

イオン液体の潤滑剤としての実用性能 Practical Performance of Ionic Liquid as Lubricants

出光興産(株) (正) *上村 秀人 (正) 中西祐輔 岩手大・工 (正) 七尾英孝 (名) 森 誠之

Hideto Kamimura*, Yusuke Nakanishi*, Hidetaka Nanao**, Shigeyuki Mori**

*Idemitsu Kosan Co.,Ltd. **Iwate University

1. はじめに

イオン液体とは、水などの溶媒を全く使用せずイオンのみから成る液状の塩のことである。イオン液体は正負のイオンから構成されているため、イオン間に働く強い静電相互作用により、低揮発で燃えにくく耐熱性に優れるといった、従来の分子性液体にはない特徴を有している。既にこのような特徴を利用すべく、潤滑剤として様々な検討が精力的に進められている。その一方でイオン液体を潤滑剤として実用化したという報告は少なく、実用化にあたり様々な課題があると推測される。本研究では、イオン液体を潤滑剤として実用化すること目的に、イオン液体の摩擦特性、耐熱性といった諸特性に加え、各種要素試験での実用性能について評価し、実用化の課題と対応について報告する。

2. 試料

塩であるイオン液体は主に有機カチオンと有機アニオンから構成されているため、これら構造と組み合わせで理論上は様々なイオン液体を作り出すことができる。一般にイオンは親水性であるが、金属を用いたシステムに対応すべく、本研究では疎水性を有する疎水性アニオンを用いた。アニオンの疎水性序列としては、 $\text{TFSI}^- > \text{BF}_4^- > \text{CF}_3\text{SO}_3^- > \text{NO}_3^-$ との報告があり¹⁾、本研究では BF_4^- よりも加水分解しにくく毒性の少ないアニオンとして TFSI^- (bis(trifluoromethylsulfonyl)imide) を選定した。またカチオンとしては低融点化の観点から、かさ高く低電荷密度で鎖長変化により各物性を調整しやすいイミダゾリウムイオンを選定した。今回用いたイオン液体と比較対象とした合成油を Table 1 に示す。

Table 1 Physical properties of lubricant sample

Lubricant sample	Sample code		Properties				
Ionic liquid	Carbon numbers of alkyl group		Viscosity @40°C (mm ² /s)	Viscosity @100°C (mm ² /s)	Viscosity index	Melting point* (°C)	5% Weight loss Temperature**(°C)
<div><div><div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></</div></div></div></div>							

*DSC(Differential scanning calorimetry) ** TG(Thermogravimetric analysis)

3. 試験方法

3.1 摩擦試験

本研究では、試料の油性評価として振り子型摩擦試験機を用い、高圧下での境界潤滑特性は往復動摩擦試験機を用いた。振り子試験は JASO 法に準拠して摩擦係数を算出した。往復動摩擦試験はボールオンディスク型摩擦試験機を用いてディスク上に試料を 0.1 ml 塗布し、ボール上部から錘により荷重を印加しディスクを往復運動させた。摩擦力はボール支持台に直結したロードセルにより測定した。

3.2 耐熱性試験、酸化試験摩擦試験

耐熱性は、JIS K2540 に規定された熱安定度試験を用いて評価した。また酸化安定性については、空気吹き込み式酸化試験を用いて評価した。本試験は、試料への空気吹き込みにより強制酸化を行うもので、油温 150 °C、空気吹き込み量毎時 10 L の条件のもと、任意時間で試料を採取し、動粘度、酸価、沈殿物の有無などを確認した。

3.3 機械要素試験 (歯車試験、焼結含油軸受試験)

実用歯車試験として動力循環式歯車試験機である FZG 歯車試験機を用いた。評価は ASTM-D5182 の規格に準拠し、歯面が焼付きによって損傷 (スコーリング) するまでの荷重ステージで行った。また焼結含油軸受の摩擦特性として、滑車原理による含油軸受摩擦試験を用い評価した。試験軸受を圧入した軸受ホルダーにワイヤーを掛け、両端に錘を均等に吊るすことで荷重を加えた。軸・軸受間の摩擦力は、ワイヤーに連結されたロードセルにより検出した。

3.4 腐食性試験

イオン液体の腐食性を評価するため、恒温恒湿腐食試験を実施した。ステンレス板 (SUS440C) に試料油約 1 mL を滴下し、温度 80°C、湿度 80% の環境下で 2 週間保持し、腐食状態を外観観察にて評価した。

4. 結果と考察

4.1 イオン液体の構造と諸特性

Figure 1 にイオン液体カチオンのアルキル鎖長と、振り子試験における摩擦係数、ならびに JIS 熱安定度試験後の蒸発量の関係を示す。これら 2 つの特性とアルキル鎖長の関係性が推測され、アルキル側鎖が長くなることでイオン性ではなく分子性液体として振る舞う傾向が見て取れた。

Figure 2 には往復動摩擦試験 60 N 印加時の摩擦特性を示す。イオン液体はそれ自体でエステル (POE) と同等以上の優れた低摩擦係数、耐摩耗性を示すことが分かる。また TOF-SIMS による摩擦面表面分析から、こういった高荷重での摩擦特性は、主にアニオンの構成元素を主としたトライボフィルムによって発揮されるものと推測した。

4.2 イオン液体の実用性能

Figure 3 に空気吹込み試験による酸価 (AN) 変化を示す。イオン液体 (EMI・TFSI) は 150°C、2000 時間の過酷な条件下でも、耐熱油として知られるシリコン油 (SI) に匹敵する耐酸化性能を有している。一方、同じイオン液体でもカチオンアルキル鎖が長い HMI・TFSI は酸価上昇や油剤変色を呈し、同じイオン液体でもカチオン構造やそれら構造に伴うイオン結合の変化によって酸化安定性が変化することが示された。Figure 4 には実用歯車試験 FZG における各種潤滑油の損傷限界値 (OK 値) を示す。イオン液体は 13mm²/s と極低粘度でありながら単体で市販の高粘度極圧型ギヤ油を上回る耐焼付き性を有し、攪拌抵抗低減に寄与する低粘度ギヤ油として期待が持てる。また焼結含油軸受による摩擦試験では、PFPE、POE を上回る低摩擦係数を有すると共に、試験後の軸受内面摩耗量が PFPE 対比で 70%、POE 対比で 42%減少しており、低蒸発性と耐熱性を具備した極少量向け潤滑剤としての活用も期待される。

一方でイオン液体は、イオンによる金属表面の不動態膜破壊や電気伝導性に基づく電気化学的腐食が進行し、金属を腐食させる。これに対し、これまでイオン種の最適化や非ハロゲン化による対応が取られているが、イオン結合が持つ優れた特性との両立化が難しく、イオン種の最適化だけでは完全な対策は難しいと考える。これに対し本研究の関連検討にて、イオン液体の耐腐食性を補完すべく、イオン種の最適化に加え、イオン液体専用の防食剤の検討を実施した²⁾。Figure 5 に恒温恒湿試験後のステンレス板の外観を示す。専用防食剤を含有したサンプルには腐食が認められず、腐食性が大幅に抑制されていることが確認された。

5. まとめ

イオン液体の広義の意味は「イオンのみから構成される常温で液体の塩」であるが、潤滑剤として特異な特性を発揮するには、イオン結合 (クーロン力、格子エネルギー) の存在と強度、そして構成元素が不可欠であり、本紙でも示したようにイオンのみから構成される液体であっても、イオン結合を損なわないイオン設計が肝要となる。これに対しては、ワルデンプロットを活用した「イオン性」指標も導入されており³⁾、今後、潤滑剤の設計指針に活用することが望まれる。また、イオン液体はイオン種の多様性から「デザイナー液体」と称され、自由設計しやすいと思われがちだが、幅広い粘度範囲を持ち、低流動性、疎水性、安定性を有すイオン液体は決して多くはない。イオン液体が、潤滑剤分野において制限・制約を持った基材であることを認識し、適材適所を見極め活用していくことが実用化への一歩と考える。

文献

- 1) Y. Kohno and H. Ohno, Phys. Chem. Chem. Phys. 14 5063-5070 (2012).
- 2) 中西, 吉田, 横山, 間庭, 松本: 新規宇宙用低腐食性イオン液体の開発, 第 68 回宇宙科学技術連合講演会予稿集.
- 3) 村上陽一, マイクロ・ナノ熱工学の進展, 第 3 章 6 節イオン液体, 株式会社 エヌ・ティー・エス(2021) 479.

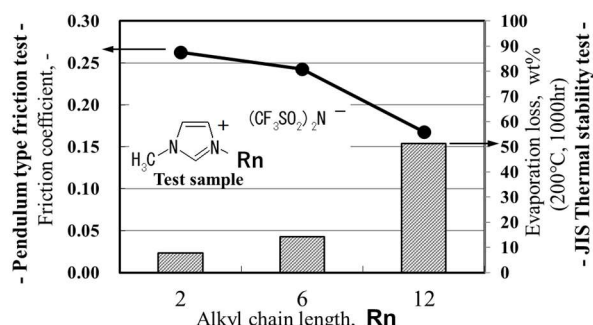


Fig. 1 Influence of alkyl chain length of Ionic liquid

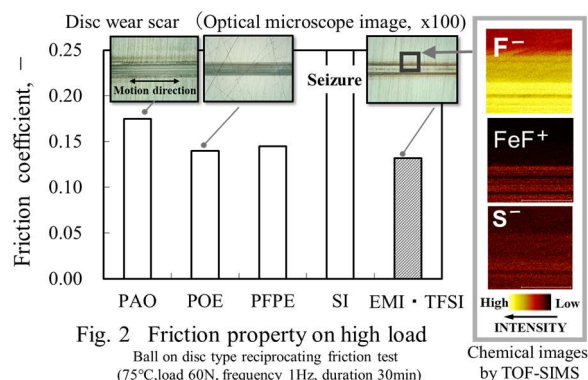


Fig. 2 Friction property on high load
Ball on disc type reciprocating friction test
(75°C, load 60N, frequency 1Hz, duration 30min)

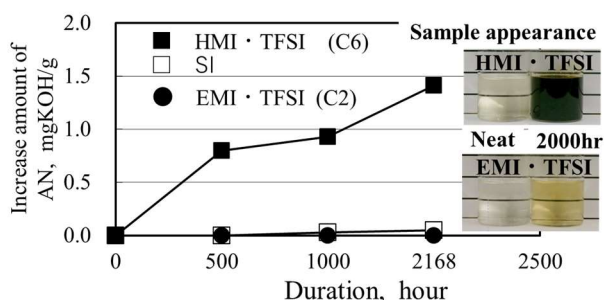


Fig. 3 Acid number change during oxidation test

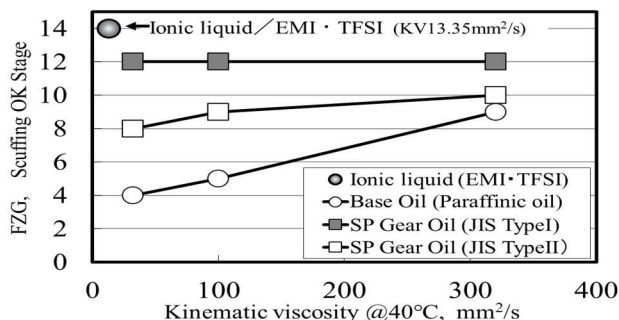


Fig. 4 FZG gear test for lubricants sample

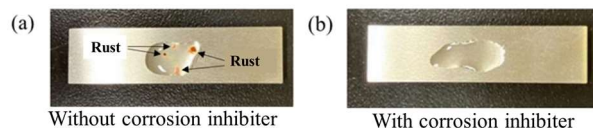


Fig. 5 Constant temperature and humidity corrosion test