanji**, Jo Kobayashi**, Masaaki Miyatake**, Shinya Sasaki**

*Kansai University, **Tokyo University of Science

1. はじめに

イオン液体は、陽イオンと陰イオンのみから構成され、液体として存在するユニークな物質群である。イオン液体の特徴として、熱安定性が優れていることが挙げられる。また、固体表面との電気的な相互作用により、電気二重層を形成する¹⁾ことが知られており、この吸着膜が摩擦低減効果を発揮すると期待されている²⁾。また、摩擦表面に電位を与えることで、イオン液体のシェルトン層を構成するイオン種や配向、拡散二重層厚さを制御し、摩擦係数を能動的に操作する試みが行われている^{3,4)}。一方で、イオン液体の電気二重層は、水分が混入することで大きく様相が変わる^{5,6)}ことが分かっており、潤滑特性の悪化や摩擦係数の操作に悪影響が出ると考えられる。したがって、摩擦雰囲気中の相対湿度が潤滑特性に与える影響を明らかにする必要がある。本研究においては、摩擦表面に電位を与えない状態で相対湿度を制御し、潤滑特性がどのように変化するか評価した。

2. 実験方法

摩擦試験は、相対湿度制御型ボール・オン・ディスク摩擦試験機を用いた。摩擦することでプラスにチャージし、イオン液体のアニオンによる電気二重層を形成すること模擬するため、試験片には SUJ2 ディスク ($\phi 24\text{ mm} \times 7.9\text{ mm}$, hardness of HRC 60, $R_a 0.05\text{ }\mu\text{m}$) と SUJ2 ボール ($\phi 4.0\text{ mm}$, 等級 G-28) を使用した。使用する潤滑剤において、フッ素系イオン液体は水と反応することで金属材料を腐食させることができること⁷⁾ため、腐食を引き起こさず、低摩擦を示すシアノ系イオン液体²⁾を使用した。イオン液体の構造式と略称を Table 1 に示す。アニオンは全てシアノ系アニオンであり、カチオンに大きな違いがある。[EMIM]カチオンはイオン液体の中でも親水性が高く、[P_{6,6,6,14}]カチオンは疎水性を示す。これにより親水性と疎水性の違いを評価する。すべてのイオン液体は IoLiTec 社製であり、純度 98%以上(水分含有量 < 10000ppm)となっている。しゅう動雰囲気は、垂直荷重 3.5N、速度 52mm/s、温度 25°C、摺動時間 1 時間、相対湿度 15%, 50%, 80%とした。しゅう動試験前にイオン液体の含水率をカールフィンシャー (MKC-710M, Kyoto Electronics Manufacturing Co., Ltd, JP) にて測定した。含水率はしゅう動試験と同じ相対湿度の条件で 1 時間静置した後測定した。しゅう動試験後、形状解析レーザー顕微鏡 (VK-X150, KEYENCE, JP) を用いて試験片の画像を取得した。

3. 実験結果

Table 2 に各相対湿度雰囲気下でイオン液体を静置した結果を示す。イオン液体の純度の違いにより、イオン液体毎の含水率に差が確認されたが、相対湿度が高くなることでイオン液体の含水率が増えることは確認されなかった。

Figure 1 に各相対湿度条件下における親水性イオン液体の摩擦挙動を示す。[EMIM][DCN]においては、すべての相対湿度で摩擦係数が 0.1 以下になったが、相対湿度が高いほどしゅう動途中の摩擦挙動が不安定であった。一方で、[EMIM][TCC]においては、相対湿度が上がるにつれて摩擦係数の上昇が確認された。次に、疎水性イオン液体の摩擦挙動を Fig. 2 に示す。両方のイオン液体とも、すべての相対湿度において、摩擦係数が 0.05 以下の低い値を示した。

Table 1 Chemical structures and names of used ionic liquids

[EMIM][DCN]	[EMIM][TCC]
[P _{6,6,6,14}][DCN]	[P _{6,6,6,14}][TCC]

また, $[P_{6,6,6,14}][DCN]$ においては, $[EMIM]$ カチオンと同様に, 最終的な摩擦係数に対する相対湿度の影響は小さかった. 一方で, 相対湿度が高い時, 摺動初期の摩擦係数が高かった. $[P_{6,6,6,14}][TCC]$ においては, 相対湿度が高いほど摩擦係数が高く, $[EMIM][TCC]$ と同様の傾向を示した.

Figure 3 にしゅう動試験終了後のボール試験片の摩耗痕直径を示す. その結果, 疎水性や親水性に関わらず, 相対湿度が上昇すると摩耗量が増えることが確認された. 一方で, 親水性カチオンである $[EMIM]$ カチオンにおいては, 相対湿度が 50%になった段階で摩耗量の大幅な増加が発生し, 疎水性カチオンである $[P_{6,6,6,14}]$ においては, 相対湿度 15%と 50%で大きな違いは確認されなかった.

以上の結果から, 親水性イオン液体においては, 相対湿度が上昇するにつれて, 潤滑特性が悪化することが確認された. これらのイオン液体は, 摩擦表面にアニオンリッチな潤滑膜を形成することで摩擦低減効果を発揮することが報告されているが, 霧囲気中の水分が摩擦界面に吸着層を形成することで, アニオン由来の吸着膜を脱離させている可能性が考えられる. 一方で, 疎水性イオン液体においても, 相対湿度が 80%になると, 親水性イオン液体と同様の傾向を示したが, 50%においては, 吸着膜が除去されず低摩擦・低摩耗を示したと考えられる.

Table 2 Water content of ionic liquids under several relative humidity measured by Karl Fischer Moisture Meter (unit = ppm)

	$[EMIM][DCN]$	$[EMIM][TCC]$	$[P_{6,6,6,14}][DCN]$	$[P_{6,6,6,14}][TCC]$
15%	2081.4	1586.7	4952.2	665.8
50%	2129.5	1618.6	4912.7	638.8
80%	2198.7	1604.3	4868.9	633.9

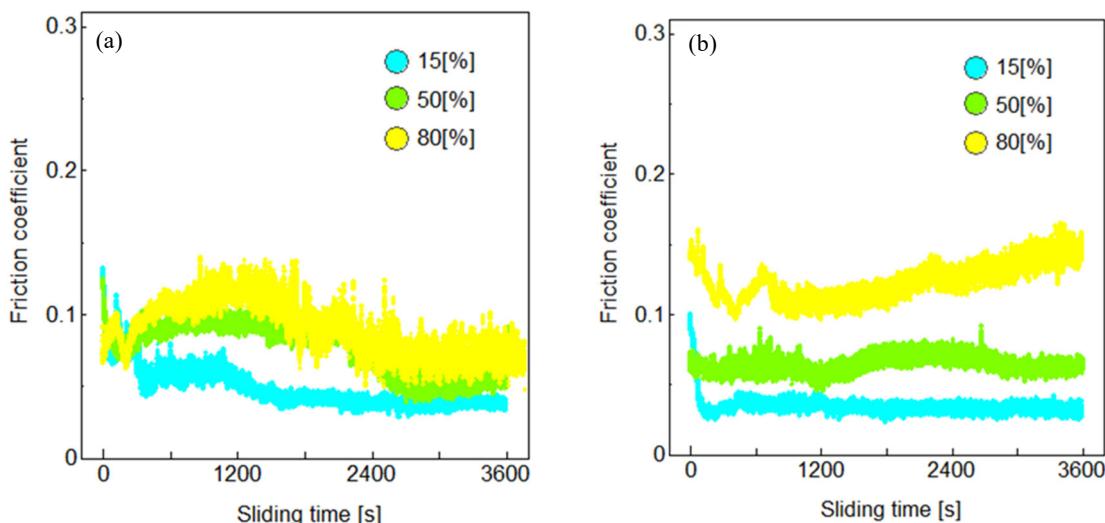


Fig. 1 Effect of relative humidity on friction coefficient behavior of hydrophilic ionic liquids
(a) $[EMIM][DCN]$, (b) $[EMIM][TCC]$

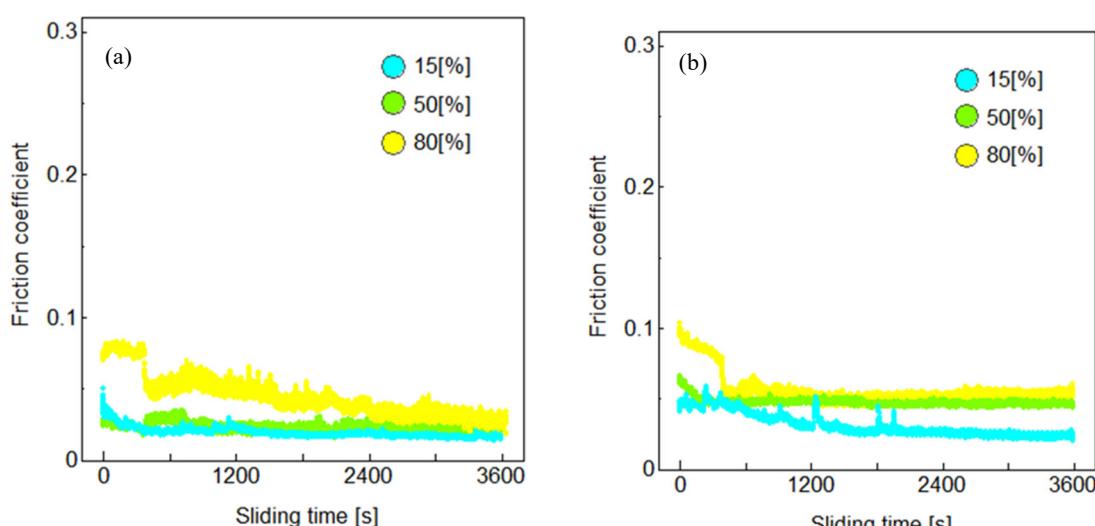


Fig. 1 Effect of relative humidity on friction coefficient behavior of hydrophobic ionic liquids
(a) $[P_{6,6,6,14}][DCN]$, (b) $[P_{6,6,6,14}][TCC]$

4. 結言

親水性イオン液体と疎水性イオン液体の潤滑特性に対する、摩擦雰囲気中の相対湿度の影響を調査した結果、以下の結果が得られた。親水性イオン液体は、雰囲気中の水分を吸収するため、相対湿度が上がるにつれ、潤滑特性が悪化する。一方で、疎水性イオン液体においては、相対湿度 50%においても低摩擦・低摩耗を示した。これは、摩擦界面に形成されるイオン液体由来の潤滑膜と水和層の関係が影響していると考えられる。

謝辞

本研究は、東京理科大学ウォーターフロンティア研究センター (WaTUS)との共同研究により実施したものです。

文献

- 1) 渡邊正義：イオン液体研究最前線と社会実装、シーエムシー出版 (2016) 57.
- 2) S. Kawada, S. Watanabe, C. Tadokoro, R. Tsuboi & S. Sasaki: Lubricating mechanism of cyano-based ionic liquids on nascent steel surface, *Tribology International*, 119 (2018) 474.
- 3) S. Kawada, S. Ogawa, S. Sasaki & M. Miyatake: Friction Control by applying Electric Potential under Lubrication with Ionic Liquids, *Tribology Online*, 14 (2019) 71.
- 4) S. Watanabe, G. A. Pilkington, A. Oleshkevych, P. Pedraz, M. Radiom, E. Welbourn, S. Glavatskikh & M. W. Rutland: Interfacial structuring of non-halogenated imidazolium ionic liquids at charged surfaces: effect of alkyl chain length, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 22, 16 (2020) 8450.
- 5) S. Kawada, E. Kodama, K. Sato, S. Ogawa, M. Watanabe, H. Okubo & S. Sasaki: Effect of water on the interfacial structures of room-temperature ionic liquids, *Surface and Interface Analysis*, 51, 1 (2019) 17.
- 6) S. Kawada, S. Sasaki & M. Miyatake: Effect of Surrounding Atmosphere on Friction Properties of Hydrophobic and Hydrophilic Ionic Liquids, *Tribology Online*, 14, 5 (2019) 285.
- 7) 川田・渡部・宮武・佐々木：微量水分がイオン液体の腐食現象および潤滑性に与える影響、トライボロジスト, 65, 10, (2020) 629.

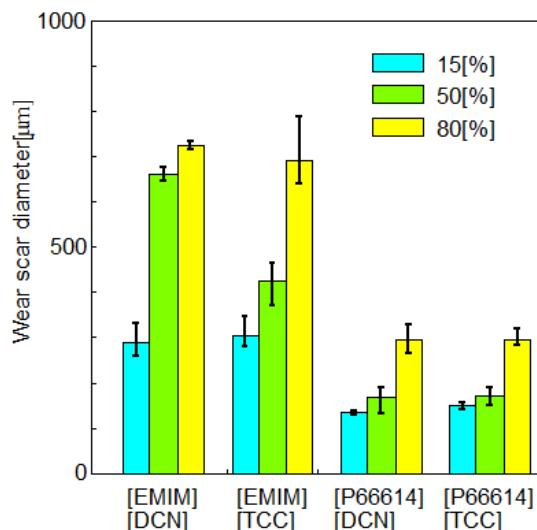


Fig. 3 Wear scar diameter of ball specimens