

イオン液体の複合添加によるジアルキルジチオリン酸亜鉛の潤滑特性の相乗効果の発現 Synergistic Enhancement of the Lubrication Performance of Zinc Dialkyldithiophosphate by Coexistence with Ionic Liquid

東理大 (正) *佐藤 魁星 横国大 (正) 大久保 光 関西大 (正) 川田 将平

阪大 (非) 渡部 誠也, 東理大・工 (正) 佐々木 信也

Kaisei Sato*, Hikaru Okubo**, Shouhei Kawada***, Seiya Watanabe****, Shinya Sasaki*

*Tokyo University of Science, ** Yokohama National University, ***Kansai University, ****Osaka University

1. 緒言

近年, 新規潤滑油添加剤として, 低蒸気圧, 高熱安定性, 高イオン伝導性, 高化学的安定性などの優れた特性を有したイオン液体に期待が寄せられている¹⁾。イオン液体は, カチオンとアニオンのそれぞれが多様な構造を取ることが可能であり, その組み合わせにより, 多種多様なイオン液体が合成可能である¹⁾。また, その物理的・化学的特性は, カチオン, アニオンの化学構造とその組み合わせによって変化することから, 化学構造変化により任意の潤滑特性の付与が可能になると考えられている。先行研究においてQuらは, イオン液体を単独添加した場合, イオン液体が優れた摩擦低減効果を発現することを報告している²⁾。しかしながら, 実際の潤滑油では, 複数の添加剤が調合されており, 単独添加とは異なる作用を示すことが知られている。そのため, イオン液体の潤滑油添加剤への利用には, 他添加剤と複合添加した場合の摩擦・摩耗メカニズム把握が必須の課題となる。本研究の目的は, イオン液体と他添加剤を併用した場合の摩擦・摩耗特性を調査し, その潤滑メカニズムを解明することである。本報では, イオン液体の構造変化が摩擦・摩耗特性に与える影響を把握のため, イオン液体とZDDP複合添加油について, イオン液体を構成するカチオンの化学構造の影響を調査した結果を報告する。

2. 実験概要

基油にはセバシン酸ジオクチル (Diocetyl sebacate : DOS) を, 添加剤には ZDDP, イオン液体である 1-Butyl-1-methylpyrrolidiniumtris(pentafluoroethyl)trifluorophosphate ([BMPL][FAP]) ならびに 1-Butyl-3-methylimidazolium tris(pentafluoroethyl)trifluorophosphate ([BMIM][FAP]) を用いた。Figure 1 に基油ならびに添加剤の化学構造式を示す。実験には ZDDP を単独で基油に添加したものと, ZDDP とイオン液体を基油に複合添加したものを使用した。ZDDP 単独添加油の ZDDP 添加量は基油に対して 0.67 mass %, ZDDP とイオン液体複合添加油では各々の添加量は基油に対して 0.465 mass %とし, すべての潤滑油において, リン濃度を 800 ppm に調整した。摩擦試験には, 往復動摩擦試験機 (SRV4, Optimol, DE) を用い, シリンダーオンディスク方式で 3 回試験を行った。Figure 2 に試験機の概略図を示す。実験条件は, 荷重 200 N, 温度 80℃, 振幅 1.0 mm, 周波数 50 Hz である。摩耗量は, レーザ顕微鏡 (VK-X150, KEYENCE, JP) を用いて計測したシリンダの摩耗痕幅より算出した。摩擦試験で得られたディスク表面の摩耗痕内の表面分析には, XPS (AXIS-NOVA, KRATOS ANALYTICAL, UK) を用い, XPS 深さ方向分析を行った。Ar エッチングは 150 s まで 25 s 間隔で行い 25 s 毎に XPS 分析を行うことで, 膜構造を調査した。

3. 実験結果

Figures 2, 3 に各潤滑油における摩擦係数ならびに摩耗量をそれぞれ示す。ZDDP 単独添加油と比較して, ZDDP + [BMPL][FAP]複合添加油では高摩擦・低摩耗を示し, ZDDP + [BMIM][FAP]複合添加油では低摩擦・低摩耗を示した。本実験においては, アニオンが同一であり, 異なるカチオンのイオン液体を使用していることから, 異なる摩擦特性はカチオン由来, 耐摩耗性の向上はアニオン由来であると考えられる。Figure 4 に Zn 2p, S 2p, P 2p の XPS 深さ方向分析の結果を示

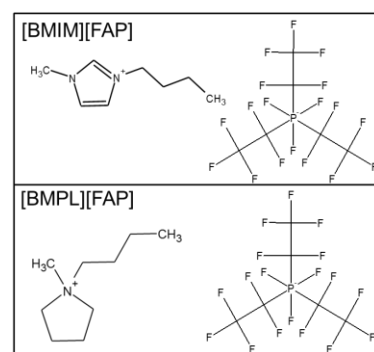


Fig. 1 Chemical structure of ionic liquids

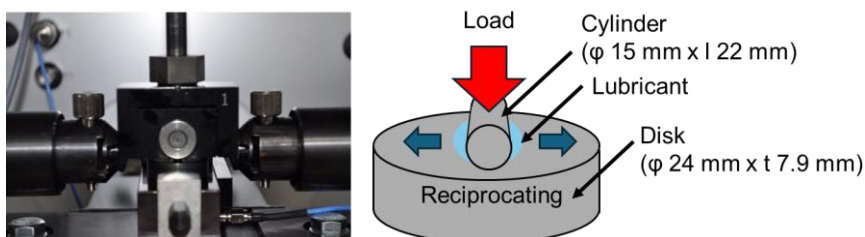


Fig. 2 Schematic of cylinder-on-disk type reciprocating friction tests

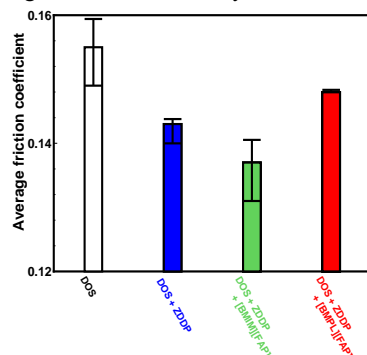


Fig. 3 Friction Coefficient

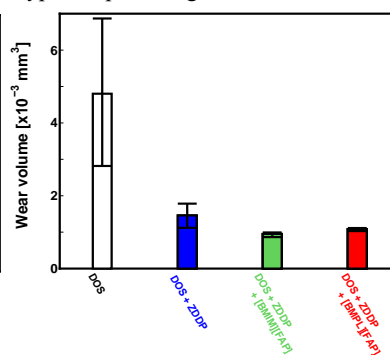


Fig. 4 Wear volume

す。Figure 4 より、ZDDP 単独添加油の場合、P 濃度が最も高い値を示し、Zn 濃度はエッチング時間に関わらず一定値を示した。一方、最表層（エッチング時間：0s）において S 濃度は ZDDP + [BMIM][FAP] 複合添加油の場合、表層（エッチング時間：0–25s）では P、S、Zn の順で高い濃度を示したが、エッチング時間に伴って全ての元素濃度が減少し、Zn が 75 s、S が 50 s、P が 100 s で消失した。ZDDP + [BMPL][FAP] 複合添加油の場合、他の潤滑油同様に最表層で P、S、Zn の順で高い濃度を示したが、エッチング時間 25s で全ての元素が消失した。これらの結果から、ZDDP と併用するイオン液体のカチオン種により、反応膜の化学組成や膜厚に差異が生じ、これらが摩擦・摩耗特性に影響を与えたものと考えられる。Figure 5 に F 1s をピークの XPS 深さ方向分析の結果を示す。この結果は、F 1s を未反応ならびに反応したアニオン由来である CF 結合とフッ化鉄にピーク分離した元素濃度を示している。この結果より、どちらのイオン液体においても最表面にのみ CF 結合が存在する。このことは、最表面には、未反応のイオン液体が吸着していることを示している。また、どちらのイオン液体においても、フッ化鉄がエッチング時間 150 s まで検出される。二種のイオン液体においては、どちらにおいても耐摩耗性の向上が確認されたことから、アニオンが生成した厚いフッ化鉄層が耐摩耗性の向上を引き起こしたのと考えられる。

4. 考察

XPS 分析の結果より、ZDDP とイオン液体併用添加油では、再表層にイオン液体、中間層に ZDDP 反応膜、下層にフッ化鉄が存在する三層構造になっていると考えられる。Figure 6 に ZDDP とイオン液体複合添加油における反応膜の生成メカニズムを示す。XPS の反応膜モデルより、下層にフッ化鉄が存在したことから、摺動初期には、イオン液体が反応し、厚いフッ化鉄を生成し、摩擦を防止する。その後 ZDDP 膜がフッ化鉄上に生成し、反応膜が摺動全体を覆うことでイオン液体反応せずに、表面に吸着する。それにより、先に示した 3 層構造の反応膜が生成されたのと考えられる。また、低摩擦化は ZDDP 由来反応膜の厚さに起因し、[BMIM][FAP] 複合添加では、厚いことで低摩擦化が発現し、[BMPL][FAP] 複合添加では、薄いことで低摩擦化が発現しなかったのと考えられる。これは、カチオン変化による摩擦特性の差異であり、イオン液体構造を変化させることで、

5. 結言

イオン液体と ZDDP を併用した場合の摩擦・摩耗特性を調査し、その潤滑メカニズムを解明することを目的に、往復動摩擦試験、XPS 分析を行った結果以下の知見を得た。

- 1) ZDDP 単独添加油と比較し、[BMIM][FAP] の複合添加と [BMPL][FAP] の複合添加では、異なる摩擦特性の付与が確認された。これは、イオン液体のカチオン構造によるものであると推察される。また、どちらのイオン液体を併用した場合においても、耐摩耗性が向上したことから、同一のアニオン構造が耐摩耗性向上に寄与したのと考えられる。
- 2) XPS 分析の結果より、ZDDP とイオン液体複合添加油では、再表層にイオン液体、中間層に ZDDP 反応膜、下層にフッ化鉄が存在する三層構造の反応膜構造を有することが確認された。また、ZDDP と [BMIM][FAP] 複合添加油では、厚い ZDDP 反応膜、ZDDP と [BMPL][FAP] 複合添加油では、薄い ZDDP 反応膜の生成が確認された。このことから、イオン液体と組み合わせた際の ZDDP の反応性が摩擦特性に影響したのと考えられる。また、どちらの ZDDP とイオン液体複合添加油においても、耐摩耗性の向上が確認されたのは、厚いフッ化鉄の生成に起因するものと考えられる。

文献

- 1) J. Jacquemin et al: Prediction of Ionic Liquid Properties. I. Volumetric Properties as a Function of Temperature at 0.1 MPa, Vol. 53, (2008), pp. 716-726.
- 2) J. Qu et al: Comparison of an oil-miscible ionic liquid and ZDDP as a lubricant anti-wear additive, Tribology International, 71, (2014), 88-97.

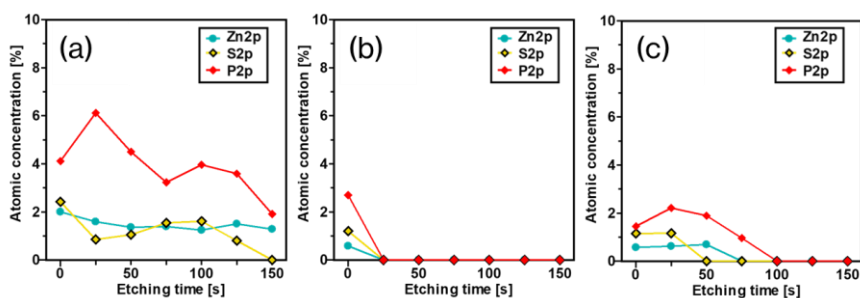


Fig. 4 XPS depth profiles of Zn 2p, S 2p and P 2p
(a) ZDDP (b) ZDDP+[BMIM][FAP] (c) [BMPL][FAP]

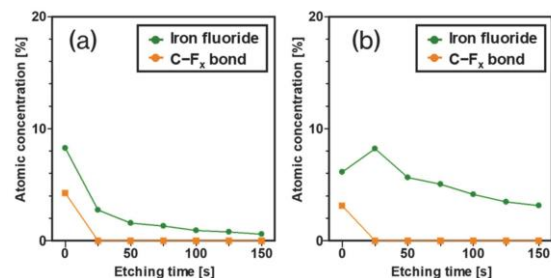


Fig. 5 XPS depth profiles of iron fluoride and CF bond
(a) ZDDP+[BMIM][FAP] (b) ZDDP+[BMPL][FAP]

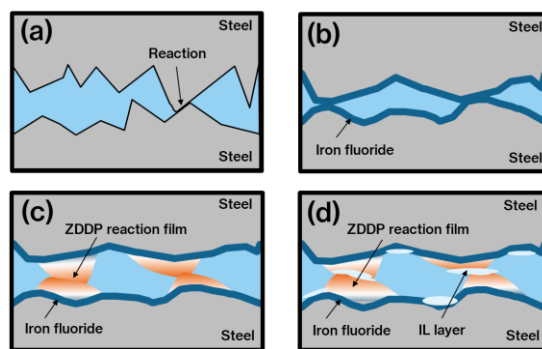


Fig. 6 Schematic of the reaction between DOS + ZDDP + ionic liquids and the steel surface. (a) Before tribo-reaction, (b) in the initial sliding phase, (c) after the formation of a ZDDP reaction film, and (d) after reaching stable friction conditions. 摩擦特性制御が可能になるものと考えられる。