

学位申請論文

ハロゲンフリーイオン液体の 潤滑特性に関する研究

平成 30 3 月

川田 将平

目次

第1章 序論	
1. 1節 緒言	1
1. 2節 イオン液体について	3
1. 3節 潤滑剤としてのイオン液体の基本物性	6
1. 4節 潤滑剤としてのイオン液体の既往の研究	8
1. 5節 ハロゲンフリーイオン液体の応用	13
1. 6節 イオン液体の潤滑メカニズムの調査に用いる分析手法	14
1. 7節 四重極質量分析計による分析手法	16
1. 8節 研究目的と本論の構成	17
第2章 硫黄・リン系イオン液体の潤滑特性	
2. 1節 緒言	19
2. 2節 実験および分析方法	19
2. 3節 実験結果	22
2. 4節 考察	31
2. 5節 結言	34
第3章 シアノ系イオン液体の潤滑特性	
3. 1節 緒言	35
3. 2節 実験および分析方法	36
3. 3節 実験結果	39
3. 4節 考察	50
3. 5節 結言	52
第4章 シアノ系イオン液体の潤滑特性向上	
4. 1節 緒言	53
4. 2節 実験および分析方法	54
4. 3節 実験結果	55
4. 4節 考察	75
4. 5節 結言	76
第5章 結論	77
・参考文献	80
・謝辞	86
・研究業績	87
・イオン液体の略称	92

第1章 序論

1.1節 緒言

現代社会に生きる人類にとって、地球温暖化問題は無視することのできない重要な課題である。国連気候変動に関する政府間パネル（IPCC: Intergovernmental Panel on Climate Change）は、第5次評価報告書内において今後の世界平均気温の上昇を予測している[1]。報告書では1880年から2012年の間に世界の年平均気温が0.85°C上昇したことが示されており、2100年には世界の年平均気温がさらに上昇し、最悪の場合では4.8°Cも上昇する可能性が指摘されている。地球温暖化の主な原因は温室効果ガスによるもので、二酸化炭素、メタン、一酸化二窒素、フロン類などが挙げられる。IPCC第4次報告書においては、二酸化炭素が大量に排出されたことが、地球温暖化最大の原因であると指摘されている[2]。18世紀の産業革命以降、人類による化石燃料の利用が爆発的に増えたが、温室効果ガスの総排出量の約65%が化石燃料由来の二酸化炭素であると言われている。1985年の大気中の二酸化炭素濃度は340ppm程度であったのに対し、2010年には400ppmを超える高い水準にまで増加した。また、この二酸化炭素の濃度増加は、地球温暖化だけでなく、海水面の上昇や海洋の酸性化など多くの問題を引き起こすことも指摘されている。

このような状況に鑑み、各国や各地域で二酸化炭素排出の削減に向けた取り組みが行われている。表1-1は2015年にフランス・パリで行われた気候変動枠組条約第21回締約国会議（COP21: Conférence de Paris de 2015 sur le climat）において採択された二酸化炭素削減の目標値である[3]。日本は、2030年までに2013年比で約26%の二酸化炭素排出の削減を目標としており、EUはもとより中国、ロシアやインドネシアなども大幅な排出目標を掲げている。

表 1-1 各国の二酸化炭素削減目標

各国の削減目標		
国名	削減目標	
中国	2030年までに60-65%削減	2005年比
EU	2030年までに40%削減	1990年比
インド	2030年までに33-35%削減	2005年比
日本	2030年までに26%削減	2013年比
ロシア	2030年までに70-75%に抑制	1990年比
アメリカ	2025年までに26-28%削減	2005年比

この目標を達成するにあたり、機械システムには一層の高効率化が求められている。その方策の一つとして、しゅう動部の摩擦損失低減に大きな期待が寄せられている。例えば、自動車における消費エネルギーの約 27%は、エンジンの摩擦損失によるものと報告されている[4, 5]。しゅう動部の摩擦損失を極限まで減らすことは、機械システムの高効率化により、二酸化炭素の排出低減に大きく貢献するものである。

このような背景から、しゅう動部に対する要求はより厳しさを増しており、既存の摩擦材料や潤滑剤を用いた改良だけでなく、新たな技術の展開に期待が寄せられている。近年では、新しい摩擦材料として炭素薄膜であるダイヤモンドライクカーボン (DLC) 膜の潤滑特性に関する研究が盛んに行われている。一方の潤滑剤に関しては新しい合成油が開発され、中でも新しい物質としてのイオン液体 (Ionic Liquids) に期待されるころは大きい。イオン液体は後述する特性から、当初は既存の潤滑剤では使用できない環境下における新規潤滑剤としての応用に注目が集まった。イオン液体の利点として、分子構造を制御できることが挙げられる。そこで、イオン液体の分子構造を制御し、分子構造と潤滑特性の関係を明らかにすることにより、既存の潤滑剤や添加剤の潤滑メカニズムの解明に役立てようとする試みもある。イオン液体は新規潤滑剤としてだけでなく、潤滑のモデル物質としての利用も期待されている。しかしながら、新物質であるイオン液体の潤滑性については、未だ詳細は明らかになっていない。しゅう動部の摩擦損失を大幅に低減する技術を社会実装する上で、イオン液体の潤滑メカニズムの解明が急務となっている。

1. 2 節 イオン液体について

1.2.1. イオン液体の歴史

イオン液体の定義は一義的ではないが、カチオンとアニオンのイオンのみから構成された融点の低い塩という点は共通認識事項と言える。「低い融点」に関しては、 100°C 以下と定義している文献が多い。塩はカチオンとアニオンの強いクーロン相互作用により融点が高く、一般には NaCl に代表されるように常温で固体として存在する。塩としての性質を持ったまま液体にすることができれば、電気を流すことが可能な機能性液体としての応用が期待されることから、19 世紀後半頃より電気化学分野の研究者によって関心が持たれるようになった。イオン液体に関する最も古い報告は、図 1-1 に示す硝酸エチルアンモニウム⁽¹⁾の融点が 12.5°C であることを、1914 年に P. Walden によって行われている[6]。その後、異なる塩を混合することで融点が下がる現象を利用し、 AlCl_3 を添加した低融点の塩が開発された。1970 年代には、アルミネート類 ($(\text{AlCl}_3)_n\text{Cl}^-$) をアニオンとし、さまざまな対カチオンにおいて融点が室温以下になるものが見出されている。しかし、これらのイオン液体は大気中において不安定な物質で加水分解を引き起こす問題があり、工学的には注目されることは無かった。その後、1992 年に、幅広い温度域において液体状態を保ちながら水や大気中に対して安定なイオン液体が、H. S. Wilkes らにより開発された[7]。また、Chauvin らにより、カチオンをイミダゾリウム系とする大気中で安定で水と混ざり合わない物質が報告され、イオン液体は水にも油にも溶けない第 3 の液体として注目を浴びることとなった[8]。

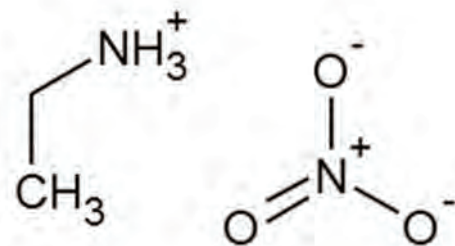


図 1-1 硝酸エチルアンモニウム

1.2.2. イオン液体の種類

イオン液体を構成するものはカチオンとアニオンである。代表的なカチオンをまとめると、図 1-2 に示すように(a) イミダゾリウム系、(b) ピリジニウム系、(c) ピロリジニウム系、(d) ピペリジニウム系、(e) アンモニウム系、(f) ホスホニウム系の計 6 種となる[9, 10]。 (a), (b) は芳香族系で共鳴効果により正電荷が芳香環全体に非局在化しているのに対して、(c)から(f)は N 原子上に正電荷が局在化している。R₁-R₄は基本的にアルキル鎖であるが、アルキル鎖の長さを変えたり、メチレン基をエーテル酸やフッ化炭素に変えたりすることで、側鎖の柔軟性を調整して結晶化のしにくさや、融点、粘性などの物性を制御することが可能である[11, 12]。また、R に様々な官能基をつけることもできる。以上のように、カチオンの構造は比較的容易に変更することができ、物性の制御や新規の機能発現に有効である。

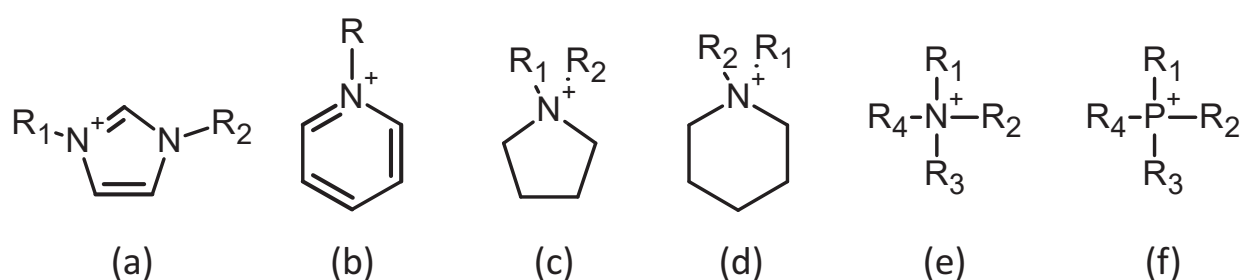


図 1-2 イオン液体を構成する代表的なカチオン

イオン液体を構成する代表的なアニオンを表 1-2 に示す。もっともシンプルなアニオンは、ハロゲン化物イオンである。ハロゲン化物イオンはカチオンがイオン液体の物性に及ぼす効果に焦点を当てる場合の対イオンとして多く用いられている。しかしながら、ハロゲン化物イオン液体は、他のアニオンと比べて高融点、高粘性率、高吸湿性などの欠点がある。また、[BF₄]アニオンや[PF₆]アニオンは水と混合すると加水分解を引き起こし、有毒であるフッ化水素を生成するという報告がある[13, 14]。このようにハロゲン系アニオンは必ずしもグリーンとはいえない現状にある。しかし、ハロゲンフリーアニオンは、融点が低くなるカチオンとの組み合わせが限定されており、親水性であることから空気中の水分を含むことで性能低下をもたらす欠点がある。

表 1-2 代表的なアニオン

単原子アニオン	Cl ⁻ , Br ⁻ , I ⁻
フッ素系無機アニオン	BF ₄ ⁻ , PF ₆ ⁻
非フッ素系無機アニオン	NO ₃ ⁻ , NO ₂ ⁻
フッ素系有機アニオン	CF ₃ SO ₃ ⁻ , (CF ₃ SO ₂) ₂ N ⁻ , (CF ₃ SO ₂) ₃ C ⁻ , (C ₂ F ₅ SO ₂) ₂ N ⁻
非フッ素系有機アニオン	(CN) ₂ N ⁻ , CH ₃ COO ⁻

1.2.3. イオン液体の特徴

イオン液体は水や油などの分子性液体や、水銀などの原子性液体とは全く異なる性質を有していることが知られている。イオン液体の一般的な特徴として、低融点、高い熱安定性、高イオン伝導率、広い電位窓、低蒸気圧であるといったことが挙げられる。この中で、イオン液体を潤滑剤として用いるにあたり、特に重要な特徴について詳しく述べる。

低融点の理由として、構成イオンの嵩高さ、電荷の非局在化、非対称なイオン構造などが挙げられる[10]。多くの塩が高融点であるのは、カチオンとアニオンの間に働く静電相互作用力が大きく、イオン間の結合を切り離すためのエネルギーが大きくなるためである。静電相互作用力はイオン間の距離に反比例し、イオンの電荷密度に比例する。したがって、構成イオンが大きいイオン液体や電荷がイオン構造内で非局在化しているイオン液体は、イオン間の相互作用力が弱くなり、融点が低くなる[15]。たとえば、一般的な塩である NaCl の融点は 801°C であることが広く知られているが、カチオンのイオン半径が大きく、電荷も非局在化している[EMIM][Cl]の融点は約 89°C となる。さらに、アニオンのイオン半径が大きく、電荷が非局在化している[EMIM][TFSI]は氷点下でも液体状態を保つ。また、塩が結晶化するには、構成イオンが同じ構造を取って整列することが必要である。イオン液体は静電相互作用により密にパッキングされている状態にあり、立体配座を変えるための自由空間が小さい。このため、分子が整列しにくく、イオン液体は結晶化しにくいと考えられている[10]。しかし、巨大すぎるイオンサイズでは分子間力が支配的である分子性液体としての性質が発現するため、融点が高くなってしまふことに注意する必要がある。

イオン液体の低蒸気圧特性について、イオン間の静電相互作用力は水や油などの分子性液体の分子間力よりも 4-20 倍程度強いことが理由として挙げられる[16, 17]。液体が燃える現象は蒸発したガスが燃えるということであるため、蒸気圧が低いイオン液体は燃えにくい物質といえる。イオン液体の熱分解温度は、融点と同様に構成イオンの構造に大きく依存する。イオン液体の種類によっては 400°C 以上の熱安定性を示すものが報告されており、氷点下から 400°C 前後と非常に広い温度域で液体として存在することがわかる。イオン液体の熱分解過程に関して、構成イオンのもっとも弱い結合から始まるので、機能を付与するために複雑な構造のイオンを使って合成したイオン液体は、熱分解が起きやすい傾向を示す。また、イオン液体は基本的に有機物であるため、熱分解温度以上では蒸発したガスが燃える可能性がある。

イオン液体の粘性率は、水と比較すると 100 倍以上も高いものが多い。これはイオン間にはたらく静電相互作用が強いためである。イミダゾリウムカチオンを有するイオン液体の場合、アルキル鎖長に関わらず、[TFSI]<[BF₄]<[PF₆]の順に粘性は高くなる。また、[OTF]や[DCN]、[TCC]などはイオン構造内の電荷密度が低くなるため、低粘性のイオン液体となる。特に[DCN]アニオンは最も粘度を下げるアニオンと報告されている。現在、低融点、低粘性、高い熱安定性など、全ての特徴を併せ持つイオン液体はほとんど存在しない。しかし、イオン液体の最大の特徴であるイオン構造の多様性を踏まえれば、今後は様々な特性を併せ持つイオン液体が開発されるものと期待される。

1. 3 節 潤滑剤としてのイオン液体の基本物性

2 固体間の潤滑状態は、固体が接触する「境界潤滑」、流体膜を介在して固体が非接触になる「流体潤滑」、これらの中に存在する「混合潤滑」に大別される。潤滑油がある状態で、2 固体間の摩擦挙動を表しているのが図 1-3 に示すストライベック曲線である。横軸は潤滑油の粘度，しゅう動速度，面圧をまとめた無次元パラメータであり，縦軸は摩擦係数を表している。しゅう動部の摩擦低減および摩耗を抑制するには，固体接触の起こらない流体潤滑領域におけるしゅう動が望ましい。この時の摩擦係数は流体のせん断抵抗が支配する[18]。したがって，流体潤滑領域の摩擦損失を考えるにあたり，潤滑油の粘度は非常に重要なパラメータである。表 1-3 にイオン液体の動粘度を一般的な基油である鉱油や合成油（poly- α -olefin, PAO）と比較して示す[19]。一方のイオン種が同じ場合，対イオンの種類によりイオン液体の動粘度が変化することがわかる。イオン液体の動粘度の幅は広く，40° C において，10 mm²/s 以下のものから 100 mm²/s 以上のものまでである。また，イオン液体の粘度指数（Viscosity index）は，鉱油や PAO よりも高く，既存の基油と比較して温度による粘度変化が小さいことがわかる。

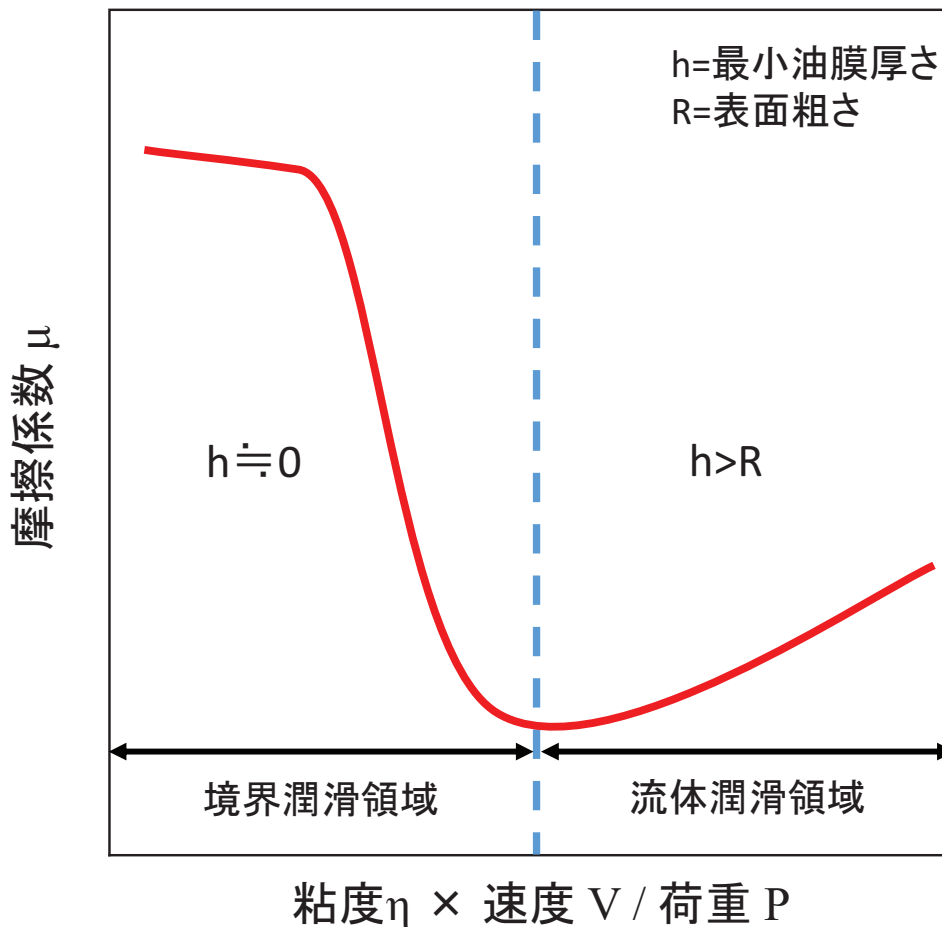


図 1-3 ストライベック曲線

表 1-3 イオン液体と基油の粘度特性

Ionic liquids & Base oils	Kinematic viscosity [mm ² /s]		Viscosity Index
	40°C	100°C	
[PP13][TFSI]	52.5	10.0	181
[P(h3)t][TFSI]	118	15.4	137
[BMIM][BF4]	44.5	9.01	189
[BMIM][PF6]	81	13.6	172
[BMIM][TFSI]	29.0	6.88	211
[BMIM][I]	203	21.0	122
[EMIM][DCN]	8.6	3.01	252
[BMIM][TCC]	14.6	3.70	146
PAO4	16.8	3.90	129
PAO6	30.5	5.79	135
Mineral base oil	30.1	5.28	106

イオン液体を潤滑剤として利用するにあたり、使用温度の指標となる熱安定性も重要なパラメータである。様々な分子構造のイオン液体の熱安定性が熱重量分析計（TGA: Thermogravimetric analysis）により評価されている。1.2節で述べたように400°C付近まで重量損失が確認されないものも多い。これは宇宙用潤滑剤としても使用されているフッ素系潤滑油であるPFPE (Perfluoropolyether) や炭化水素系潤滑油であるMAC (multiply-alkylated cyclopentane) と同程度の熱安定性である[20]。また近年では、新たな分子構造のイオン液体も多く合成されており、500°C付近まで安定なイオン液体も報告されている[21]。

以上のことからイオン液体は既存の潤滑油と比較して、優れたポテンシャルを有していると考えられる。

1. 4 節 潤滑剤としてのイオン液体の既往の研究

1.4.1. 既存の潤滑剤の境界潤滑特性

潤滑状態について、2 固体間の接触の無い流体潤滑領域におけるしゅう動が理想的であるが、速度や温度などのしゅう動条件を常に一定に保つのは難しく、2 固体間が接触する境界潤滑領域に遷移することが多い。境界潤滑領域では、潤滑油膜がごく薄い状態になり、潤滑剤の粘度に依存しない性質が潤滑性を支配する。一般の潤滑油では、添加剤により境界潤滑特性を制御している。その中でも代表的なものとして、図 1-4 に示すように反応膜を形成するタイプ（反応膜形成型）と吸着膜を形成するタイプ（吸着膜形成型）がある。反応膜形成型としては、リン酸エステル、ジアルキルジチオリン酸亜鉛（ZDDP）、有機硫黄などの極圧剤が代表例として挙げられる。極圧剤には硫黄、リン、塩素、フッ素などが含まれている。図 1-5 に鉄摩擦面上で形成される ZDDP 由来の反応膜モデルを示す。ZDDP は摩擦面で分解し、硫化物やリン酸塩などの反応膜を摩擦面に形成する。特に、長鎖ポリリン酸塩ガラスは非常に硬く、高い耐摩耗特性を示すと考えられている。このように反応膜形成型は摩擦面で添加剤分子が分解し、固体表面に強固な反応膜を形成することで、摩擦や摩耗挙動に影響を及ぼす。

吸着膜形成型は高級脂肪酸や高級アルコールなどの油性剤に代表され、一般に硫黄やリンを含んでいない。図 1-6 に鉄摩擦面上で形成されるステアリン酸の吸着モデルを示す。ステアリン酸は摩擦面に化学吸着し、摩擦・摩耗の低減をもたらすことが確認されている。このように吸着膜形成型添加剤は摩擦面において添加剤分子が化学吸着もしくは物理吸着し、2 固体間の接触を妨げることで、摩擦や摩耗低減効果を発揮する。

吸着膜形成型添加剤は、低荷重、低温状態で、反応膜形成型添加剤は、高荷重、高温状態で性能を発揮する。

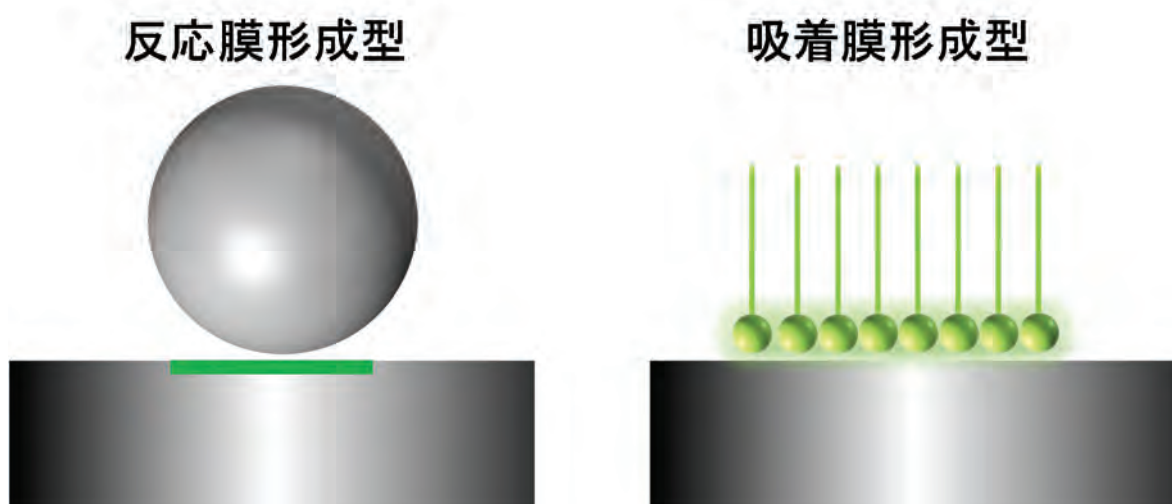


図 1-4 添加剤の摩擦・摩耗低減メカニズム

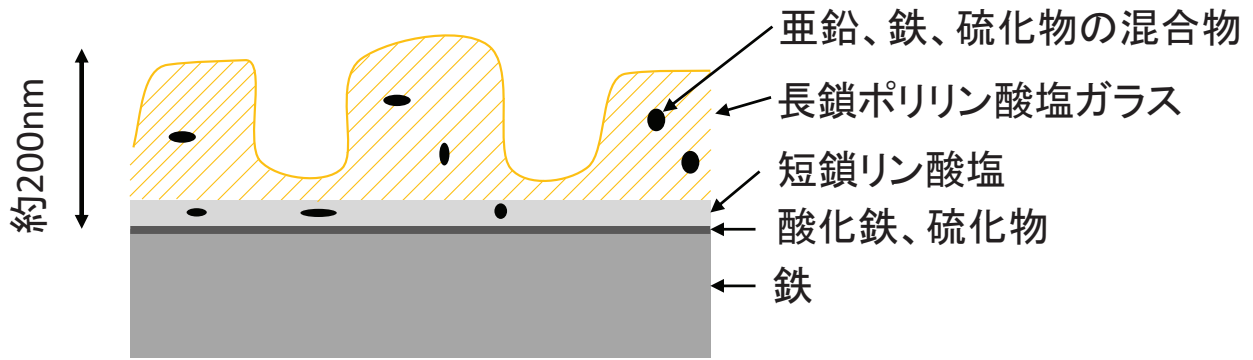


図 1-5 鉄摩擦面上における ZDDP 由来反応膜の構造

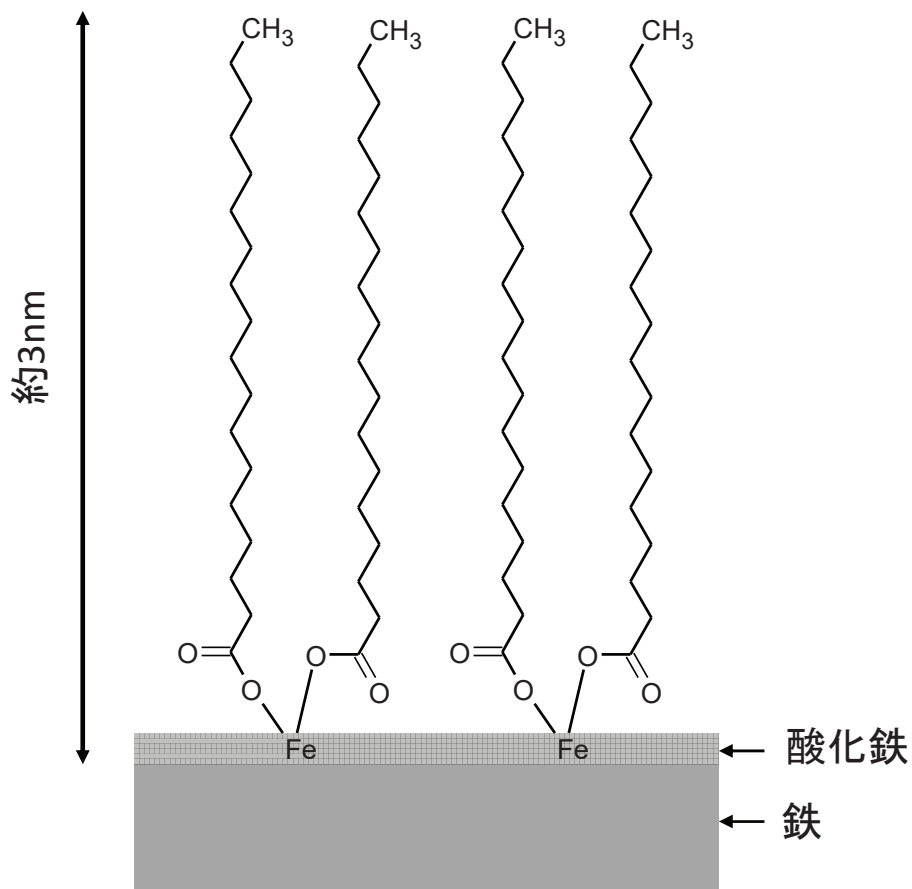


図 1-6 鉄摩擦面上におけるステアリン酸の吸着モデル

1.4.2. 2010年以前におけるイオン液体の境界潤滑特性の研究報告

イオン液体の潤滑特性に関しては境界潤滑領域において多くの調査がなされてきた。1989年に Kondo らが磁気テープの潤滑剤としてイオン液体を利用したのが最初の報告で、磁気テープへの吸着モデルを提唱している[22]。その後、2001年に W. Liu らがイオン液体を液体潤滑剤として利用する最初の報告をしている[23]。図 1-7 に示すように、W. Liu らの報告をきっかけにイオン液体の境界潤滑特性に関する研究報告が年々増加している。表 1-4 に 2009 年時点のイオン液体の種類毎の論文数を示す[31]。初期の報告ではイミダゾリウムカチオンとハロゲンを含む[BF₄], [PF₆]アニオンを組み合わせたイオン液体の潤滑特性を調査したものが多く、[TFSI]アニオンが次いで多かった[24-30]。これは、ハロゲン系イオン液体の入手が容易であったこと、イミダゾリウムカチオンの化学的性質が既知であったこと、アルキル鎖長や官能基の付与による潤滑特性比較が容易であることが理由として挙げられる。また、2009 年時点での摩擦材料は 7 割以上が金属材料であり、その内鉄系が 8 割を占めている。

ハロゲン系イオン液体の潤滑特性については、既存の潤滑油と比較すると良好な潤滑特性を示すことがわかっている。[EHIM][BF₄], [EOIM][BF₄]の潤滑特性を既存の宇宙用潤滑油である PFPE と比較した結果、ハロゲン系イオン液体の方が摩擦・摩耗ともに低いことが示された[23, 39]。良好な潤滑特性を示した理由として、ハロゲン系イオン液体が摩擦面と反応し、フッ化金属を境界潤滑膜として形成するためと考えられている。同様に [BF₄]アニオンだけでなく [PF₆]アニオンや [TFSI]アニオンといった他のハロゲン系イオン液体も摩擦面と反応し、フッ素由来の反応膜を形成することが報告されている。これは前述した極圧剤と同様の反応機構である。一方で、カチオン由来の反応物の存在は報告されておらず、カチオンは摩擦面と反応しない、あるいは表面分析の検出感度以下であると考えられる。

以上の結果から、ハロゲン系イオン液体の反応メカニズムを図 1-8 に示す。

ハロゲン系イオン液体の問題として、金属材料に対して腐食を引き起こすことが知られている[13, 33, 34]。ハロゲン系イオン液体である [PP13][TFSI]を潤滑剤として用い、大気中で摩擦試験を行った後に摩擦材料を大気中に放置したところ、時間が経過するにつれハロゲン系イオン液体が触れた部分において腐食生成物が発生することが確認されている。これは金属摩擦面との反応によって形成されたフッ化金属が、空気中の水と反応することにより腐食性ガスであるフッ化水素の発生を引き起こすためと考えられている。また、[BF₄]アニオンや [PF₆]アニオンについては、空気中の水と反応してフッ化水素を生成するため、しゅう動を伴わなくとも摩擦材料を腐食させる可能性がある。潤滑剤としてのイオン液体の実用化に向けては、このような腐食の問題を解決する必要がある。

ハロゲン系イオン液体による腐食を防止するためにはいくつかの様々な対策が考えられる。1つは雰囲気中の水の排除である。ハロゲン系イオン液体の腐食現象はハロゲンと水分との反応により発現することから、水分がほとんど存在しない乾燥窒素雰囲気や真空中でしゅう動を行えば腐食を抑制できると考えられる。ハロゲン系イオン液体を潤滑剤として用い、大気中および乾燥窒素雰囲気ではしゅう動を行い、摩擦材料をそのままの雰囲気で 24 時間放置したとき、乾燥窒素雰囲気では腐食現象が確認されなかったことが報告されている[34]。2つ目の対策としては、より疎水性が高く加水分解のおきにくい [FAP]アニオ

ンの利用である。[FAP]アニオンの水の溶解度は，[TFSA](=[TFSI])アニオンの 1/10 以下であることから，腐食現象は発現しにくいことが知られている[31]。

1.4.4. 2010 年代におけるイオン液体の境界潤滑特性の研究報告

2010 年代に入り，合成可能なイオン液体の種類はさらに増加している。これに伴い，トライボロジーの分野でも様々な分子構造のイオン液体の潤滑特性が報告されている。近年では，実際にエンジンオイルなどで利用されている添加剤をモデルとしたイオン液体の報告が増えている。エンジンオイルに含まれる添加剤として ZDDP やリン酸エステルなどの極圧剤がある[18]。これらの添加剤を参考としてリンや硫黄を分子構造内に含むイオン液体が注目されている。リンを分子構造内に含む[DPP]アニオンや[P_{6,6,6,14}]カチオン，[P_{1,4,4,4}]カチオンから構成されるイオン液体の耐摩耗特性は，フッ素を含む[NTf₂] (= [TFSI])アニオンや[FAP]アニオンよりも優れていることが報告されている[35]。これは高い耐摩耗性を示すリン酸金属が摩擦面に形成されたためと考えられている[36-38]。硫黄を分子構造内に含むイオン液体は，ハロゲン系イオン液体より低い摩擦係数を示すことが報告されている。一方で，耐摩耗性についてはハロゲン系イオン液体のほうが優れており，硫黄を含むイオン液体の場合，化学摩耗の発現により摩耗の増大を引き起こすことも指摘されている[39]。このように，近年ではリンや硫黄を含むイオン液体の研究報告が多い。しかしながら，これらのイオン液体の分子構造にはハロゲンが含まれているのがほとんどであり，腐食の問題が指摘されている。

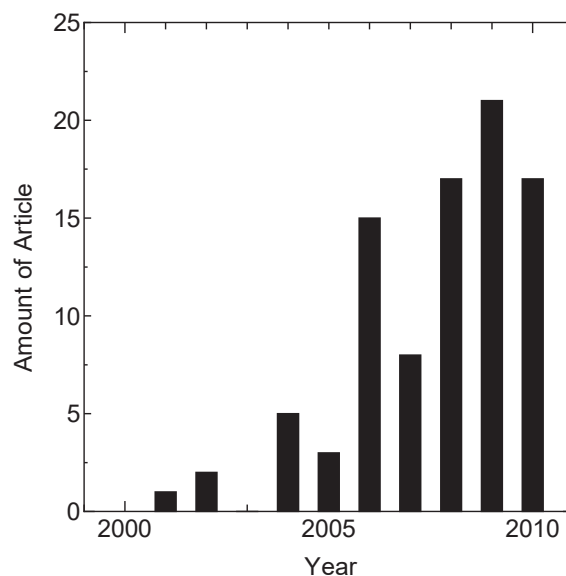
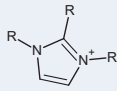
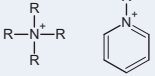



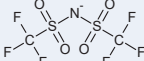



図 1-7 2010 年以前におけるイオン液体の潤滑特性に関する報告数

表 1-4 2010 年以前におけるイオン液体の種類別の報告数

		Cationic moiety			
		Imidazolium 	Ammonium, Aromatic amine 	Phosphonium 	Others
Anionic moiety	Tetrafluoroborate 	33	5	4	0
	Hexafluorophosphate 	35	0	1	0
	Bis(fluoroalkylsulfonyl)- amides 	19	7	2	0
	Sulfonates 	8	0	1	0
	Others	9	3	2	1

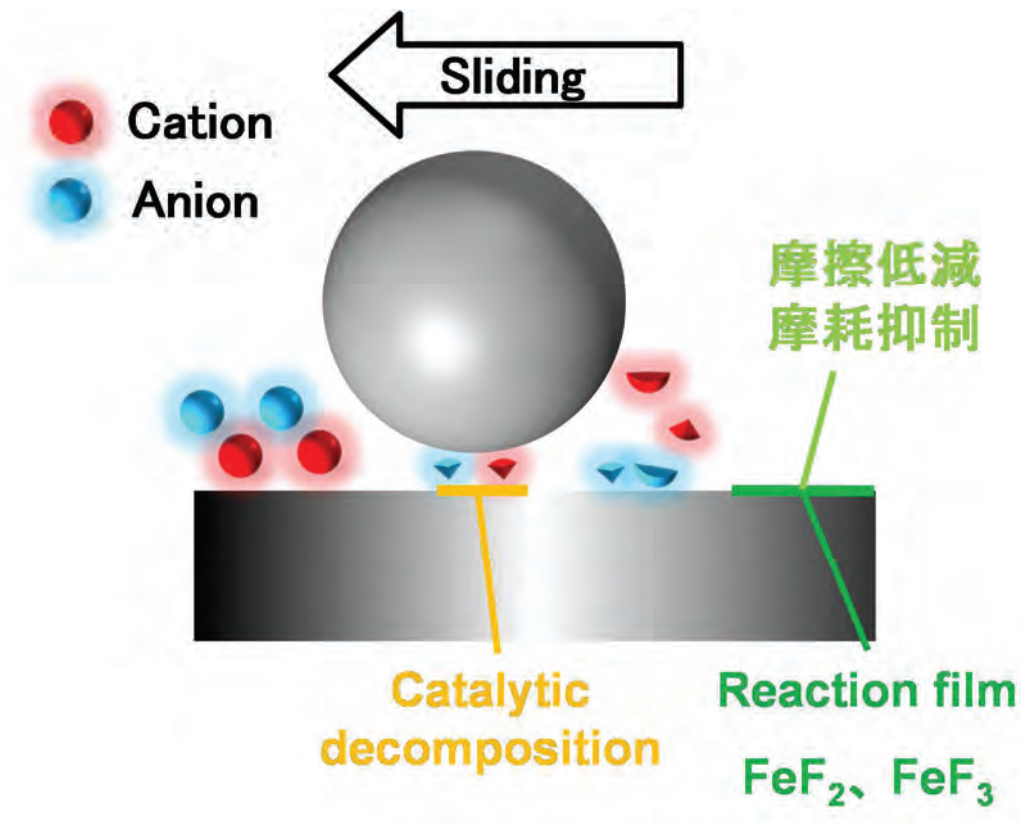


図 1-8 ハロゲン系イオン液体の潤滑メカニズム

1. 5 節 ハロゲンフリーイオン液体の応用

ハロゲン系イオン液体による摩擦材料の腐食を抑制する試みは、これまでも行われている。しかしながら、ハロゲンによる腐食現象を完全に抑制することは難しい。本研究では、腐食問題を抜本的に解決するために、ハロゲンフリーイオン液体の適用に着目した。ハロゲンフリーイオン液体の潤滑特性の調査はほとんど行われておらず、ハロゲンフリーイオン液体の分子構造と潤滑特性の相関は不明である。この理由として、ハロゲン系イオン液体は融点が低く、入手も容易であるのに対して、ハロゲンフリーイオン液体は融点が高く、入手できる種類が少なかったことが挙げられる。また、ハロゲン系イオン液体の潤滑特性は優れていたことから、ハロゲン系イオン液体の潤滑メカニズムを解明することや腐食を抑制する研究が主流であったことも理由の一つである。

最近になり、融点の低いハロゲンフリーイオン液体の種類が増えている。そこで、本研究では反応膜形成型と吸着膜形成型の2つのタイプのハロゲンフリーイオン液体に着目した。反応膜形成型ハロゲンフリーイオン液体には、硫黄・リン系イオン液体を用いた。これらのイオン液体は摩擦面で反応し、硫黄やリンが反応膜を形成すると予測される。吸着膜形成型ハロゲンフリーイオン液体については、水素・ホウ素・炭素・窒素から構成されるシアノ系イオン液体を用いた。これらのイオン液体は、摩擦面に吸着膜を形成すると予測される。2つのタイプのイオン液体とハロゲン系イオン液体の物性を表 1-5 に示す。シアノ系イオン液体は熱安定性と粘度指数が高いことから、温度変化が大きいしゅう動部への応用が適しており、硫黄・リン系イオン液体は粘度が高いことから、低速度域や高荷重でのしゅう動部への応用に適していると考えられる。

表 1-5 各種イオン液体の物性

イオン液体の種類	熱安定性	粘度@40°C	粘度指数
ハロゲン系イオン液体	350-400°C	30-90 mPa・s	120-200
硫黄・リン系イオン液体	270-350°C	40-250 mPa・s	110-150
シアノ系イオン液体	270-400°C	10-25 mPa・s	150-250

1. 6 節 イオン液体の潤滑メカニズムの調査に用いる分析手法

イオン液体の潤滑メカニズムを議論する上で、摩擦面に存在する物質の種類や構造に関する情報が不可欠となる。摩擦面の表面分析としては次のものがある。

1.6.1. X 線光電子分光法 (XPS: X-ray Photoelectron Spectroscopy)

電子分光法とは固体表面を X 線、紫外線、電子線、イオンなどの照射により励起し、表面から放出される電子のエネルギーを分析する手法である。X 線を用いるものには XPS および AES (Auger Electron Spectroscopy) がある。物質に X 線を照射すると光電効果によって、光電子が放出される。この光電効果の現象は Hertz により 19 世紀後半に発見された。XPS は発生した光電子のエネルギーならびに強度分布を測定する方法である[40]。XPS の特徴として試料は気体、液体、固体を問わない、Li 以上の全元素の測定が可能、深さ分解能が 1~10nm と最表面近傍の分析が可能、イオンスパッタリングによる深さ分析が可能であるということが挙げられる[41]。一方で、スポット径は数十 μm と非常に大きいことが欠点として挙げられる。

XPS の原理について、光電子発生 の式は入射した X 線エネルギーを $h\nu$ 、発生した光電子の運動エネルギー E_k 、放出した電子の試料中における束縛エネルギーを E_b 、試料の仕事関数を ϕ として以下のような式として成立する。

$$E_k = h\nu - E_b - \phi \quad (1.1)$$

電子の運動エネルギーはフェルミレベルから測定すると $\phi=0$ となる。観測される電子のエネルギー分布は物質の内殻や価電子帯の情報をもっているため、 $h\nu$ が一定であれば結合エネルギー E_b が求められる。結合エネルギーは元素固有のものなので、光電子のエネルギーを解析すれば、物質表面に存在する元素の同定が可能となる。また、化学状態の違いによって各元素のピーク位置が僅かにシフトし、そこから結合状態などの情報を得ることができる。

正確な固体表面情報を得るため、XPS 装置では分光器をはじめとしてほとんどの部品が超高真空中 (10^{-6} – 10^{-8} Pa) で作動している。その理由として、試料表面から放出された光電子が分光器に到達するまでに、残留ガス分子との衝突による散乱を受けないようにするため、および残留ガスによる表面汚染を抑制するためと以上の 2 点が挙げられる。

XPS のトライボロジー用途として考えると、XPS は試料表面のマッピング測定が可能で、しゅう動痕内としゅう動痕外がそれぞれ違う物質に覆われていることが画像で得られる可能性がある。1.4.1 節で述べたハロゲン系イオン液体の潤滑メカニズムの考察に関しては、主にこの XPS による測定データを活用している。

1.6.2. 飛行時間型二次イオン質量分析法 (ToF-SIMS: Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry)

二次イオン質量分析法 (SIMS) は、固体試料表面に数百 eV~20keV 程度に加速した一次イオンを照射し、スパッタリングにより放出される構成粒子のうち電荷を有する二次イオンを引き出す方法である。引き出された二次イオンの質量を分析することにより、試料表面の元素組成や不純物を分析できる。XPS などの分光学的手法とは異なり、質量分離した粒子を直接カウントすることで極めて高感度の分析が可能である。

SIMS の原理について、試料表面に侵入した一次イオンは試料原子との衝突を繰り返し、周辺の原子に運動エネルギーを与える。その運動エネルギーが結晶格子のポテンシャル障壁を上回る場合には原子は格子点から弾き出され、分析雰囲気である真空中に放出される。一次イオンはエネルギーを失いながら試料内部に残留する。スパッタリングによって放出される粒子の大部分は中性であり、正あるいは負にイオン化した二次イオンの割合は1%以下とごくわずかであり、その割合は元素の種類や試料表面の化学状態に大きく依存する。SIMS の長所として前述したように非常に高感度な計測が可能である一方で二次イオン化率が条件により大きく変化するため定量分析については困難である。

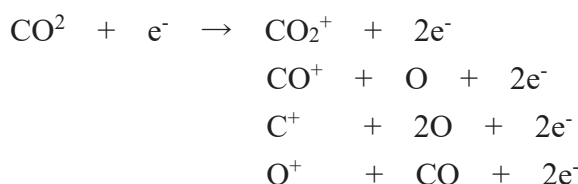
SIMS の中に ToF-SIMS というのがある。これは放出された二次イオンに電圧 v を印加し、運動エネルギー E_k を与え、検出器へ到達させる手法である。この時、二次イオン質量 m に応じて、速度が異なるため、検出器に到達するまでの時間 T を測定することにより質量数の同定を行う手法である。この飛行時間の分布を計測することにより、質量スペクトルを得る。一次イオンには主に、ガリウム、ビスマス、金が用いられる。特徴として、深さ分解能が 1nm 程度の最表面分析が可能、質量分解能および空間分解能が非常に高いことが挙げられる[42, 43]。また、表面損傷が少なく、一次イオンによって損傷を受けた部位にもう一度一次イオンが当たる確率は非常に低い[44]。一方で、試料表面を構成している吸着物がそのままイオン化した分子イオンや結合が切れてフラグメントイオンとして検出される可能性がある。一次イオンにビスマスや金のように重い元素を用いることにより、一次イオン入射によるエネルギーの拡がりが増え、フラグメントを抑制できると言われている。

従来、イオン液体由来の境界潤滑膜の分析には XPS が利用されることが多かったが、吸着分子種の特特定や有機化学構造の解析には不十分であった。ToF-SIMS は、表面に存在する原子・分子をイオン化して質量数として検出することが可能であり、有機化合物の分析への利用が期待されている。また、最大 1 万もの分子量の測定も可能であり、高分子添加剤などの分析にも利用できると考えられ、トライボロジー分野においてイオン液体以外にも有用な分析装置である。

1. 7 節 四重極質量分析計による分析手法

今までのイオン液体の潤滑メカニズムの調査には上述した XPS と ToF-SIMS が主に用いられてきた。しかしながら、これらの分析はしゅう動試験後の表面分析であり、分析を行う前に摩擦表面の状態が大気中の成分により変化するなど、摩擦中における現象をリアルタイムで計測できない問題がある。イオン液体の潤滑メカニズムの解明にはその場測定が必要である。本研究では、摩擦中におけるイオン液体の化学反応プロセスをリアルタイムで追跡する手段として、真空チャンバー内に設置した四重極質量分析計(Q-mass: Quadrupole mass spectrometer)を利用した。

Q-mass は、真空中に存在する気体の種類ならびに残留量を測定する計測機器である。Q-mass の原理は、イオン源である熱電子が真空中に残留する気体に衝突することにより残留ガスをイオン化する。分析管の中には等しい距離に配置された 4 本の電極があり、電極に質量数に応じた電圧を印加することで、特定のイオンのみ検出器へ到達させる。熱電子を衝突させたとき、ToF-SIMS と同様にフラグメント発生する。例として、二酸化炭素は以下のようなパターンに分かれてイオン化される[44]。



この場合、 $m/e = 44, 28, 12, 16$ に対する分圧が測定されることになる。このように多くの質量電荷比が検出されることから、真空チャンバー内が未知の物質で満たされているときは、検出されたイオンがどの物質由来であるのかを解析するのは非常に難しい。特に炭化水素系は熱電子により、比較的容易に分解してしまうため、文献によるスペクトルデータは炭素数 4 までのものが多い。また、衝突電圧が高いほど、分解しやすいということにも注意が必要である。

イオン液体は高い熱安定性を有しているが、摩擦面では新生面の触媒活性などの影響により分解を起こす。本研究では Q-mass を使用し、摩擦に伴うイオン液体の分解ガスを測定することにより、イオン液体の潤滑メカニズム解明を試みた。

Q-mass は真空雰囲気で作動することから、本研究では真空雰囲気にしゅう動試験を行った。

1. 8 節 研究目的と本論の構成

本研究の目的はハロゲンフリーイオン液体の潤滑剤としての応用を目標に、ハロゲンフリーイオン液体の潤滑特性および潤滑メカニズムを明らかにすることである。XPS, ToF-SIMS, Q-mass, TGA を用いた分析結果と摩擦試験の結果を相補的解釈することで、ハロゲンフリーイオン液体の分子構造と潤滑特性の関係を考察した。図 1-9 に本論文のフローチャートを示す。

第 1 章では、潤滑剤の役割、イオン液体の特徴、潤滑剤としてのイオン液体の研究動向について説明し、本論文の目的と構成を述べた。

第 2 章では、硫黄やリンを分子構造内に含む反応膜形成型ハロゲンフリーイオン液体についての潤滑特性を評価する。アルキル鎖長の異なるイオン液体を用い、しゅう動中のイオン液体の反応過程および摩擦表面の分析結果をもとに、潤滑メカニズムについて考察する。

第 3 章では、シアノ基を分子構造内に含む吸着膜形成型ハロゲンフリーイオン液体についての潤滑特性を評価する。第 2 章と同様にしゅう動中のイオン液体の反応過程および摩擦表面の分析結果をもとに、潤滑メカニズムについて考察する。

第 4 章では、シアノ系イオン液体の潤滑特性向上を目的に、優れた潤滑特性を示す摩擦材料の組み合わせについて考察する。

第 5 章では、第 1 章から第 4 章までの概要について記述し、本論文を総括する。

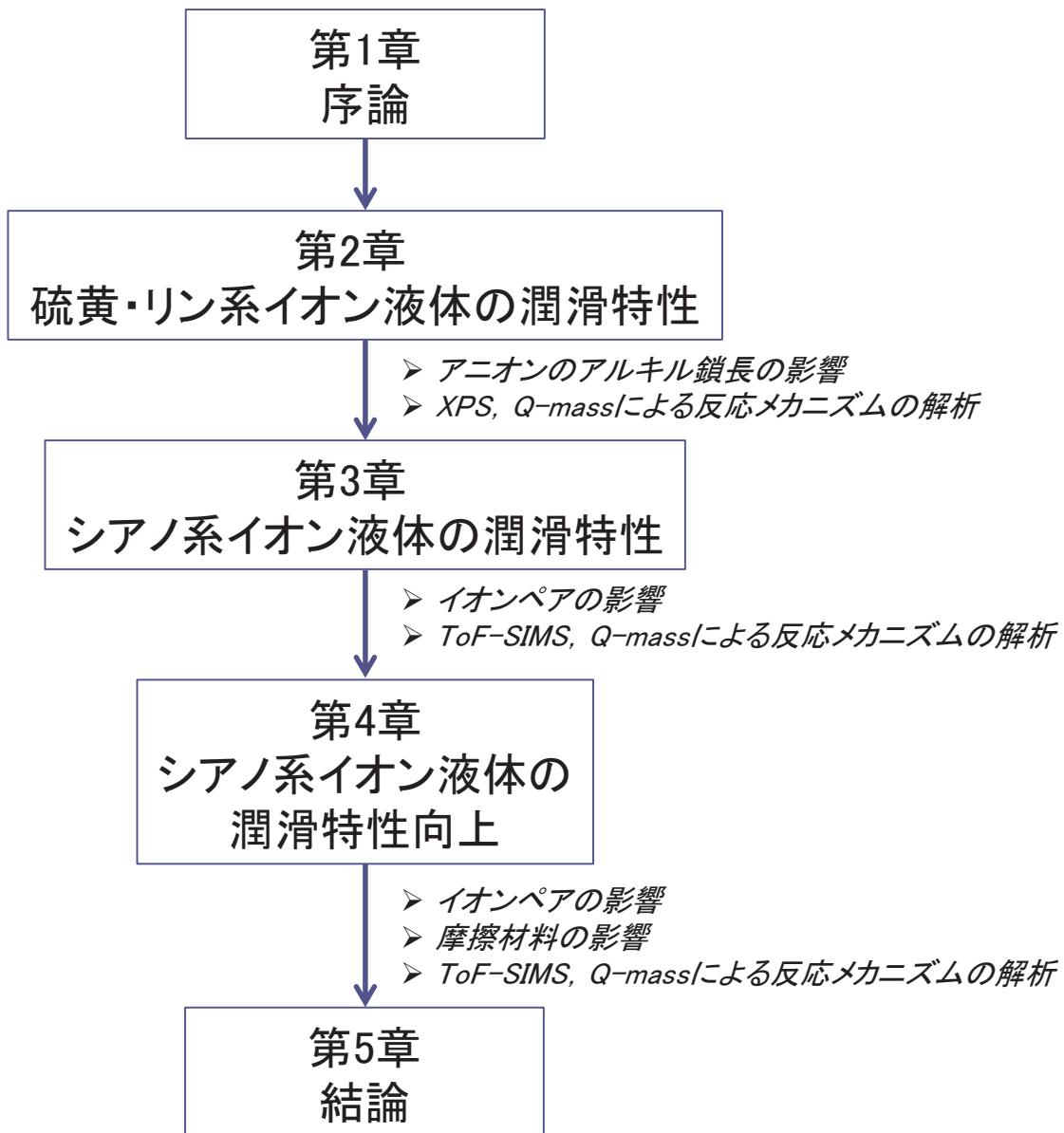


図 1-9 本論文のフローチャート

第2章 硫黄・リン系イオン液体の潤滑特性

2.1節 緒言

本章では、硫黄やリンを分子構造に含むハロゲンフリーイオン液体を用いた。硫黄・リン系イオン液体の分子構造と潤滑特性の関係について調査を行い、しゅう動中の硫黄・リン系イオン液体の反応状態およびしゅう動試験後の摩擦面の分析を行うことで、潤滑メカニズムについて考察した。2.2節では本章における実験および分析方法について述べる。2.3節では、その結果を記載し、2.4節では、得られた結果から潤滑メカニズムについて考察する。

2.2節 実験および分析方法

2.2.1 実験装置

しゅう動試験には、雰囲気制御型ボール・オン・ディスク摩擦試験機を用いた。しゅう動試験機の概略を図2-1に示す。以下にしゅう動試験機を構成するシステムを述べる。

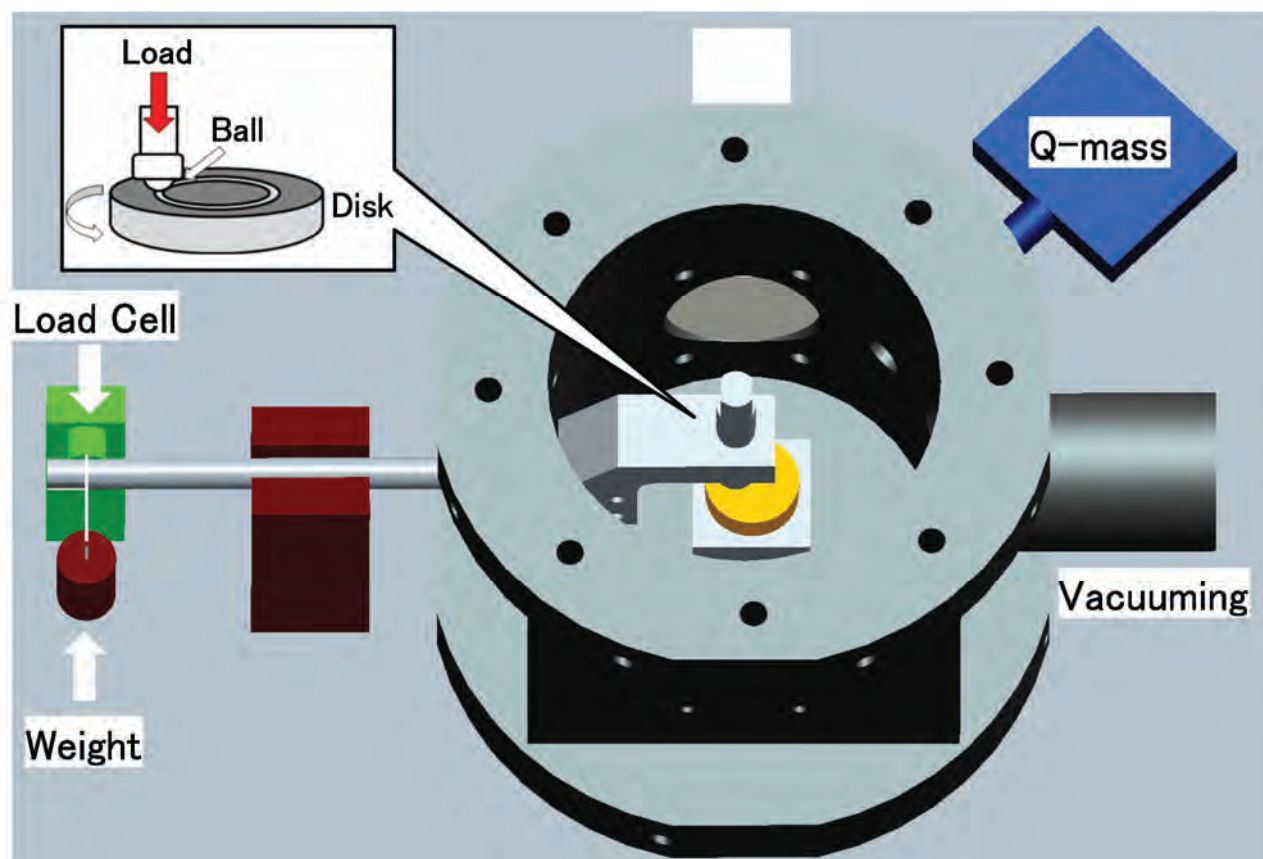


図 2-1 しゅう動試験機概略

- ・排気系

排気系にはドライ真空ポンプ (NeoDry15E-1, Kashiya, Japan) とターボ分子ポンプ (UTM-300A, Bruker, USA) を用いた。

- ・全圧測定

装置チャンバー内の圧力は B-A ゲージとクリスタルイオンゲージ (M-336MX-SP, Canon, Japan) を用いた。

- ・残留ガス測定

四重極質量分析計 (Quadrupole mass spectrometer: Q-mass, MKS, USA) により, 装置チャンバー内の各質量電荷比に対応する残留ガスのイオン電流値を測定した[45, 46]。

- ・摩擦力の測定

チャンバー外部のモーターによりディスク試験片を回転させ, ボール試験片との間に発生した摩擦力をテコ式バーを介してチャンバー外のロードセルによって測定した。

2.2.2 実験方法

試験片であるディスク ($\phi 24 \text{ mm} \times t 7.9 \text{ mm}$, HRC 60, $R_a = 0.05 \mu\text{m}$) およびボール ($\phi 4 \text{ mm}$, 等級 G=28) には軸受鋼 (SUJ2) を使用した。潤滑剤には硫黄とリンがそれぞれ分子構造内に含まれるイオン液体を用いた。本研究では, イオン液体のアルキル鎖の長さによる潤滑特性への影響を調べるため, アルキル鎖長の異なるアニオンを用いた。表 2-1 に今回使用したイオン液体の構造式, 名称, 略称を示す。[EMIM][HSO₄], [EMIM][ESU] および [EMIM][OSU] は, ドイツの Merck 社製で純度は S グレードであった。それ以外のイオン液体は, ドイツの IoLiTec 社製で純度は HP グレードであった。すべてのイオン液体の融点は室温以下であった。

すべてのイオン液体について, 音叉振動式粘度計 (SV-1A, A&D Company, Japan) による粘度の測定, および熱重量分析計 (TG-DTA2010SA, Bruker, USA) による熱安定性の評価を行った。熱重量分析は, 周囲雰囲気を窒素, 昇温速度を $10^\circ\text{C}/\text{min}$, 測定温度域を $50 - 500^\circ\text{C}$ の条件で評価した。しゅう動試験前は治具および試験片をアセトンと石油ベンジンの 1:1 の混合溶液により, 20 分間 $\times 2$ 回超音波洗浄を行った。しゅう動条件は, 真空度を $2.0 \times 10^{-5} \text{ Pa}$, 垂直荷重を 3.5 N, 摺動速度を 52 mm/sec, 摺動時間を 2 時間, イオン液体の塗布量を 30 μL とした。また, 真空度が $2.0 \times 10^{-5} \text{ Pa}$ 到達後, 12 時間真空引きを行い, しゅう動試験を開始した。

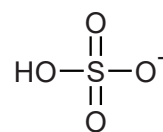
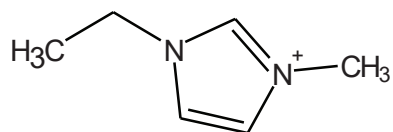
2.2.3 分析方法

摩擦面におけるイオン液体の反応状態について, Q-mass によるモニタリングを行った。また, 残留ガスとして得られるデータの単位は圧力 (Pa) であるが, これは, 測定されたそれぞれの質量電荷比のイオン電流値を窒素感度で換算した値である。

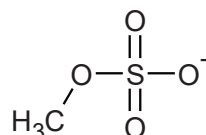
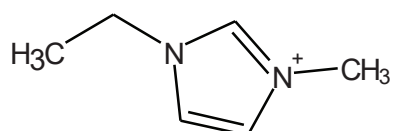
しゅう動試験後, 試験片をアセトンと石油ベンジンの 1:1 の混合溶液により 10 分間超音波洗浄を行い, 光学顕微鏡 (VHX-100, Keyence, Japan) による表面画像の取得, および XPS (QUANTERA II, ULVAC-PHI, JAPAN) によるディスク試験片の摩擦面状態の分析を行った。XPS の励起には AlK α 線 (エネルギー 1486.6 eV) を用い, C1s ピークの 285.0 eV でエネルギー補正を行った。

表 2-1 イオン液体の構造式, 名称, 略称

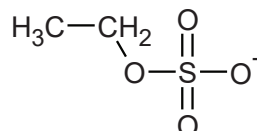
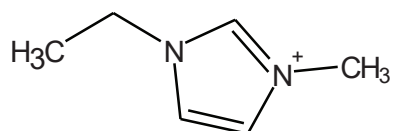
1-ethyl-3-methylimidazolium hydrogensulfate [EMIM][HSO₄]



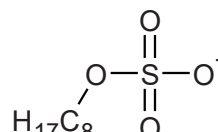
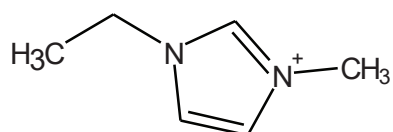
1-ethyl-3-methylimidazolium methylsulfate [EMIM][MSU]



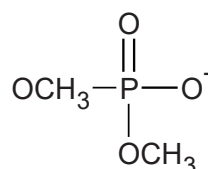
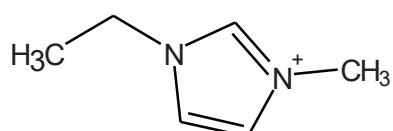
1-ethyl-3-methylimidazolium ethylsulfate [EMIM][ESU]



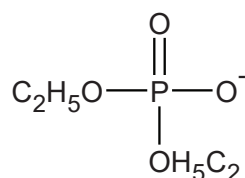
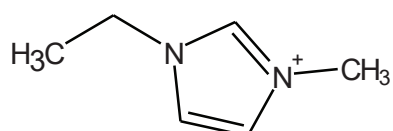
1-ethyl-3-methylimidazolium n-octylsulfate [EMIM][OSU]



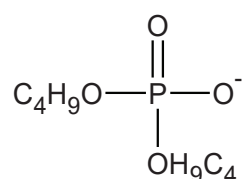
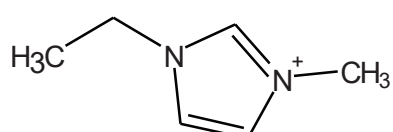
1-ethyl-3-methylimidazolium dimethylphosphate [EMIM][DMP]



1-ethyl-3-methylimidazolium diethylphosphate [EMIM][DEP]



1-ethyl-3-methylimidazolium dibutylphosphate [EMIM][DBP]



2. 3 節 実験結果

2.3.1. 物性評価

図 2-2 に、アルキル鎖長の異なるイオン液体の粘度変化に及ぼす温度の影響を示す。図 2-2 (a) より、硫黄系イオン液体では、アルキル鎖の無いアニオンから構成される [EMIM][HSO₄] が、もっとも高い粘度を示した。これはアニオンのイオン半径が小さいことにより、イオン間の相互作用が強くなり高い粘度を示したと考えられる。アルキル鎖長が 1 つの [EMIM][MSU] と 2 つの [EMIM][ESU] は、70°C において 50 mPa・s 以下の低い粘度を示し、温度による粘度変化も小さかった。しかしながら、アルキル鎖が一番長い [EMIM][OSU] の粘度は高い値を示した。図 2-2 (b) より、リン系イオン液体では、アルキル鎖が長くなるほど粘度が上昇することが確認された。アニオンのアルキル鎖が長くなるにつれて粘度が上昇するのは、イオン間に働くファンデルワールス相互作用が影響していると考えられる[47-50]。

図 2-3 に熱安定性の結果を示す。図 2-3 (a) より硫黄系イオン液体においては、アニオンのアルキル鎖長による熱安定性の変化はほとんど確認されなかった。一方で、図 2-4 (b) よりリン系イオン液体においては、アニオンのアルキル鎖長により熱安定性は変化するが、アルキル鎖長と熱安定性について相関は得られなかった。

以上より、イオン液体の物性はクーロン力とファンデルワールス力のバランスによって支配されていると考えられ、粘度と熱安定性には直接の相関はない[49, 51-57]。

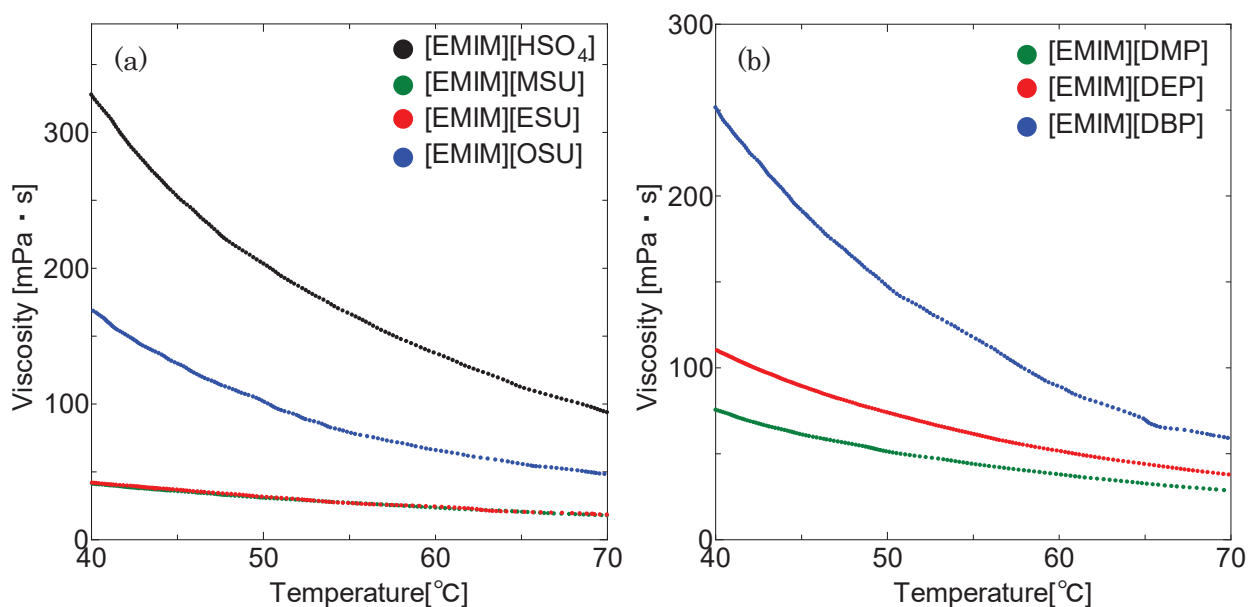


図 2-2 硫黄・リン系イオン液体の粘度 (a 硫黄系, b リン系)

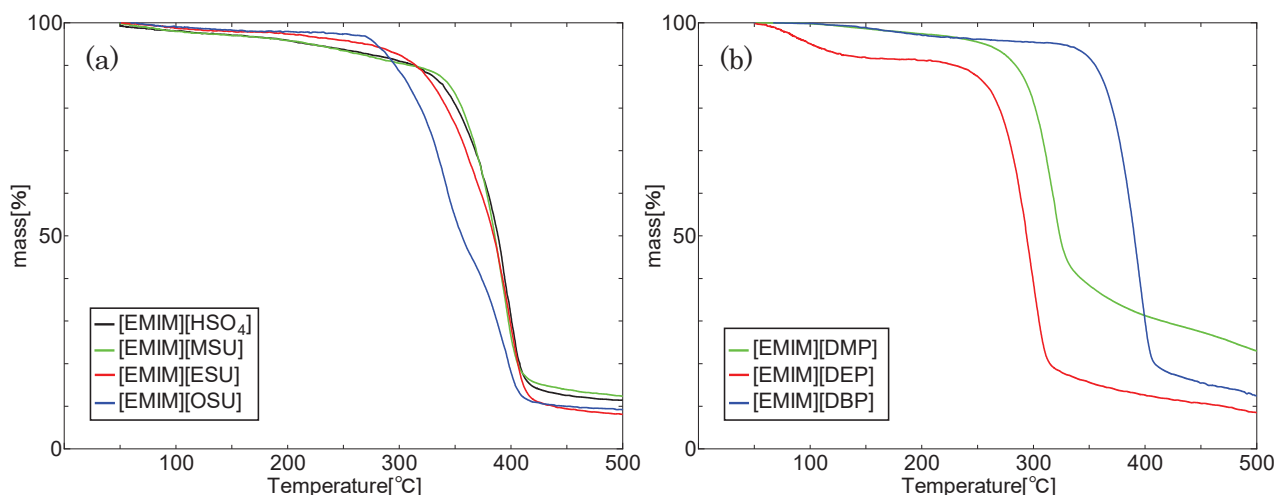


図 2-3 硫黄・リン系イオン液体の熱安定性 (a 硫黄系, b リン系)

2.3.2. しゅう動試験結果

図 2-4 にしゅう動試験結果を示す。摩擦係数はしゅう動試験終了前 5 分間の平均値，比摩耗量はボール側について光学顕微鏡により測定した。図 2-5 にしゅう動試験終了後のボール側およびディスク側試験片の光学顕微鏡写真を示す。しゅう動試験は 10 回行っており，高い再現性を確認している。また，比較用の潤滑剤として，ハロゲン系イオン液体である [BMIM][PF₆]，宇宙用潤滑剤である PFPE を用いた[58]。

図 2-4 (a)より，硫黄系イオン液体においては，アルキル鎖が長くなるにつれ摩擦係数が上昇し，比摩耗量が減少することが確認された。アルキル鎖が無いアニオンから構成される [EMIM][HSO₄] は，摩擦係数が約 0.04 を示し，比摩耗量は約 3.1×10^2 [m³/N・m]であった。[EMIM][HSO₄]の摩擦係数は，ハロゲン系イオン液体の [BMIM][PF₆] よりも低い，比摩耗量は大きな値を示した。一方，アルキル鎖が一番長い [EMIM][OSU] の摩擦係数は約 0.06 で，比摩耗量は約 65 [m³/N・m]であった。[EMIM][OSU] の摩擦係数と比摩耗量は，ともに，[BMIM][PF₆] よりも高い値であった。また，すべての硫黄系イオン液体は，宇宙用潤滑剤である PFPE と比較すると，摩擦係数の値は低く比摩耗量は同程度か低い値を示した。図 2-5 の摩擦面の画像より，アルキル鎖が無い [EMIM][HSO₄] とアルキル鎖長が 1 つである [EMIM][MSU] の場合は，摩擦面が平滑化しており化学摩耗の発現が確認された。一方で，アルキル鎖長が 2 つの [EMIM][ESU] と 8 つである [EMIM][OSU] の場合は，化学摩耗の発現は確認されなかった。

図 2-4 (b)より，リン系イオン液体の場合は，アルキル鎖が長くなるにつれ，摩擦係数および比摩耗量は増加傾向を示すことがわかった。アルキル鎖長が 1 つである [EMIM][DMP] を [BMIM][PF₆] と比較すると，摩擦係数は同程度ながら，比摩耗量は低い値を示した。アルキル鎖長が 2 である [EMIM][DEP] の摩擦係数および比摩耗量は，[BMIM][PF₆] と同程度の値を示した。アルキル鎖が一番長い [EMIM][DBP] は，摩擦係数と比摩耗量ともに [BMIM][PF₆] よりも高い値であった。PFPE と比較すると，すべてのリン系イオン液体は低摩擦係数と低い比摩耗量を示した。また，図 2-5 より，硫黄系イオン液体と異なりすべてのリン系イオン液体において，化学摩耗の発現は確認されなかった。

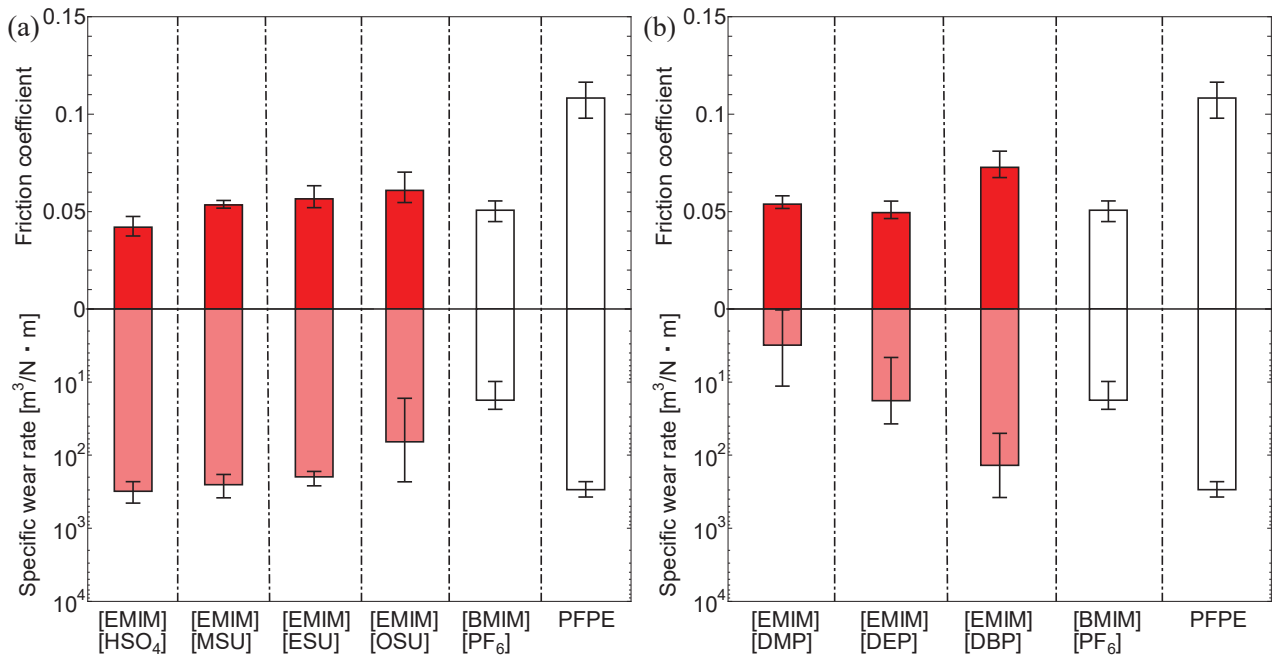


図 2-4 摩擦係数およびボール側試験片の比摩耗量 (a 硫黄系, b リン系)

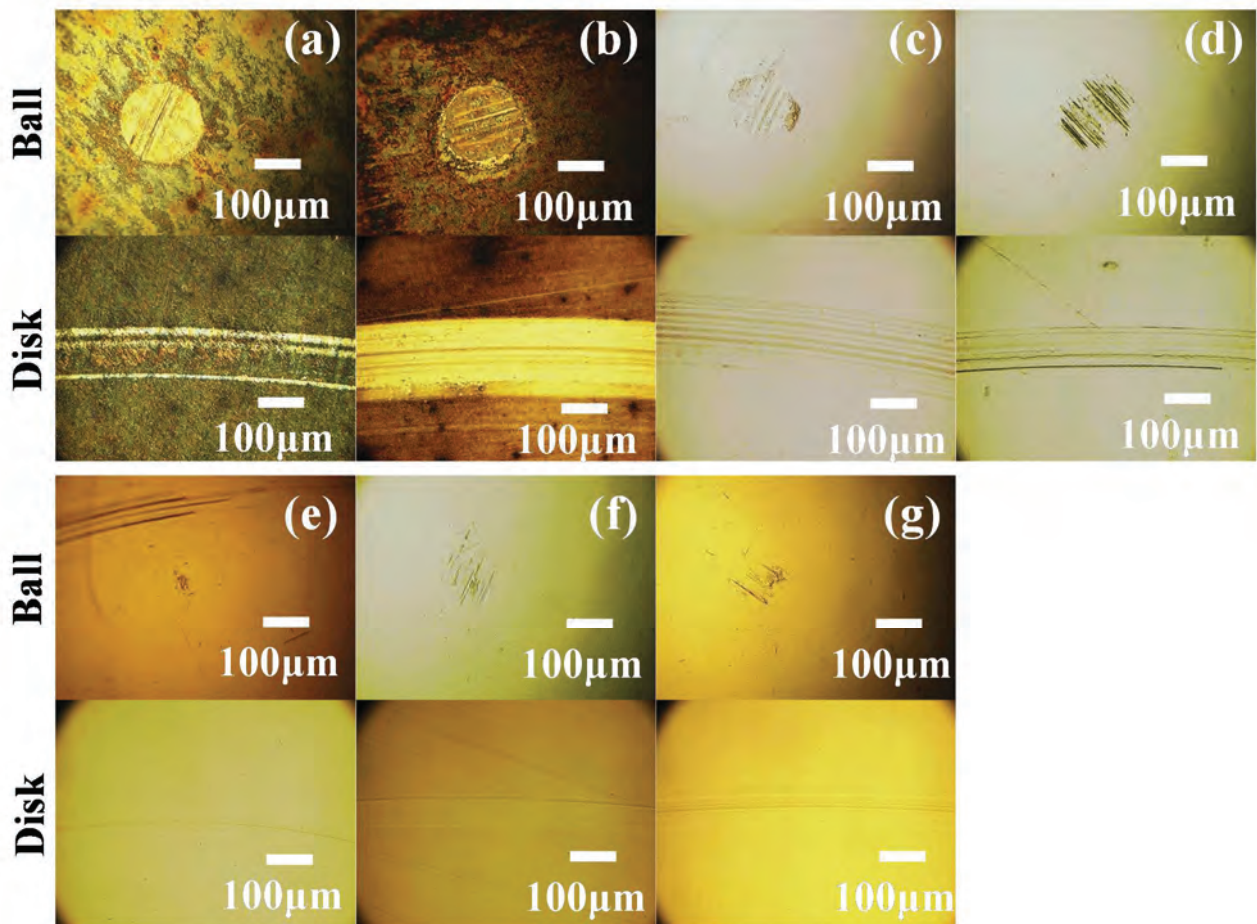


図 2-5 しゅう動試験後の摩擦面の光学顕微鏡画像 (a [EMIM][HSO₄], b [EMIM][MSU], c [EMIM][ESU], d [EMIM][OSU], e [EMIM][DMP], f [EMIM][DEP], g [EMIM][DBP])

2.3.3. 摩擦面におけるイオン液体の反応

Q-massにより、しゅう動試験中における硫黄・リン系イオン液体の摩擦面での反応状態を計測した。Q-mass計測においては、残留ガスは一次イオンである熱電子によりフラグメントイオンとして検出される。その時のイオン液体から発生するアウトガスのフラグメントパターンを予測した。CH₃ (m/e = 15) および C₂H₆ (m/e = 30) はカチオン由来のアウトガス、H₂S (m/e = 34)、CH₃O (m/e = 31)、C₂H₅O (m/e = 45)、SO₂ (m/e = 64) および PO₃ (m/e = 79) はアニオン由来のアウトガスと考えた[62-65]。カチオンとアニオンの単体イオンは検出されなかった。

図 2-6 に硫黄系イオン液体のアウトガスおよび摩擦係数の挙動を示す。アルキル鎖を持たないアニオンから構成される[EMIM][HSO₄]においては、カチオン由来のアウトガスはほとんど検出されなかった。一方で、アニオン由来のアウトガスである H₂S はしゅう動初期に多く検出され、その後安定な挙動を示した。H₂S は腐食性ガスとして知られている。同様にアニオン由来のアウトガスである SO₂ はしゅう動中常に一定量発生する挙動を示した。アルキル鎖長が 1 つである[EMIM][MSU]においては、カチオンおよびアニオン由来のアウトガスが検出され、炭化水素と CH₃O のアウトガスおよび摩擦係数は不安定な挙動を示した。また、しゅう動初期における H₂S と SO₂ のアウトガスの量は非常に多く、その後安定した挙動を示した。アルキル鎖長が 2 つである[EMIM][ESU]においては、カチオン由来である炭化水素およびアニオン由来である CH₃O と C₂H₅O のアウトガスの発生が確認された。特に、しゅう動初期における CH₃O と C₂H₅O のアウトガス量は多いことがわかった。一方で、H₂S と SO₂ のアウトガスはほとんど検出されなかった。アルキル鎖が一番長い[EMIM][OSU]の場合、しゅう動に伴うアウトガスの挙動は[EMIM][ESU]とほぼ同様の傾向であった。以上の結果から、硫黄系イオン液体はカチオンおよびアニオンが摩擦面で分解し、アルキル鎖が短い方がしゅう動初期のアウトガス量が多いことがわかった。

図 2-7 にリン系イオン液体のアウトガスおよび摩擦係数の挙動を示す。アルキル鎖が一番短いアニオンから構成される[EMIM][DMP]では、カチオンおよびアニオン由来のアウトガスがしゅう動初期に多く検出された。その後、アウトガスはほとんど検出されなかったが、しゅう動時間 20 分、55 分、115 分頃に、摩擦係数とアウトガス量の増加が確認された。アルキル鎖長が 2 つである[EMIM][DEP]においては、[EMIM][DMP]と同様のアウトガス挙動を示したが、アニオン由来である PO₃ のアウトガスはほとんど確認されなかった。また、しゅう動中に摩擦係数とアウトガス量の増加が確認された。アルキル鎖が一番長い[EMIM][DBP]においては、C₂H₆ と CH₃O のアウトガスがしゅう動初期に僅かに検出され、その後はほとんど検出されなくなった。また、アニオン由来である PO₃ のアウトガスはほとんど検出されなかった。以上の結果から、リン系イオン液体はカチオンおよびアニオンが摩擦面で分解していると考えられる。また、アルキル鎖が短い方がしゅう動初期のアウトガス量が多いことがわかった。

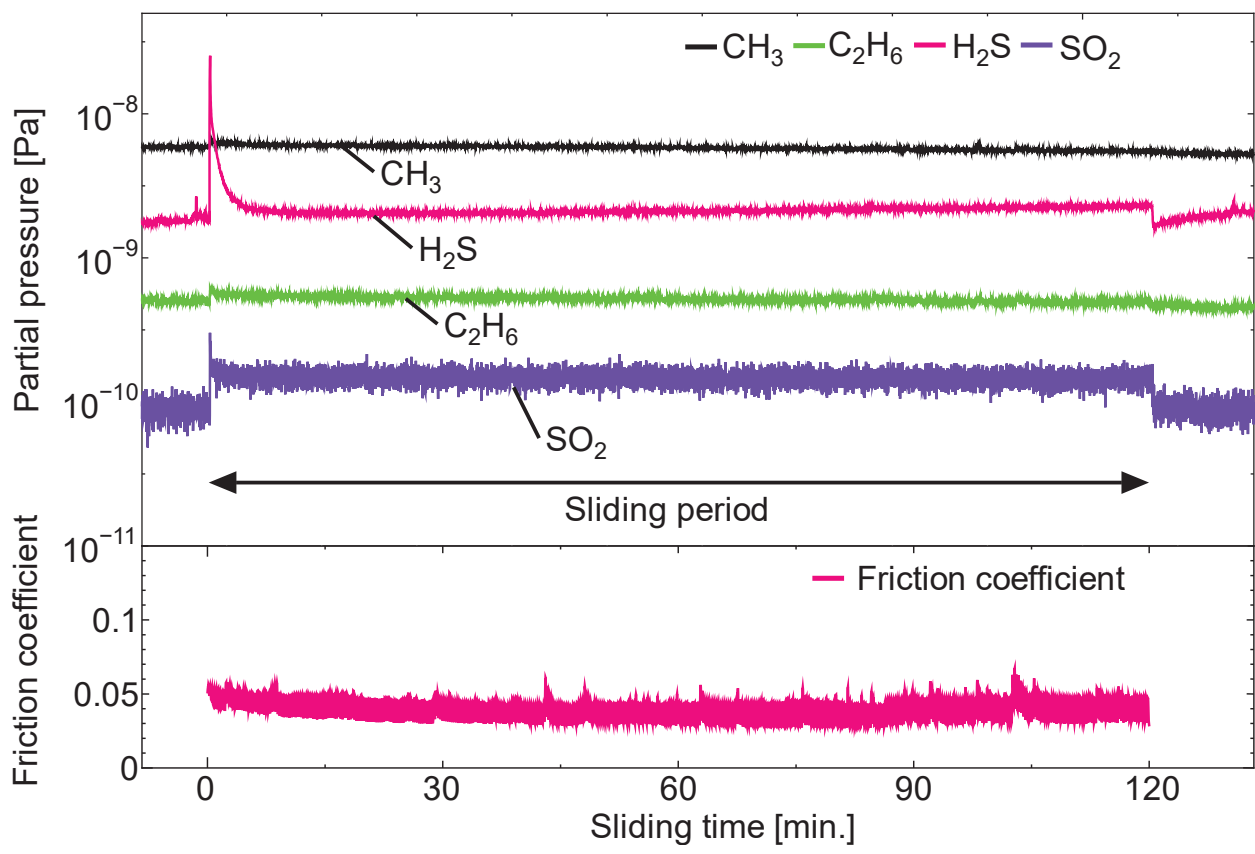


図 2-6 (a) [EMIM][HSO₄]のアウトガスおよび摩擦係数の挙動

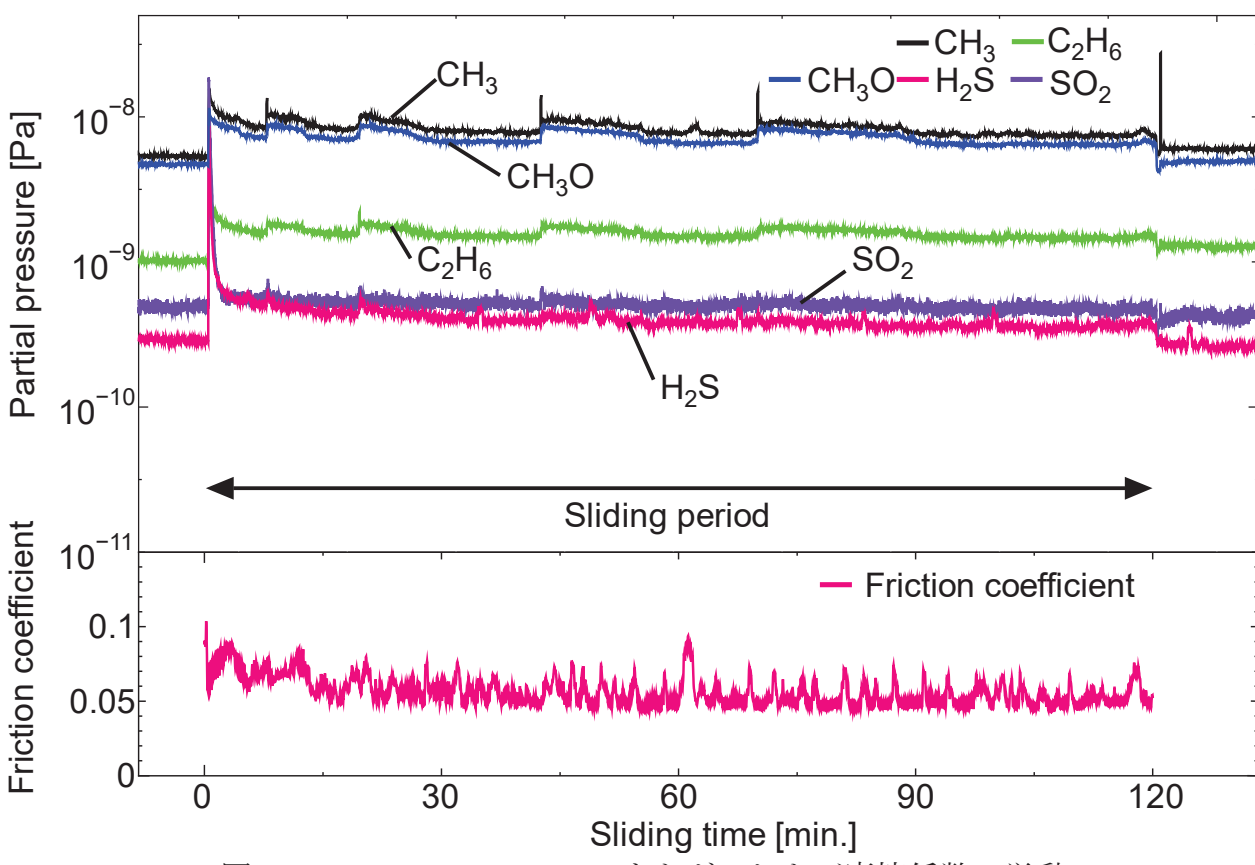


図 2-6 (b) [EMIM][MSU]のアウトガスおよび摩擦係数の挙動

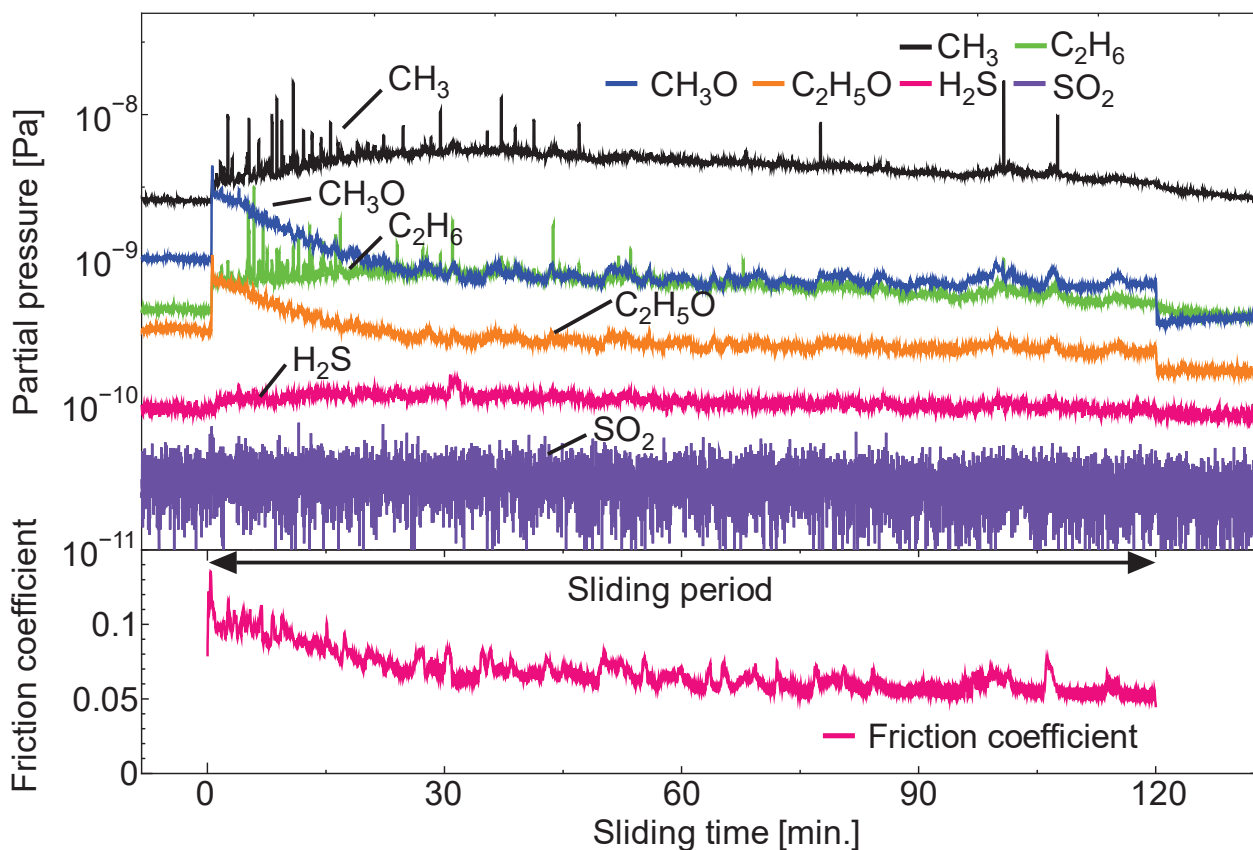


図 2-6 (c) [EMIM][ESU]のアウトガスおよび摩擦係数の挙動

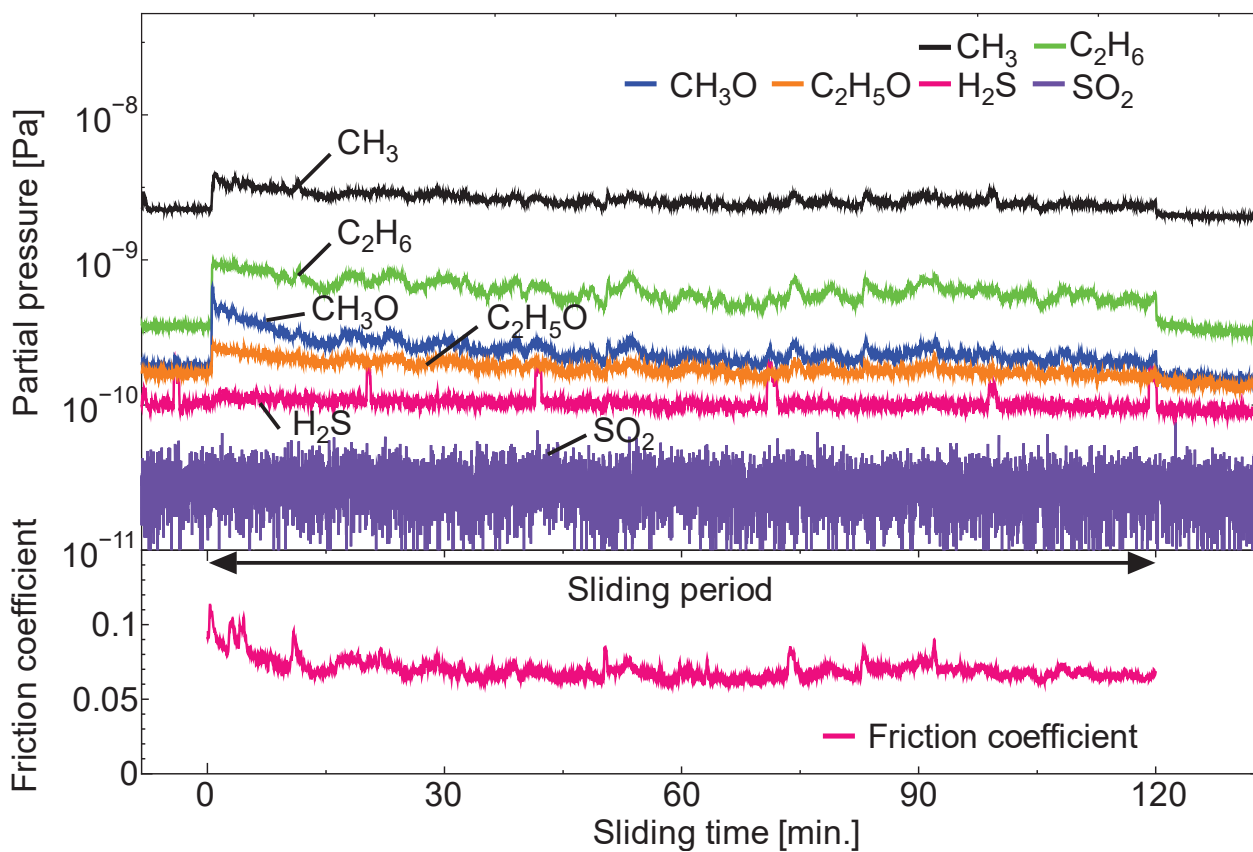


図 2-6 (d) [EMIM][OSU]のアウトガスおよび摩擦係数の挙動

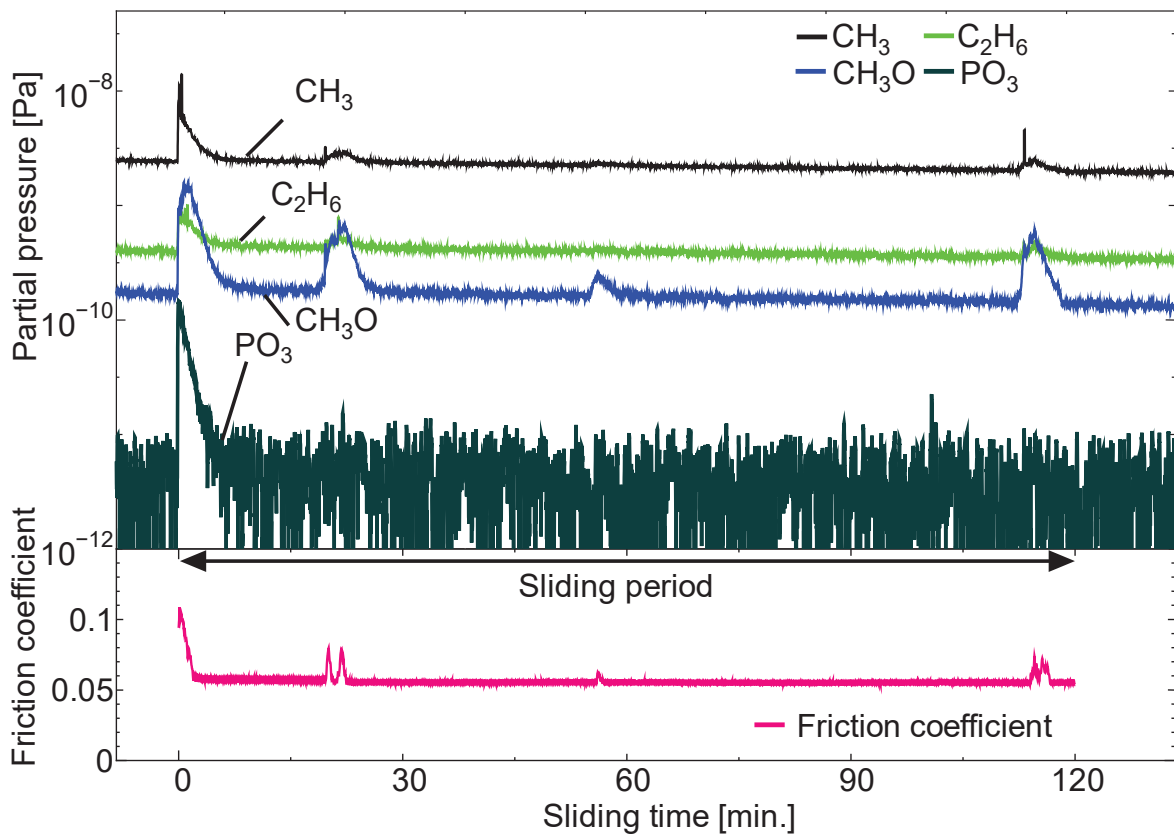


図 2-7 (a) [EMIM][DMP]のアウトガスおよび摩擦係数の挙動

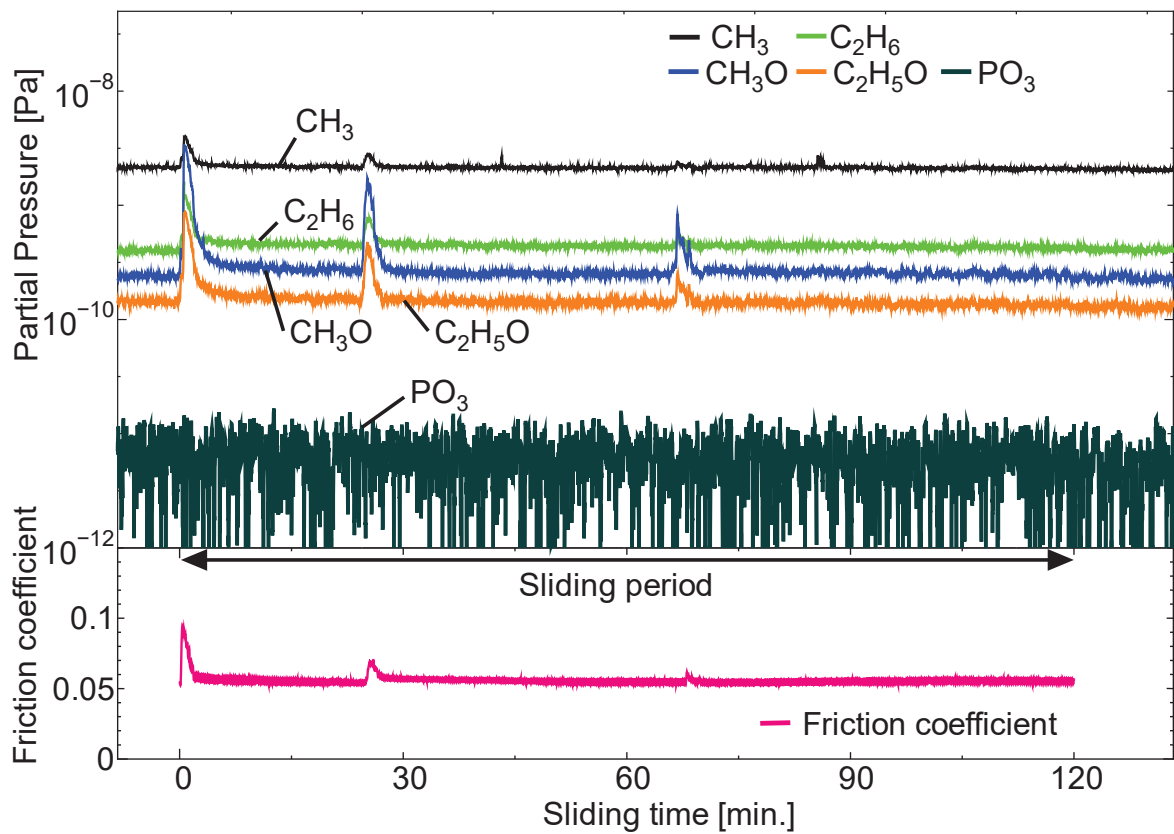


図 2-7 (b) [EMIM][DEP]のアウトガスおよび摩擦係数の挙動

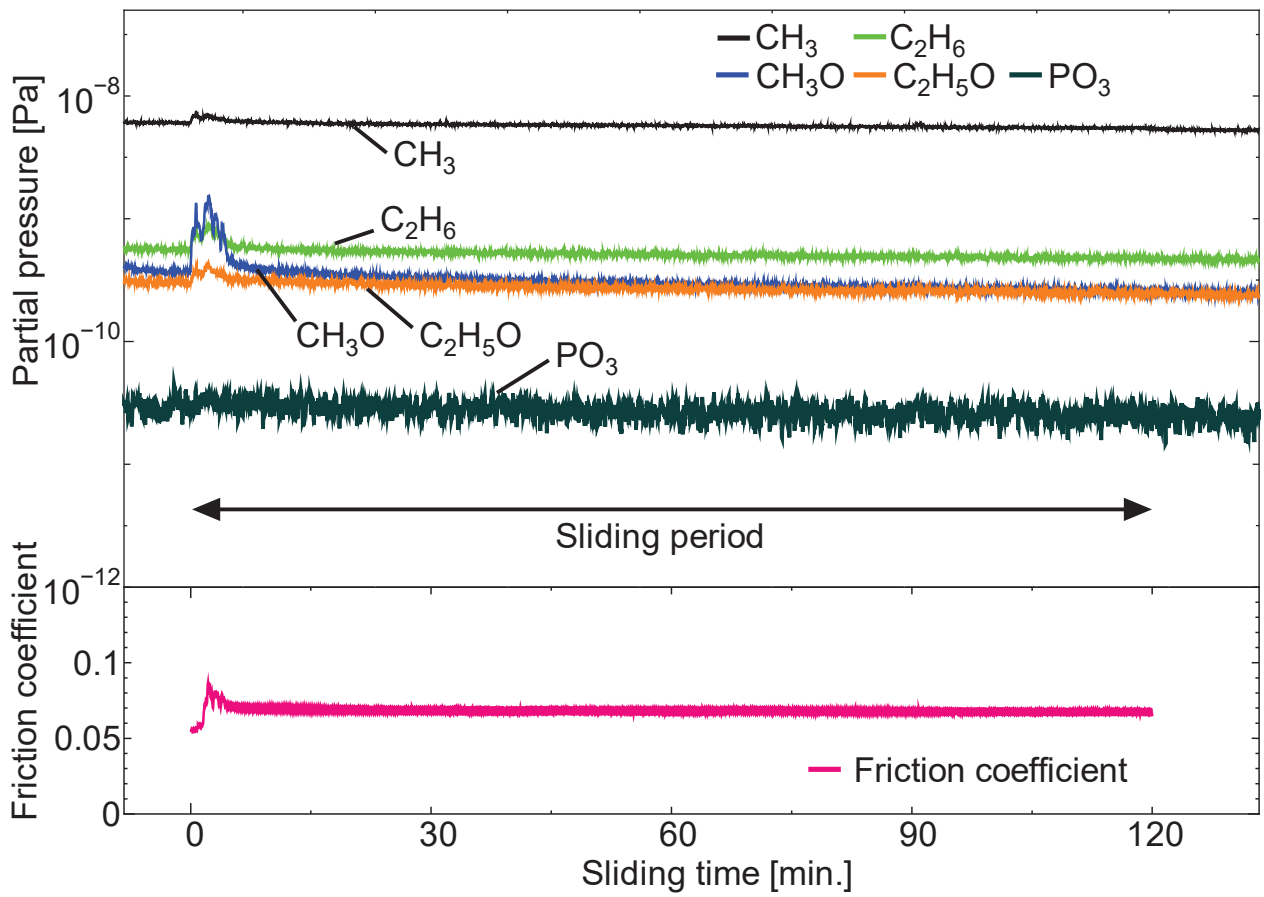


図 2-7 (c) [EMIM][DBP]のアウトガスおよび摩擦係数の挙動

2.3.4. 表面分析結果

図 2-8 に、XPS により測定した、しゅう動試験後の試験片表面における S2p および P2p のスペクトルを示す。

硫黄系イオン液体の場合は、FeSO₄ (168-169 eV) に由来するスペクトルが確認された [25, 66, 67]。アルキル鎖長の違いによる、有意な差は確認されなかった。

リン系イオン液体の場合は、硫黄系イオン液体と同様にアルキル鎖長の違いによる、有意な差は確認されず、全てのリン系イオン液体においてしゅう動に伴う FePO₄ (133-134eV) 生成が確認された [68-70]。

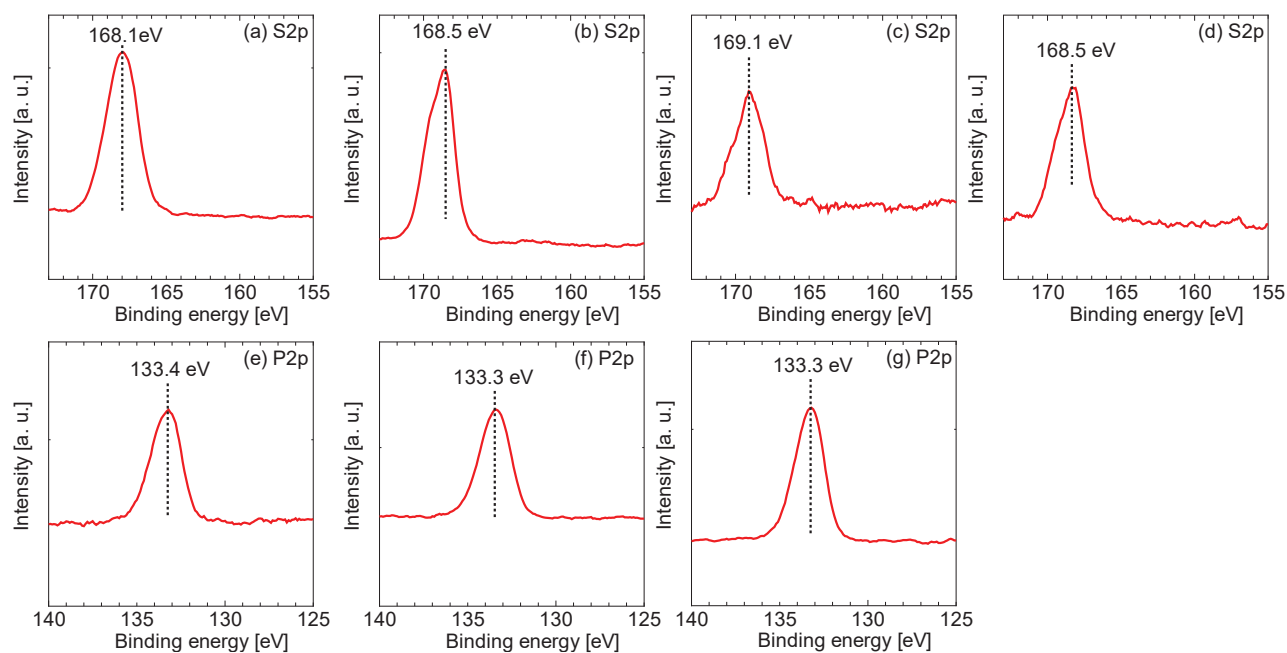


図 2-8 硫黄およびリン系イオン液体潤滑表面の S2p および P2p の XPS スペクトル
(a [EMIM][HSO₄], b [EMIM][MSU], c [EMIM][ESU], d [EMIM][OSU],
e [EMIM][DMP], f [EMIM][DEP], g [EMIM][DBP])

2. 4 節 考察

しゅう動試験の結果より、硫黄系イオン液体は低摩擦を示し、リン系イオン液体は低比摩耗量を示した。XPS による表面分析の結果から、硫黄系イオン液体は硫酸鉄、リン系イオン液体はリン酸鉄による反応膜を摩擦面にそれぞれ形成することが確認された。このことから、摩擦面ではアニオン由来の反応膜が形成され、摩擦面を保護したと考えられる。従来の添加剤において、硫黄化合物は摩擦を下げ、リン化合物は摩耗を抑制することが報告されており、本試験においても同様の結果が得られたと考えられる[20, 36, 39, 42, 43, 68-75]。硫黄系イオン液体の場合、Q-mass 分析の結果より、アルキル鎖が無い[EMIM][HSO₄]とアルキル鎖が1つである[EMIM][MSU]は摩擦面との反応性が高く、しゅう動開始直後に多くのアウトガスが発生することが確認された。アウトガスの種類はカチオンとアニオンの両方に由来するもので、カチオンとアニオンともに分解することがわかった。また、アウトガスとして検出された H₂S は、腐食性ガスであることに留意する必要がある。一方で、アルキル鎖の長い[EMIM][ESU]と[EMIM][OSU]はしゅう動開始時のアウトガス量が少なく、摩擦面との反応性は低いことがわかった。アウトガスの種類はカチオン由来の炭化水素とアニオン由来のアルコールイオンが主であり、アニオン由来である H₂S と SO₂ のアウトガスはほとんど確認されなかった。以上の結果から、アルキル鎖の長さにより、摩擦面におけるイオン液体の反応性は明確な違いがあることがわかった。リン系イオン液体においても硫黄系イオン液体と同様の傾向を示しており、アルキル鎖が長くなるにつれて摩擦面との反応性は低くなる傾向が確認された。アウトガスの種類に関して、アルキル鎖が短いときはカチオンとアニオン両方由来の物質が確認され、アルキル鎖が長くなるとアニオン由来の PO₃ はほとんど確認されないことがわかった。

イオン液体の摩擦面での反応について、高い触媒活性を有する摩擦新生面上での接触分解が考えられる[60, 76-78]。Q-mass 分析の結果から、アルキル鎖の短いイオン液体は摩擦新生面で接触分解を起こしやすいと考えられる。アルキル鎖長による摩擦新生面における反応への影響について考察する。イミダゾリウム系カチオンを用い、固液界面におけるイオン液体の構造を和周波発生分光 (SFG 分光) により解析をすると、カチオンとアニオンは同時に表面活性部位と化学的に作用することがわかっている[60, 79-82]。このことから、しゅう動により、金属酸化膜が除去された新生面には、カチオンとアニオンが同時に衝突するが、アルキル鎖が長いアニオンの場合は、アルキル鎖が摩擦新生面上の活性部位への接触を阻害するため、反応が抑制されたものと考えられる。

以上の結果より、硫黄・リン系イオン液体の潤滑メカニズムは、図 2-9 に示すモデルのように考えられる。

硫黄系イオン液体のアニオンのアルキル鎖が短い場合、摩擦新生面においてイオン液体の接触分解が起きやすいため、しゅう動開始直後に多くのアウトガスが発生した。この時、アニオンが摩擦面で硫酸鉄による反応膜を形成するが、摩擦面と反応しきれなかったアニオン由来の物質と摩擦面と反応膜を形成しなかったカチオン由来の物質がアウトガスとして排出された。また、しゅう動中においてアウトガスが常に確認されたことから、形成された反応膜はしゅう動により除去され、新生面が常に現れるため、硫黄系イオン液体の接触分解はしゅう動中継続したと考えられる。アルキル鎖が短い場合は、摩擦面との反応性が高く低摩擦を示す一方で、過度な反応のため化学摩耗が進行したと考えられる。アルキル鎖が長い場合は、アルキル鎖による立体障害のためイオン液体の接触分解が起きにくく、アウトガスがほとんど検出されなかった。しかしながら、反応性が低いために反応膜の形成が不十分であり、摩擦低減効果は発揮しなかった。

リン系イオン液体のアニオンのアルキル鎖が短い場合、硫黄系イオン液体と同様に摩擦新生面においてイオン液体の接触分解が起きやすいため、しゅう動開始直後に多くのアウトガスが発生した。この時、アニオンが摩擦面でリン酸鉄による反応膜を形成するが、反応しきれなかったアニオン由来の物質と摩擦面と反応膜を形成しなかったカチオン由来の物質がアウトガスとして排出された。なお、この反応膜は非常に安定なため摩擦により除去されず、摩擦面が不活性化されることにより、アウトガスの排出が減少した。一方で、アニオンのアルキル鎖が長い場合は、アルキル鎖による立体障害のためイオン液体の接触分解が起きにくく、アウトガスも少量であった。しかしながら、摩擦面を保護する反応膜が十分ではないため、摩擦と摩耗ともに増大したと考えられる。

以上のことから、硫黄・リン系イオン液体においては、アニオンのアルキル鎖が短い場合は、摩擦面と反応しやすく低摩擦を示す。しかしながら、過度な反応により化学摩耗を促進する可能性がある。ただし、アルキル鎖の長さを適切に選択し反応を制御すれば、化学摩耗を抑制しつつ低摩擦を発現させることができると考えられる。

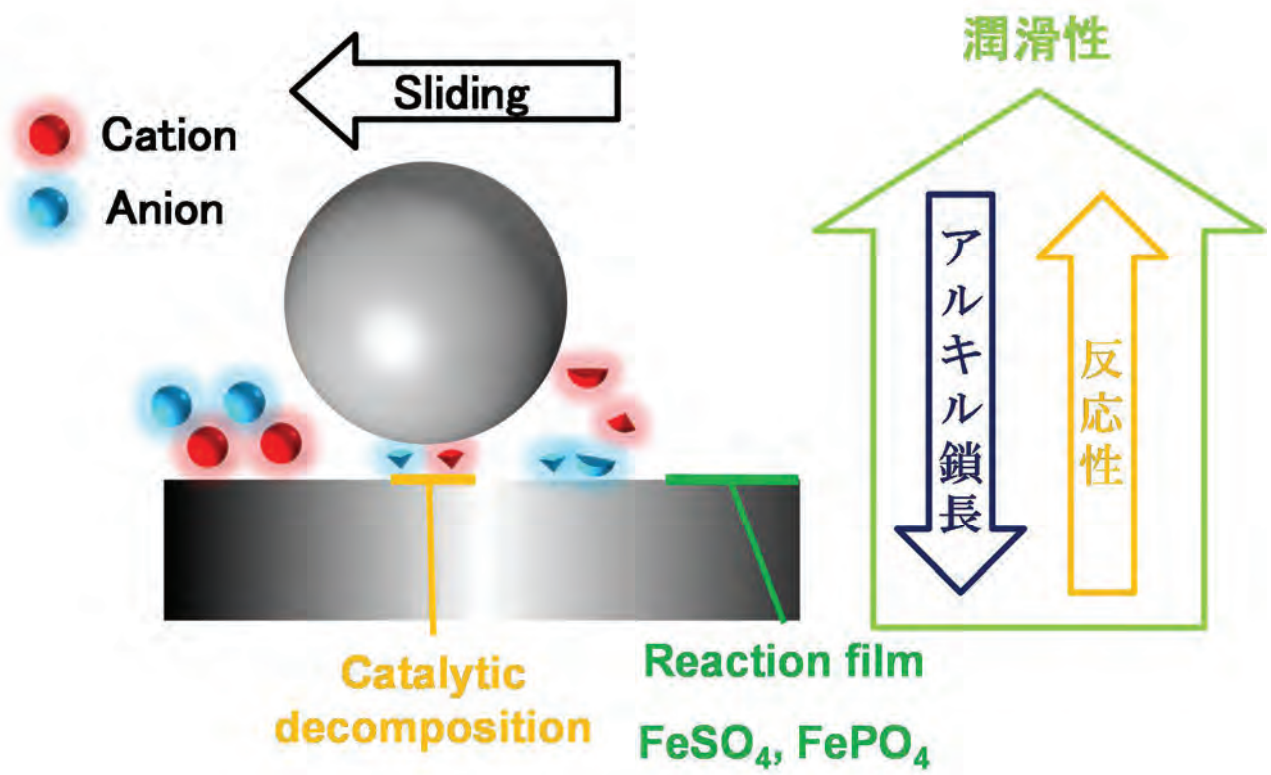


図 2-9 リン・硫黄系イオン液体の潤滑メカニズム

2. 5 節 結言

本章では、硫黄やリンを分子構造に含むハロゲンフリーイオン液体に着目し、イオン液体の分子構造と潤滑特性の関係について調査を行った。また、しゅう動面でのイオン液体の反応状態を Q-mass, 形成された反応膜を XPS により調査し、潤滑メカニズムを考察した。

しゅう動試験の結果より、硫黄系イオン液体は低摩擦を示し、リン系イオン液体は低比摩耗量を示した。Q-mass と XPS の分析結果より、硫黄・リン系イオン液体はカチオンとアニオンともに摩擦面において反応し、アニオン由来の反応膜を摩擦面に形成することが明らかになった。アルキル鎖が短いイオン液体は、摩擦面との反応性が高く、優れた潤滑特性を示すが、化学摩耗の発現が確認された。化学摩耗の抑制には、アルキル鎖の長さを適切に選択し、反応を制御することが有効である。

第3章 シアノ系イオン液体の潤滑特性

3.1節 緒言

本章では、ハロゲンフリーイオン液体の一つであるシアノ系イオン液体を用いた。シアノ系イオン液体は、ハロゲン・リン・硫黄・灰系といった重元素を有しておらず、主に水素・炭素・窒素といった軽元素のみで構成されるイオン液体である[83]。シアノ系イオン液体の潤滑特性に関する報告は数少なく、原因としては、潤滑特性に劣ることが挙げられる。ハロゲン系イオン液体の[BMIM][I]とシアノ系イオン液体の[EMIM][DCN]と[BMIM][TCC]の潤滑特性を比較した報告がある[34]。[BMIM][I]は摩擦係数 0.1 前後を示すのに対して、[EMIM][DCN]と[BMIM][TCC]の摩擦係数はそれぞれ 0.15 と 0.25 と高摩擦係数であった。また、雰囲気温度を変更して潤滑特性を比較した結果、[BMIM][I]は 150°C まで低摩擦で安定な摩擦挙動を示すのに対して、[BMIM][TCC]は 100°C で摩擦係数が 0.3 を超えることが報告されている。また、摩耗特性に関しても、ハロゲン系イオン液体のほうが優れていることが報告されている。しかしながら、シアノ系イオン液体のアニオンの種類によって潤滑特性に差があることが報告されている。このことから、シアノ系イオン液体の分子構造を選択することにより、潤滑特性を向上することが期待される。

本章では、いくつかのイオン構造を有するシアノ系イオン液体を選択し、分子構造と潤滑特性の関係について調査を行い、しゅう動中のシアノ系イオン液体の反応状態およびしゅう動試験後の摩擦面の分析を行うことで、潤滑メカニズムについて考察した。3.2節では本章における実験および分析方法について述べる。3.3節では、その結果を記載し、3.4節では、得られた結果から潤滑メカニズムについて考察する。

3. 2 節 実験および分析方法

3.2.1 実験方法

しゅう動試験には，第 2 章と同じ雰囲気制御型ボール・オン・ディスク摩擦試験機を用いた．摩擦材料も同様に SUJ2 ディスク ($\phi 24 \text{ mm} \times t 7.9 \text{ mm}$, HRC 60, $R_a = 0.05 \mu\text{m}$) および SUJ2 ボール ($\phi 4 \text{ mm}$, 等級 G=28) を用いた．

潤滑剤には 2 種類のカチオンと 3 種類のアニオンをそれぞれ組み合わせた計 6 種類のシアノ系イオン液体を用い，カチオンとアニオンの分子構造が潤滑特性へ与える影響を調査した．表 3-1 に今回使用したシアノ系イオン液体の構造式，名称，略称を示す．

[EMIM][TCC]と[BMPL][TCC]は，ドイツの IoLiTec 社製で純度は HP グレードであった．それ以外のイオン液体は，ドイツの Merck 社製で純度は S グレードであった．すべてのシアノ系イオン液体の融点は室温以下であった．

3.2.2 分析方法

第 2 章と同様の条件で，シアノ系イオン液体の熱安定性は TGA により測定し，摩擦面におけるシアノ系イオン液体の反応状態においては，Q-mass によるモニタリングを行った．しゅう動試験後，試験片をアセトンと石油ベンジンの 1:1 の混合溶液により 10 分間超音波洗浄を行い，ToF-SIMS (PHI TRIFT V nano TOF, ULVAC PHI, Japan) による試験片の摩擦面状態の分析を行った．分析条件を表 3-3 に示す．

表 3-1 イオン液体の構造式, 名称, 略称

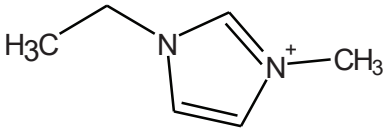
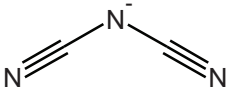
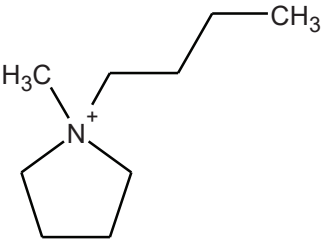
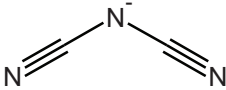
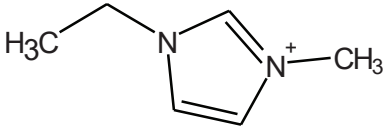
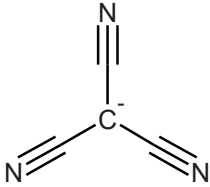
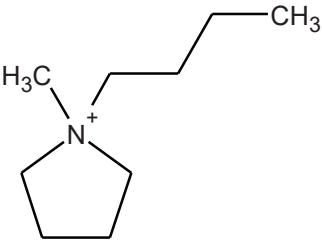
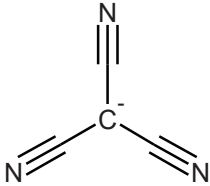
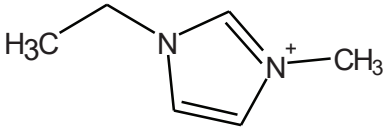
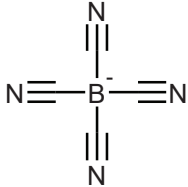
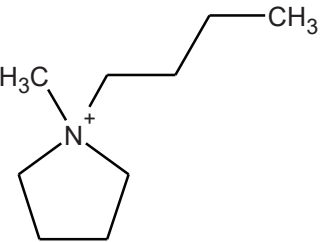
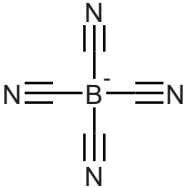
1-ethyl-3-methylimidazolium dicyanamide [EMIM][DCN]	
	
1-butyl-1-methylpyrrolidinium dicyanamide [BMPL][DCN]	
	
1-ethyl-3-methylimidazolium tricyanomethanide [EMIM][TCC]	
	
1-butyl-1-methylpyrrolidinium tricyanomethanide [BMPL][TCC]	
	
1-ethyl-3-methylimidazolium tetracyanoborate [EMIM][TCB]	
	
1-butyl-1-methylpyrrolidinium tetracyanoborate [BMPL][TCB]	
	

表 3-2 イオン液体の物性

Lubricants	Melting Point (°C)	Viscosity (mPa s)	
		40°C	70°C
[EMIM][DCN]	< - 50	9.66	5.14
[BMPL][DCN]	< -50	15.39	7.11
[EMIM][TCC]	< 0	10.01	5.36
[BMPL][TCC]	< 0	19.39	9.08
[EMIM][TCB]	13	10.58	5.20
[BMPL][TCB]	22	25.13	10.26

表 3-3 ToF-SIMS の分析条件

Primary ion source	Au ₃ ⁺
Impact energy	30 kV
Ion irradiation time	4 min
Measured mass range	0.5-2000 m/z
Measured area	300 × 300 μm ²
Mass resolution	1955 m/Δm
Spatial resolution	3 μm
Dose	4.09 × 10 ¹⁰ ion/cm ²

3. 3 節 実験結果

3.3.1 しゅう動試験結果

図 3-1 にシアノ系イオン液体の摩擦挙動の結果を示す。図 3-2 にしゅう動試験終了前 5 分間の摩擦係数の平均値およびしゅう動試験後のボール試験片の比摩耗量を示す。しゅう動試験は 10 回行っており、高い再現性を確認している。また、比較用の潤滑剤として、第 2 章と同様に、ハロゲン系イオン液体である [BMIM][PF₆] と宇宙用潤滑剤である PFPE の摩擦係数と比摩耗量の結果を用いた[58]。

図 3-1 より、[EMIM][TCB] は、しゅう動中、常に高い摩擦係数を示した。それ以外のシアノ系イオン液体については、しゅう動試験終了直前には同程度の摩擦係数となった。イオンペア毎に着目すると、[BMPL]カチオンから構成されるイオン液体の場合は、しゅう動試験開始後 20 分程度で摩擦係数が安定するのに対して、[EMIM]カチオンから構成されるイオン液体の場合は、摩擦係数が安定するまで長い時間を要した。

図 3-2 より、シアノ系イオン液体のイオンペアが異なると比摩耗量に変化することが確認された。[EMIM][TCB] は摩擦係数だけでなく、比摩耗量ももともと大きかった。イオンペア毎に着目すると、[BMPL]カチオンから構成されるイオン液体は、[EMIM]カチオンから構成されるイオン液体より低い比摩耗量を示した。[EMIM][TCB] 以外の摩擦係数においては、ハロゲン系イオン液体である [BMIM][PF₆] よりやや高い値であったが、宇宙用潤滑剤である PFPE より低い値であった。しかしながら、比摩耗量においては、[BMIM][PF₆] より高い値で、[BMPL][TCC] のみが PFPE より低い値であった。

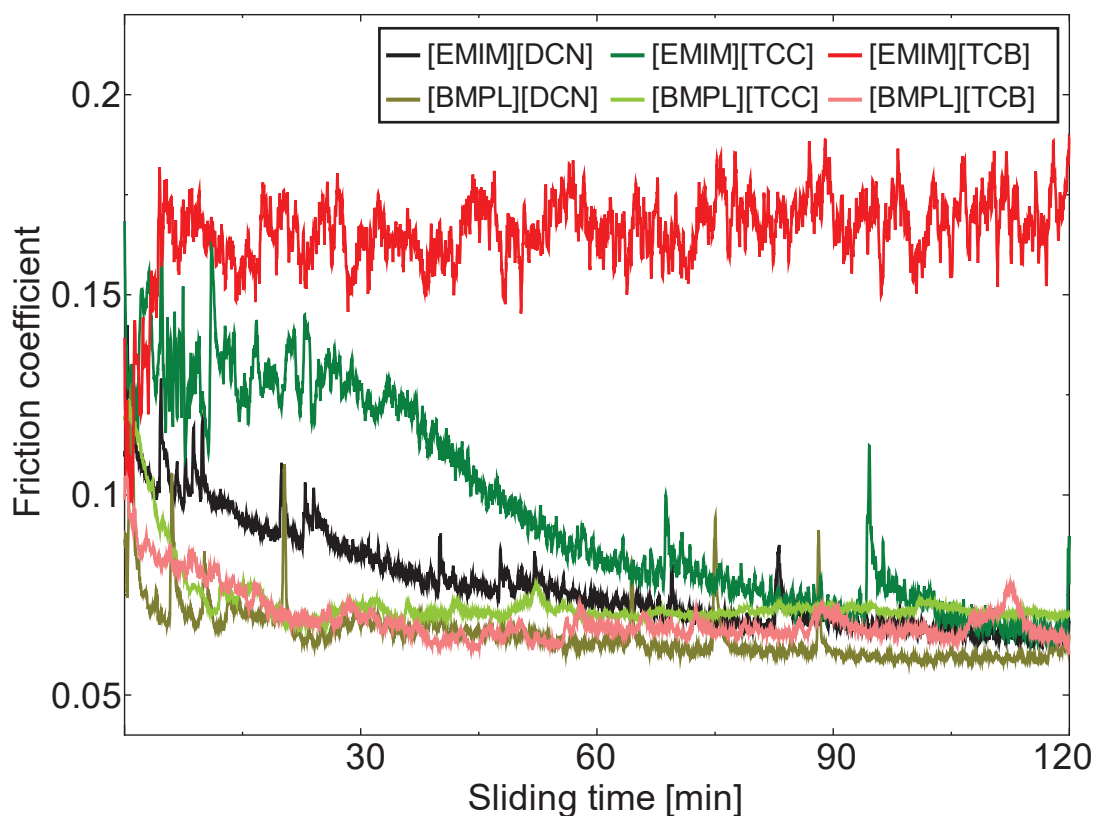


図 3-1 シアノ系イオン液体の摩擦挙動

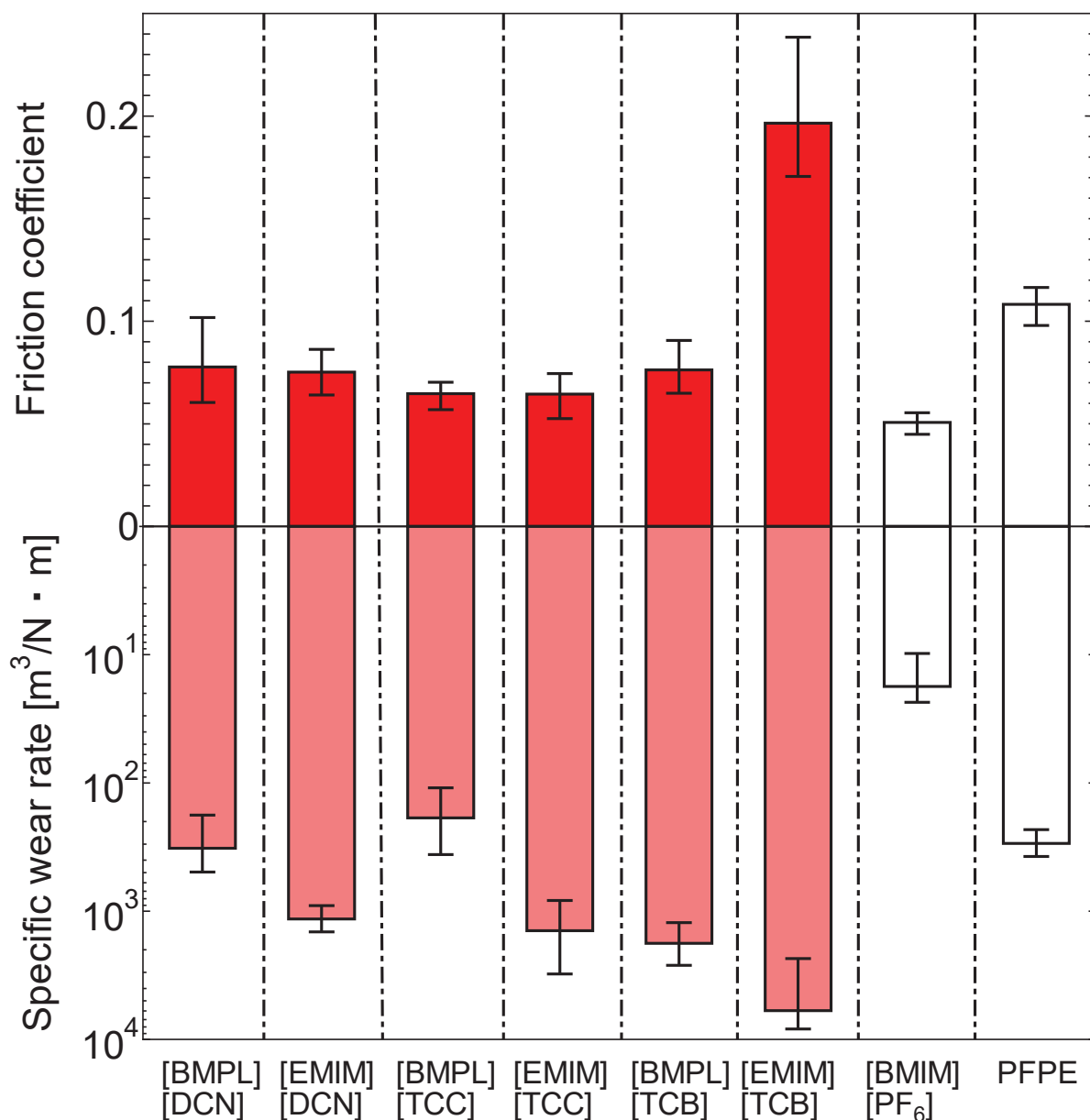


図 3-2 シアノ系イオン液体の摩擦係数および比摩耗量

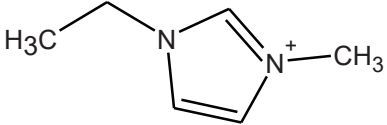
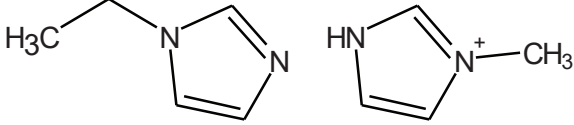
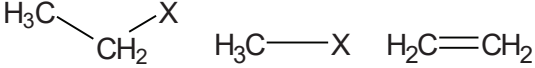
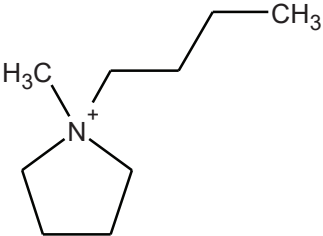
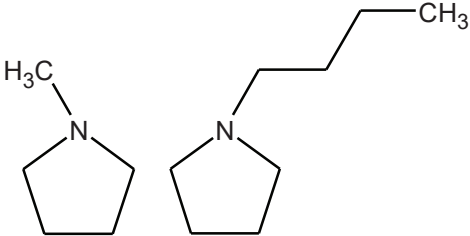

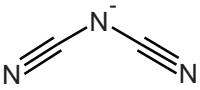
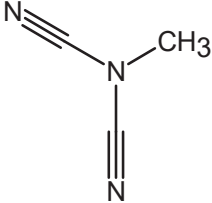
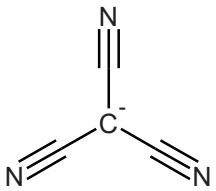
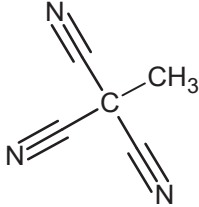
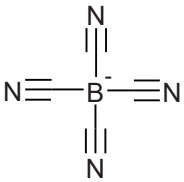
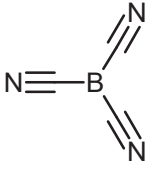
3.3.2 イオン液体の反応性

Q-mass により、しゅう動試験中におけるシアノ系イオン液体の摩擦面での反応状態を計測した。第 2 章と同様に分析を行う前に、表 3-4 に示すように、シアノ系イオン液体から発生するアウトガスのフラグメントパターンを予測した[62, 63, 84-86]。炭化水素系はカチオン由来のアウトガス、炭化水素にアニオンが結合した構造はカチオンおよびアニオン由来のアウトガスとしたが、全てのシアノ系イオン液体において、アニオン由来のアウトガスは確認されなかった。この結果はアニオンが摩擦面に残存していることを示唆している。また、カチオンとアニオンの単体イオンは検出されなかった。本実験では炭化水素由来のアウトガス (CH_3 ($m/e = 15$), C_2H_6 ($m/e = 30$)), C_3H_8 ($m/e = 44$)) および C_4H_{10} ($m/e = 58$) について計測した。

図 3-3 にシアノ系イオン液体のアウトガスおよび摩擦係数の挙動を示す。[BMPL][DCN] (図 3-3 (a)) においては、しゅう動開始直後にアウトガスが多く検出され、その後安定な挙動を示した。しかしながら、しゅう動中にアウトガス量と摩擦係数が増加するのが、時折観察された。これは摩擦面を保護していた吸着膜が、しゅう動に伴い消失したことに起因すると考えられる。[EMIM][DCN] (図 3-3 (b)) においては、しゅう動開始直後にアウトガスが検出され、すぐに安定な挙動を示した。[BMPL][TCC] (図 3-3 (c)) においては、アウトガスの挙動が特異的であり、しゅう動初期 30 分間においてアウトガス量が多く検出された。その後、アウトガス量は減少し、安定な挙動を示した。[EMIM][TCC] (図 3-3 (d)) と[BMPL][TCB] (図 3-3 (e)) においては、[BMPL][TCC]と同様の傾向で、しゅう動初期にアウトガス量が多く検出され、その後アウトガス量は減少し、安定な挙動を示した。[EMIM][TCB] (図 3-3 (f)) の場合は、しゅう動に伴うアウトガス量は少なく、しゅう動中、安定した挙動を示した。

以上の結果から、シアノ系イオン液体は、カチオンが摩擦面で分解し、イオンペアを選択することにより、アウトガスの挙動が大きく変化することがわかった。

表 3-4 シアノ系イオン液体のフラグメントパターン (X=アニオン)

Ionic liquid cation	Produced ions
	  C_nH_{2n+2}
	  C_nH_{2n+2}
Ionic liquid anion	Produced ions
	
	
	

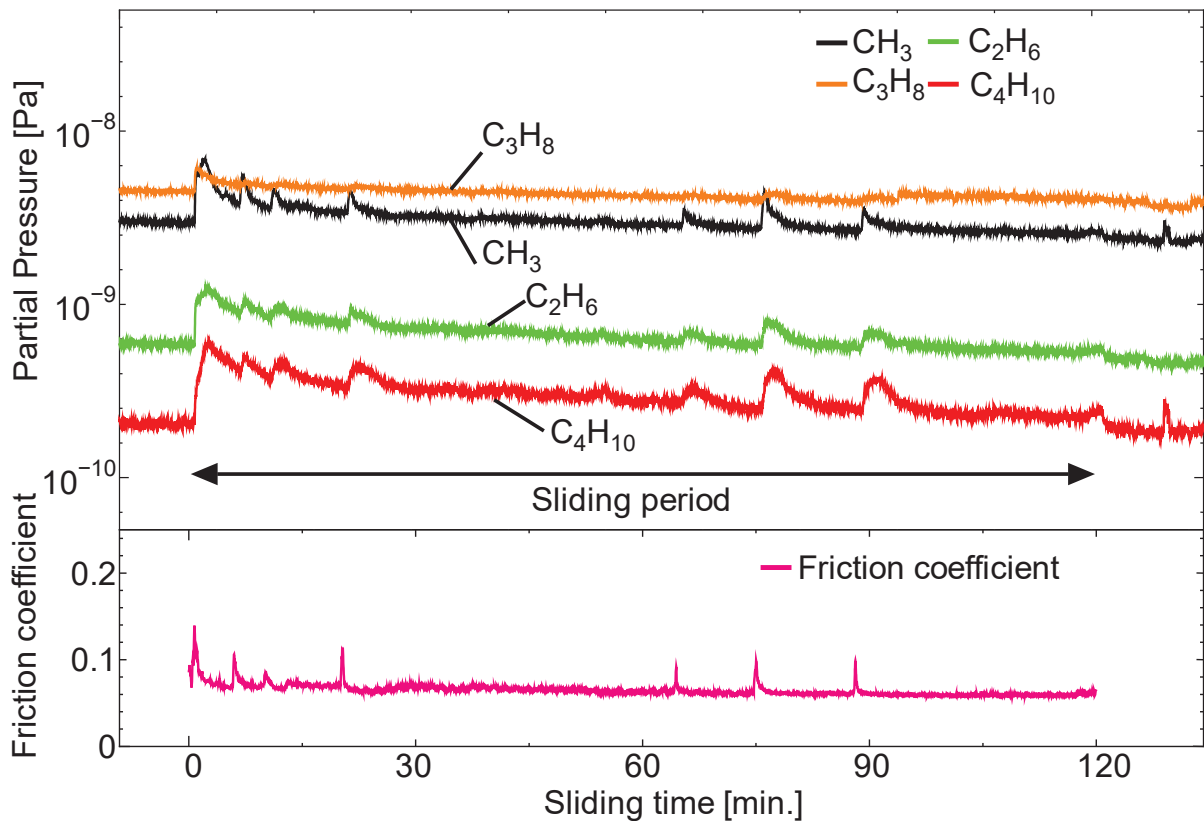


図 3-3 (a) [BMPL][DCN]のアウトガスおよび摩擦係数の挙動

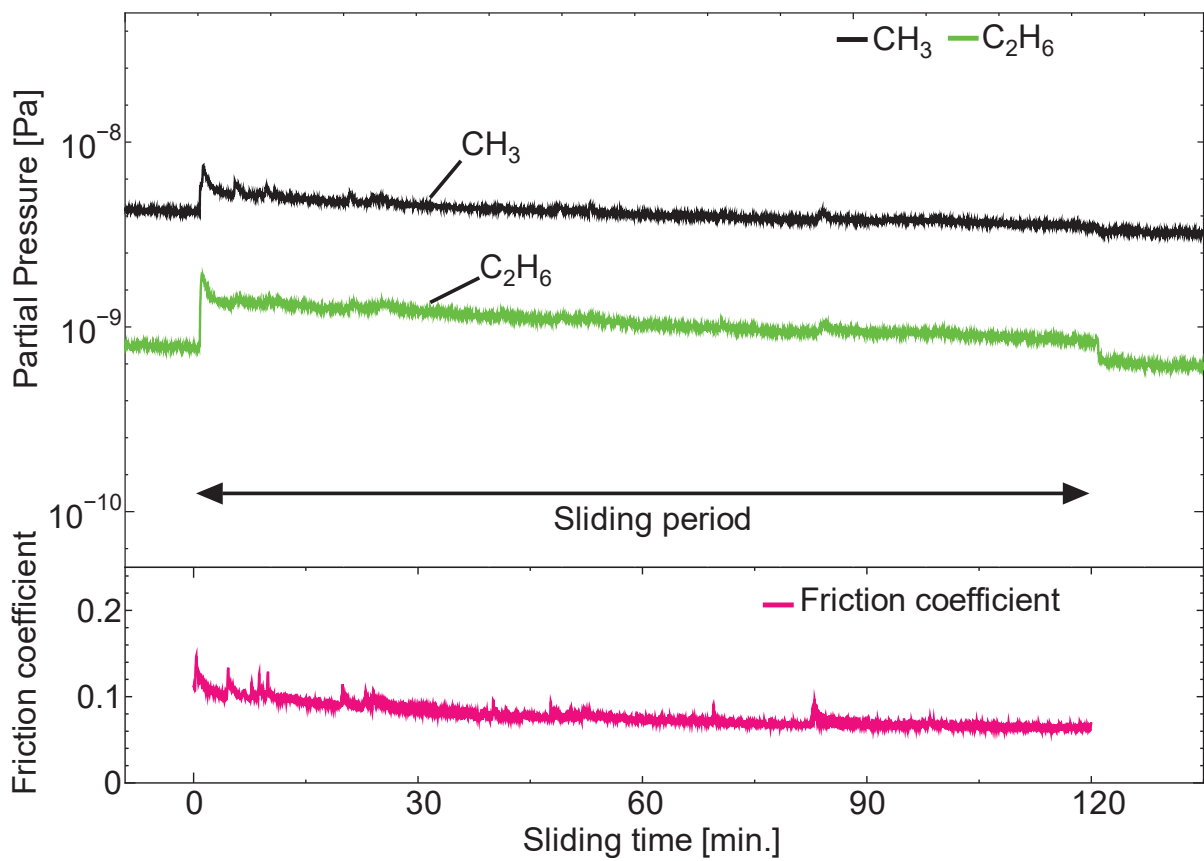


図 3-3 (b) [EMIM][DCN]のアウトガスおよび摩擦係数の挙動

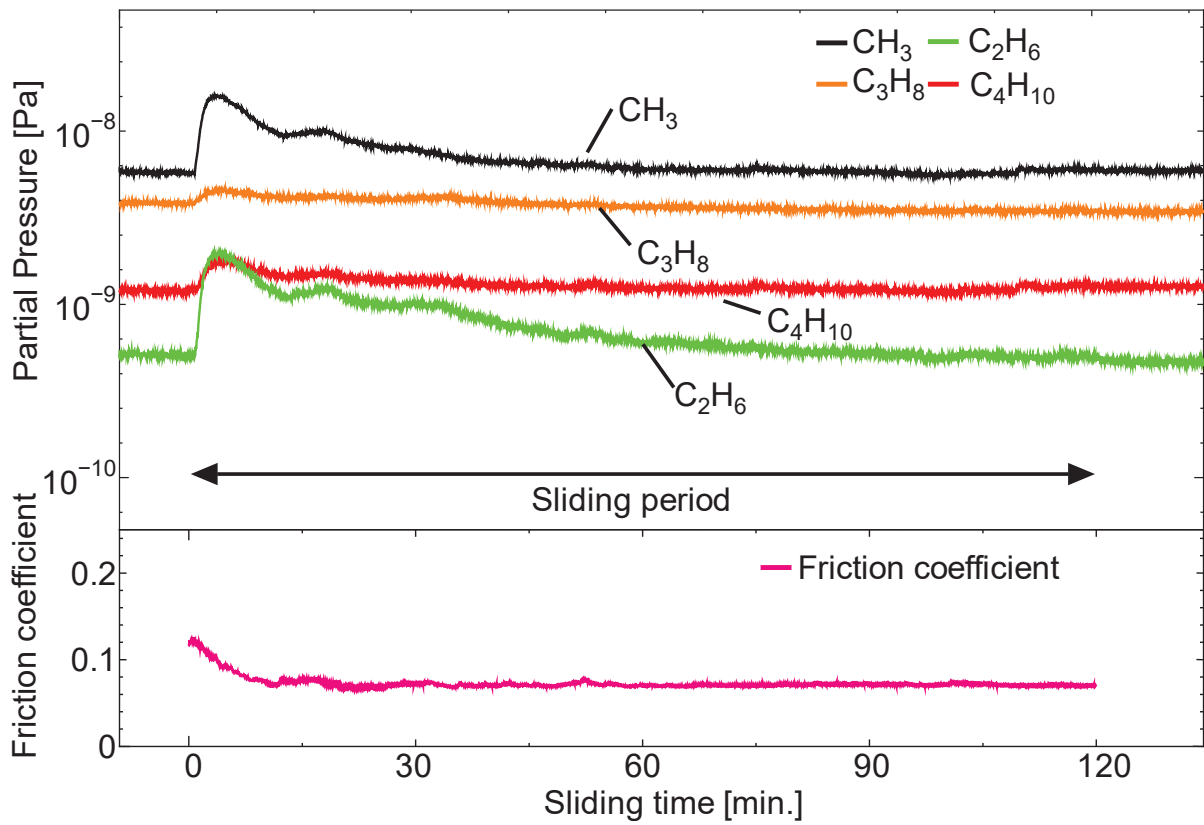


図 3-3 (c) [BMPL][TCC]のアウトガスおよび摩擦係数の挙動

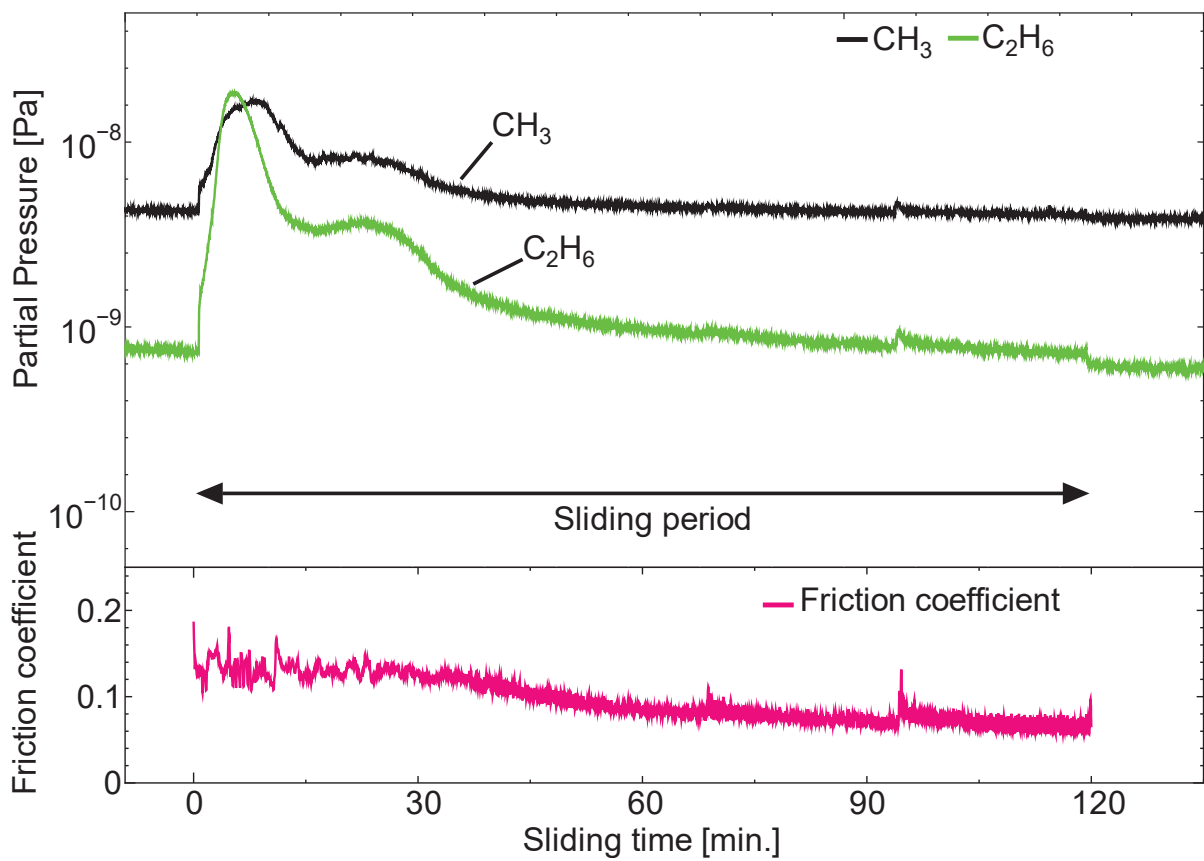


図 3-3 (d) [EMIM][TCC]のアウトガスおよび摩擦係数の挙動

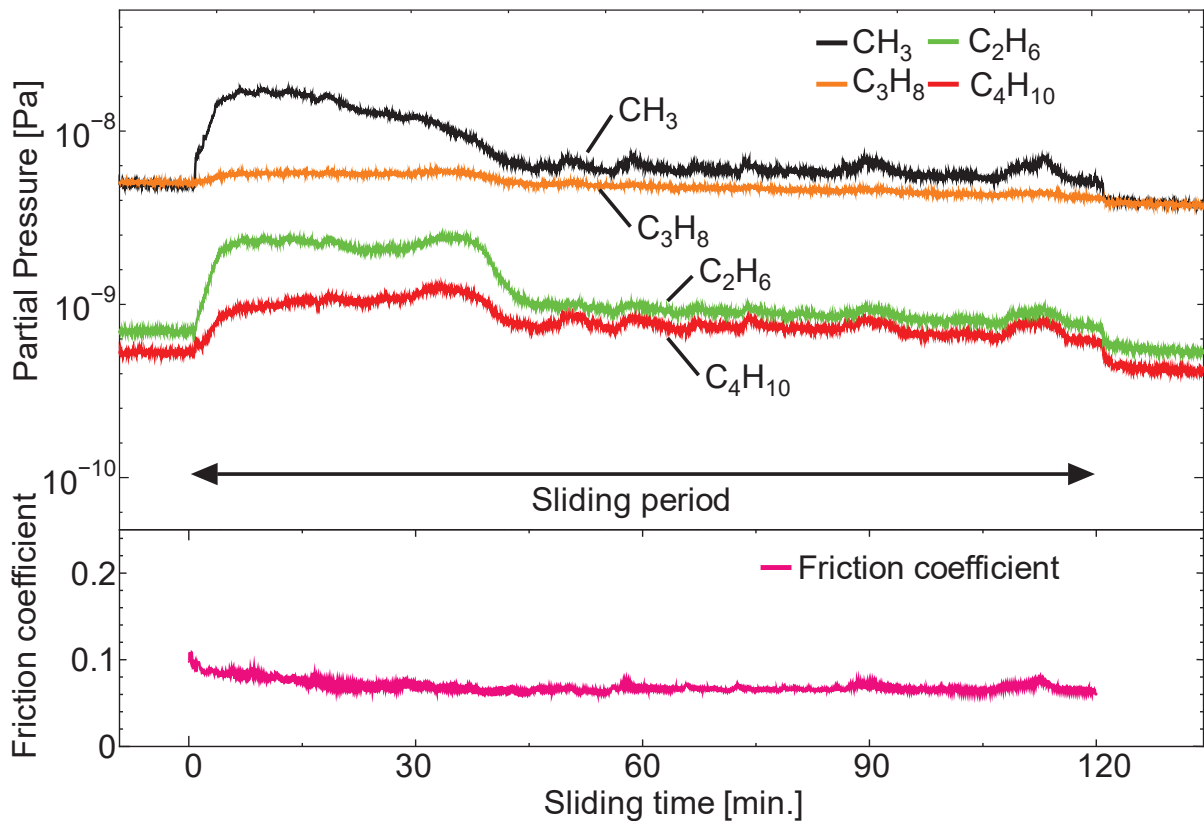


図 3-3 (e) [BMPL][TCB]のアウトガスおよび摩擦係数の挙動

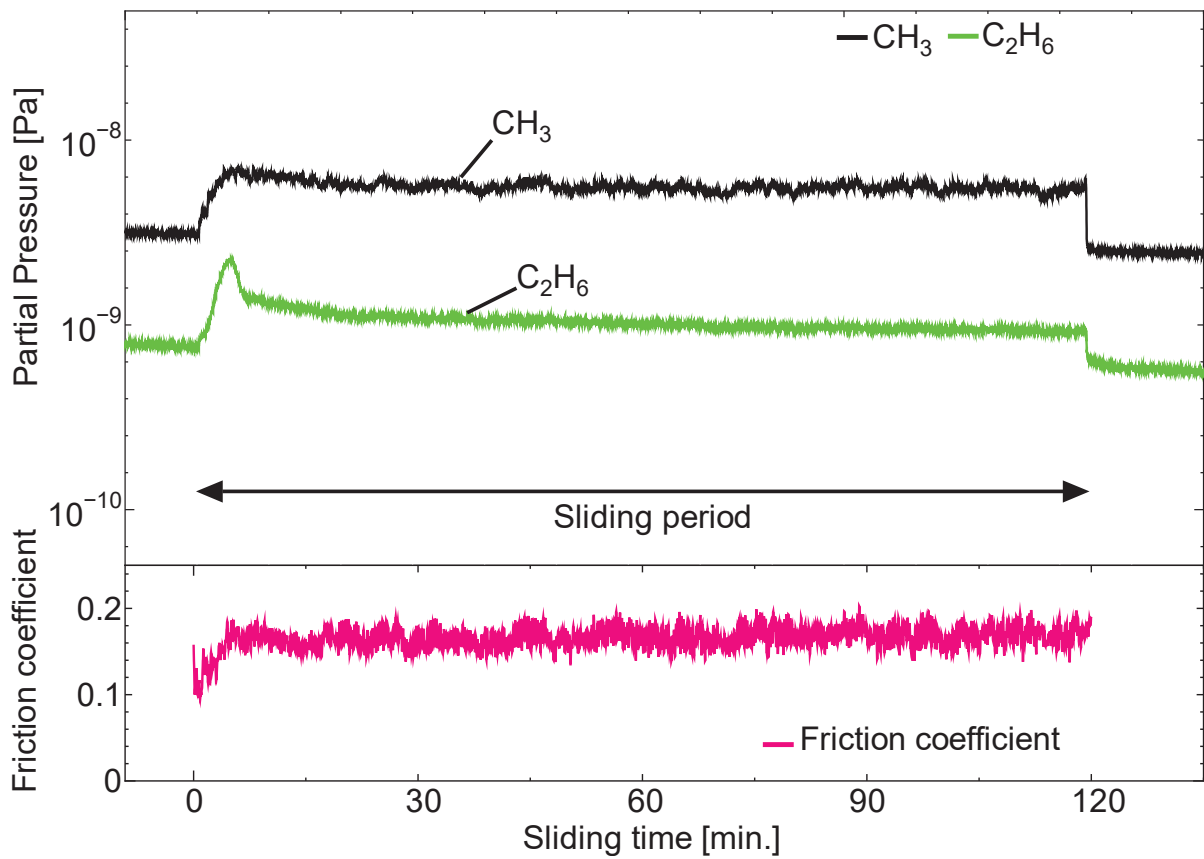


図 3-3 (f) [EMIM][TCB]のアウトガスおよび摩擦係数の挙動

3.3.3 表面分析結果

Q-mass の結果 (図 3-3) より, カチオン由来のアウトガスが検出され, アニオン由来のアウトガスは検出されなかった. このことから, 摩擦面にはアニオン由来の吸着膜が残存すると考えられる. そこで, ToF-SIMS により, しゅう動試験後の試験片表面に存在する物質の同定を行った. マッピング画像はイオン液体を構成するイオン([EMIM] cation = 111 m/z, [BMPL] cation = 142 m/z, [DCN] anion = 66 m/z, [TCC] anion = 90 m/z, [TCB] anion = 115 m/z)について取得した. ToF-SIMS においても, Q-mass と同様に一次イオンにより, シアノ系イオン液体のフラグメンテーションイオンが発生する可能性があるが, 今回の分析においては, 表 3-4 に示したフラグメントイオンのピークはほとんど確認されなかった. このことから一次イオンによるクラッキングは僅かであったと考えられる. ToF-SIMS のマッピング画像について, 明度が高い部分が測定したイオンの存在する量が多い場所である. 図 3-4 と図 3-5 にディスク試験片とボール試験片の分析結果をそれぞれ示す. ディスク試験片の場合, 摩擦係数が高かった[EMIM][TCB]はしゅう動痕内におけるカチオンとアニオンのピーク強度が, しゅう動痕外と比較して同程度であり, カチオン, アニオンともにほとんど吸着していないと考えられる. 摩擦係数の低かった残りのシアノ系イオン液体においては, アニオンのピーク強度がしゅう動痕内で高く検出されたが, しゅう動痕内におけるカチオンのピークは, しゅう動痕外と同程度であり, アニオンが摩擦面に吸着していることを示唆するものである. 以上の結果から, アニオンが摩擦面へ吸着するか否かが潤滑特性に影響を与えていると考えられる. ただし, ボール試験片に着目すると, すべてのシアノ系イオン液体において, しゅう動痕内におけるイオン液体由来のピーク強度は, しゅう動痕外と比較して低かった. 常に摩擦接触するボール試験片の摩擦面には, イオン液体由来の吸着物は存在しないものと考えられる.

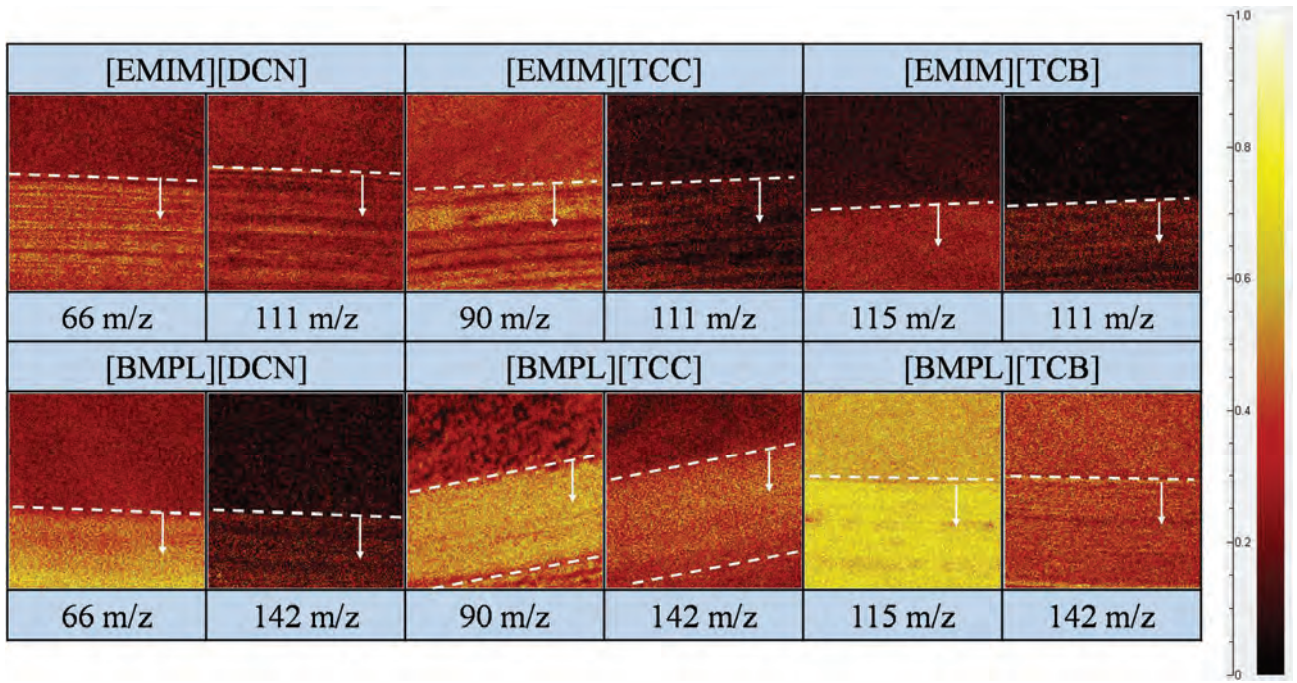


図 3-4 ディスク試験片のマッピング画像

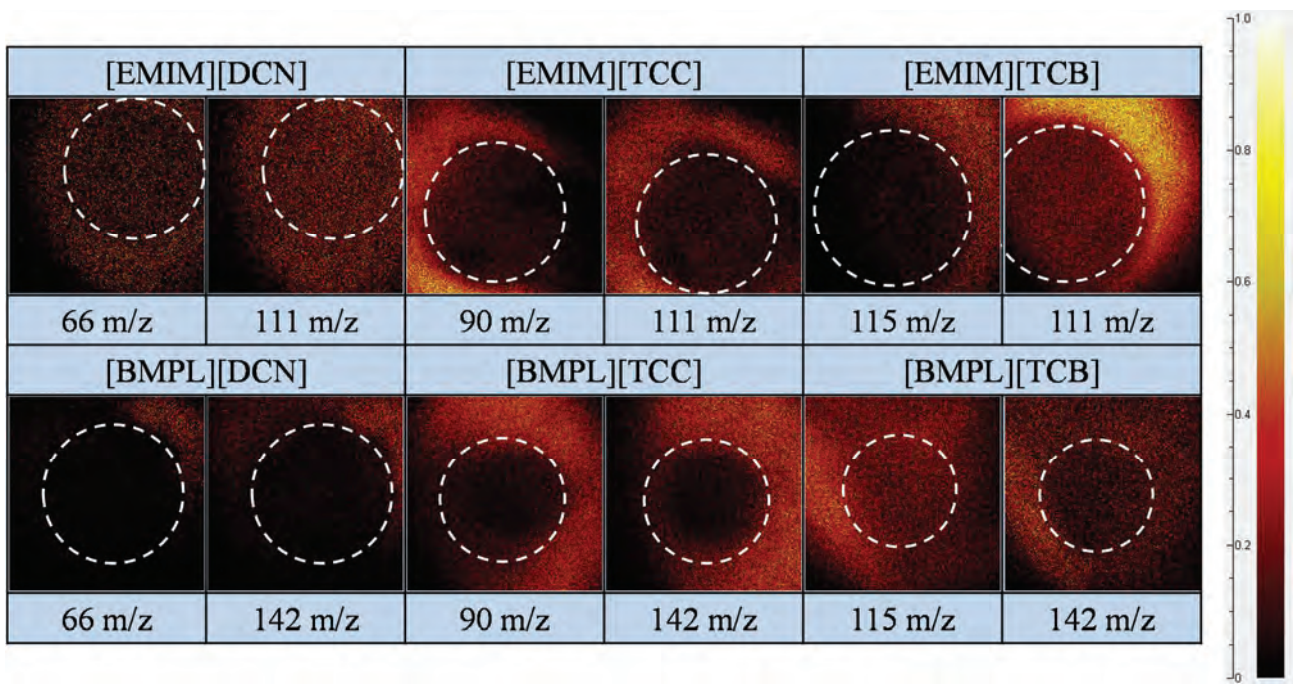


図 3-5 ボール試験片のマッピング画像

3.3.4 熱重量分析

Q-mass と ToF-SIMS の結果から、低い摩擦係数を示したシアノ系イオン液体の場合は、アニオンが摩擦面に多く存在し、カチオンはアウトガスとして検出され、しゅう動により、シアノ系イオン液体のカチオンが分解することを示唆している。一方で、高い摩擦係数を示した[EMIM][TCB]の場合は、カチオンのアウトガス量が少なく、摩擦面上のイオン液体由来の物質も少ないことが確認された。これは、[EMIM][TCB]はしゅう動により分解しにくく、アニオンの吸着も起こりにくいためと考えられる。以上の結果から、良好な潤滑特性を得るにはシアノ系イオン液体の分解が必要であると考えられる。シアノ系イオン液体の分解性を評価するため、TGA により熱安定性を測定した。図 3-6 にシアノ系イオン液体の熱安定性の結果を示す。イオン液体の熱分解温度に関しては、5%もしくは10%重量損失が確認された温度を熱分解温度と規定している報告が多いため、本論文では、5%重量損失した温度を熱分解温度として定義した。表 3-5 に熱分解温度の結果を示し、図 3-7 に熱分解温度と摩擦係数の値をとった結果を示す。摩擦係数の高かった[EMIM][TCB]は、もっとも高い熱安定性を示すことがわかった。

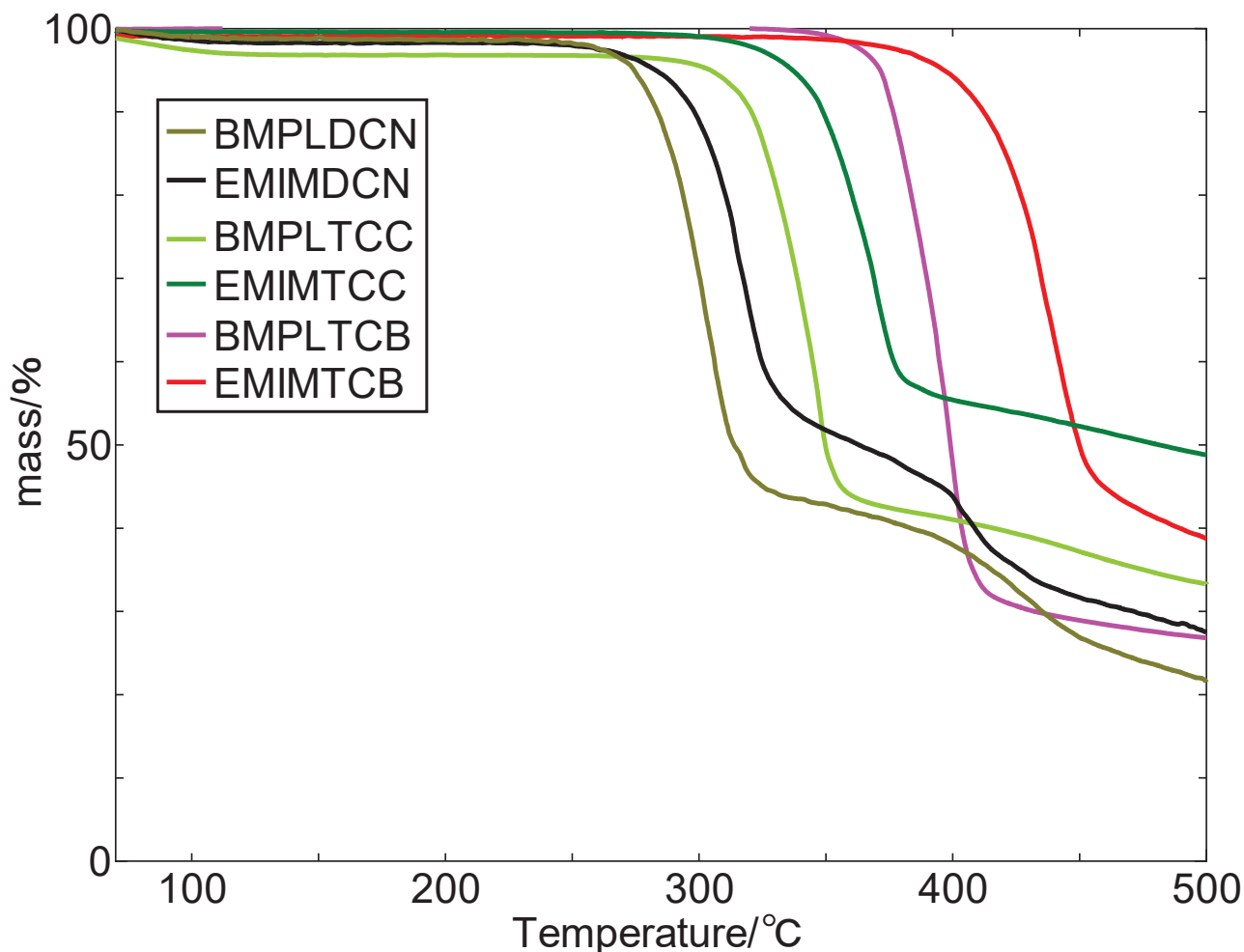


図 3-6 シアノ系イオン液体の熱安定性

表 3-5 シアノ系イオン液体の熱安定性評価

Ionic liquid	Temperature of 5% weight loss
[BMPL][DCN]	272.8 °C
[EMIM][DCN]	288.5 °C
[BMPL][TCC]	315.0 °C
[EMIM][TCC]	333.5 °C
[BMPL][TCB]	371.5 °C
[EMIM][TCB]	391.6 °C

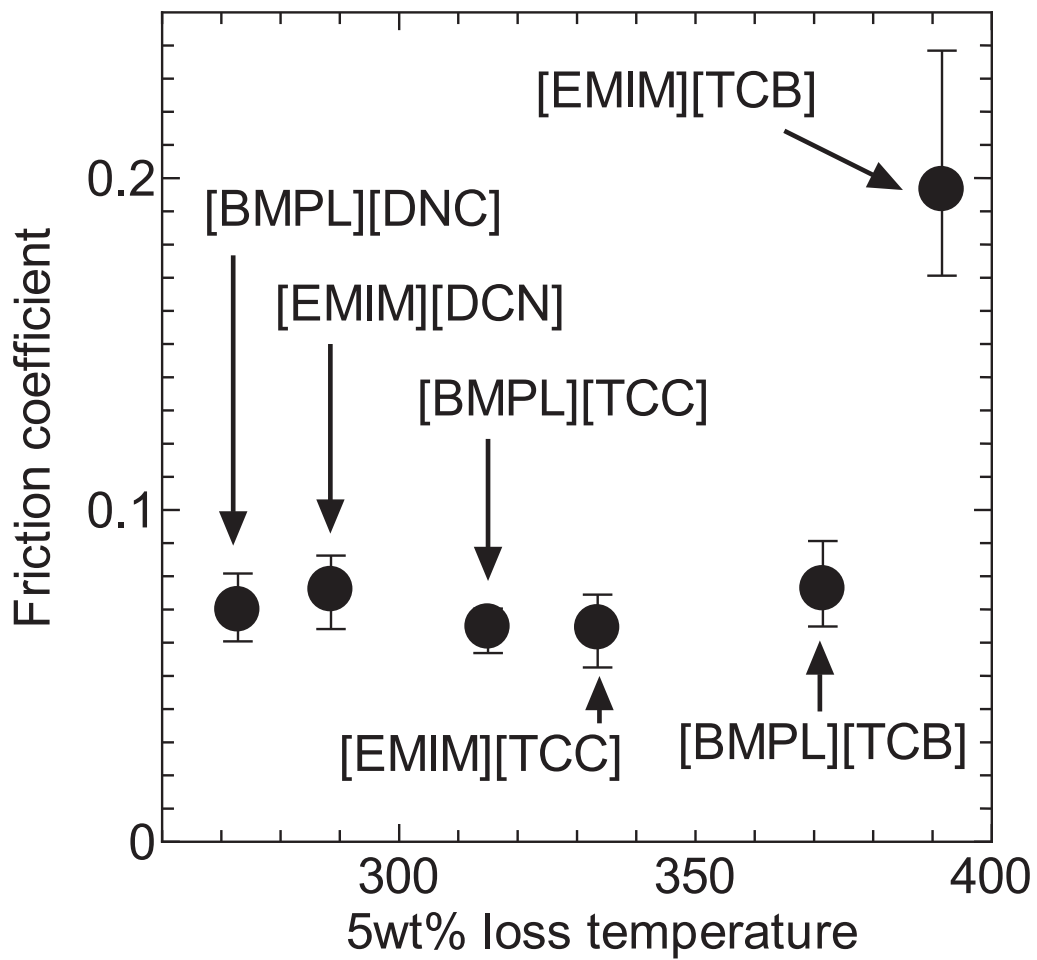


図 3-7 シアノ系イオン液体の分解温度と摩擦係数の関係

3. 4 節 考察

しゅう動試験の結果より，[EMIM][TCB]は高摩擦・高比摩耗量を示し，それ以外のシアノ系イオン液体は低摩擦を示した．ToF-SIMS によるディスク表面の分析結果から，低摩擦面にはアニオンが吸着しており，カチオンが摩擦面に存在しないことから，摩擦に伴いカチオンが分解し，残ったアニオンが摩擦面に吸着すると考えられる．一方で，高摩擦面においては，イオン液体由来の物質が吸着していないことが確認された．このことから，アニオンが吸着膜を形成することで，摩擦低減効果を発揮すると考えられる．摩擦に伴いイオン液体のアウトガスの発生が，Q-mass 分析より確認された．アウトガスの種類は，カチオンに由来するもので，アニオンに由来するものはほとんど検出されず，カチオンがしゅう動に伴い，分解することがわかった．低摩擦を示したシアノ系イオン液体は，摩擦面との反応性が高く，しゅう動開始直後に多くのアウトガスが発生することが確認された．一方で，高摩擦を示した[EMIM][TCB]の場合は，摩擦面との反応性が低く，アウトガス量が少ないことが確認された．以上の結果から，アニオンが摩擦面に吸着し，摩擦低減効果を発揮するには，カチオンの分解が必要であると考えられる．第2章で述べたとおり，イオン液体の摩擦面での反応について，高い触媒活性を有する摩擦新生面上での接触分解が考えられる[60, 76-78]．今回使用したシアノ系イオン液体の場合は，環状構造が異なるが，[EMIM]カチオンのアルキル鎖長が2つで，[BMPL]カチオンのアルキル鎖長が4つである．カチオンとアニオンが，表面活性部位と化学的に相互作用するとき，カチオンのアルキル鎖は固体表面に対して，垂直上方に配向することがSFG分析結果からわかっている[60, 79-82]．そのため，カチオンのアルキル鎖が，摩擦新生面との衝突を阻害するのに大きな影響は無いと考えられる．以上のことから，異なるイオンペアを用いたときのシアノ系イオン液体の摩擦新生面上での反応は，イオン液体の安定性が支配的であると考えられ，安定性をTGAにより評価した．高摩擦を示した[EMIM][TCB]の熱安定性は，もっとも高く，摩擦新生面との反応が抑制され，アニオンによる吸着膜を形成しなかったと考えられる．一方で，低摩擦を示したシアノ系イオン液体の熱安定性は，[EMIM][TCB]よりも低く，摩擦新生面との反応が促進され，アニオンによる吸着膜を形成したと考えられる．イオン液体の分解は，分子構造の最も切れやすい結合を起点に開始し，シアノ系イオン液体の分解プロセスにおいては，カチオンのアルキル鎖が脱離しやすいことが報告されている[84-86]．このことから，低摩擦を示したイオン液体は，しゅう動に伴いカチオンのアルキル鎖が摩擦新生面で分解し，対イオンを失ったアニオンが摩擦面と相互に作用し吸着したと考えられる．[BMPL][TCB]と[EMIM][TCB]の熱分解温度は，それぞれ371.5℃と391.6℃であり，本実験のしゅう動試験形態においては，熱分解温度が372℃から391℃周辺において，摩擦新生面でのイオン液体の反応性が変化する境界が存在すると考えられる．

以上の結果より良好な潤滑特性を示すシアノ系イオン液体の潤滑メカニズムは図 3-8 に示すモデルのように考えられる。

シアノ系イオン液体は、しゅう動開始直後に多くのアウトガスが発生した。この時、摩擦新生面でカチオンが分解し、アウトガスとして排出されるが、対イオンを失ったアニオンが摩擦新生面と相互作用し、吸着膜を形成し、摩擦低減効果を発現するものと考えられる。本実験条件では、[DCN]アニオン、[TCC]アニオン、[TCB]アニオンによる吸着膜はすべてがほぼ同じ摩擦係数を示すと考えられる。また、カチオンの種類により摩擦挙動と比摩耗量が異なるが、同じアニオンを用いた場合は、[BMPL]カチオンの方が[EMIM]カチオンよりも低い熱分解温度を示すことが TGA 分析から確認された。したがって、[BMPL]カチオンの方が分解しやすく、アニオンによる吸着膜の形成が早いため、摩耗を抑制したと考えられる。

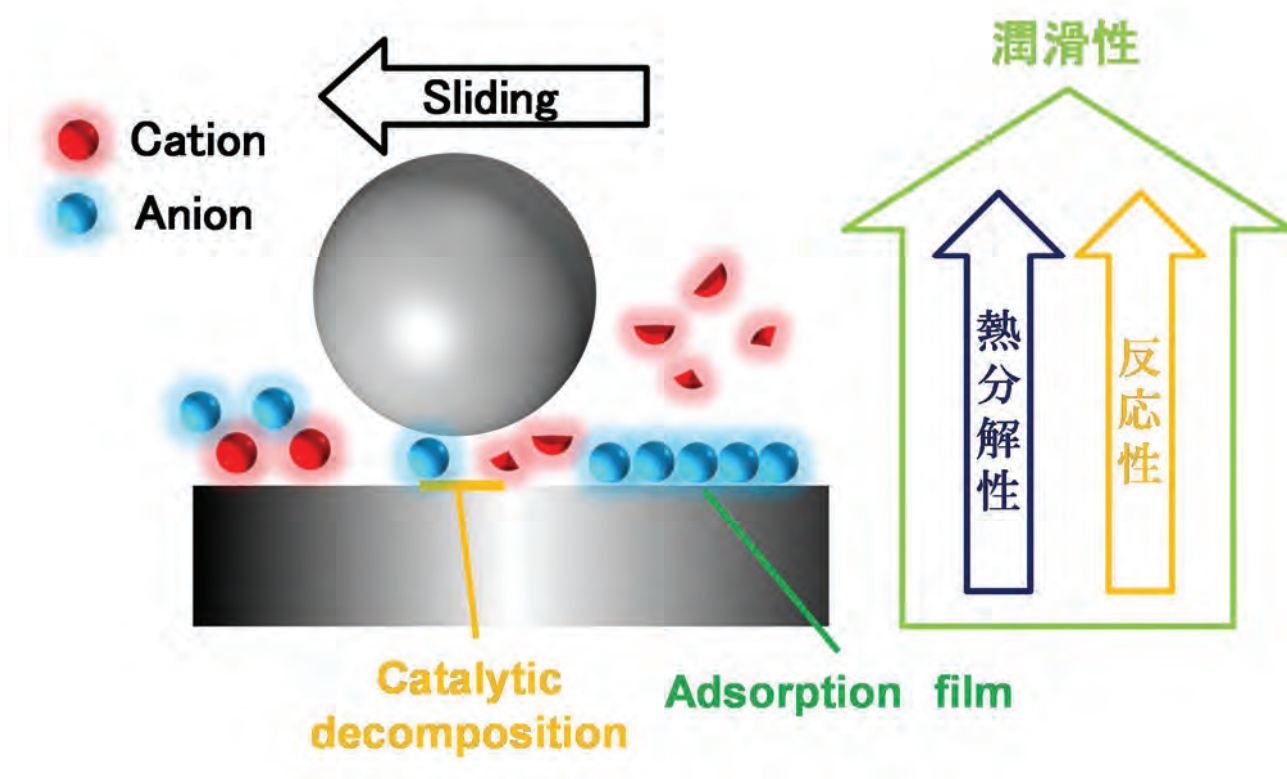


図 3-8 シアノ系イオン液体の潤滑メカニズム

3. 5 節 結言

本章では、軽元素から構成されるシアノ系イオン液体に着目し、イオン液体の分子構造と潤滑特性の関係について調査を行った。また、しゅう動面でのシアノ系イオン液体反応状態を Q-mass, 形成された吸着膜を ToF-SIMS, イオン液体の安定性を TGA により調査し、シアノ系イオン液体の潤滑メカニズムを考察した。

シアノ系イオン液体のイオンペアを選択することにより潤滑特性が変化した。[EMIM][TCB]は高い摩擦係数を示し、それ以外のシアノ系イオン液体はほぼ同等の低い摩擦係数を示した。Q-mass と ToF-SIMS の分析結果より、シアノ系イオン液体のカチオンが、摩擦新生面において分解し、アニオンが吸着膜を形成することで低摩擦を発現すると考えられる。TGA の分析結果より、熱安定性が低いシアノ系イオン液体は、摩擦面との反応性が高く、アニオン由来の吸着膜を形成しやすく、優れた潤滑性を示すと考えられる。

第4章 シアノ系イオン液体の潤滑特性向上

4.1節 緒言

第3章において、シアノ系イオン液体が良好な潤滑特性を示す場合は、アニオンが摩擦面に吸着膜を形成することが確認された。しかしながら、その場合においても、ハロゲン系イオン液体と比較すると潤滑性は劣っていた。したがって、シアノ系イオン液体の潤滑特性向上に関する取組が必要である。吸着膜は摩擦材料により吸着特性が異なることが知られていることから、摩擦材料を選択することにより、シアノ系イオン液体の潤滑特性が向上すると考えられる[87-89]。近藤らはシアノ系イオン液体である[BMIM][TCC]と[EMIM][DCN]を潤滑剤として用い、軸受鋼-セラミックスでしゅう動した場合は、軸受鋼同士でしゅう動した時よりも摩擦係数が低減し、安定した摩擦挙動を示すことを報告している[87]。特に、[EMIM][DCN]と Al_2O_3 と Si_3N_4 を用いた場合は、ハロゲン系イオン液体を潤滑剤として軸受鋼同士でしゅう動した場合と、ほぼ同等の摩擦係数を示すことを報告している。また、軸受鋼-窒化膜における潤滑特性も調査しており、摩擦材料によっては潤滑特性が変化しない、もしくは悪化することも報告している。一方で、摩擦材料をH-free (=ta-C) DLCにした場合は、[EMIM][DCN]の摩擦係数が非常に低い値を示すことを報告している。すなわち、シアノ系イオン液体と摩擦材料を適切に組み合わせることにより、良好な潤滑特性が発現可能であることを示唆している。

本章では、シアノ系イオン液体の潤滑特性向上を目指し、摩擦材料を選択し、シアノ系イオン液体の潤滑特性の調査を行い、しゅう動中のシアノ系イオン液体の反応状態およびしゅう動試験後の摩擦面の分析を行うことで、潤滑メカニズムについて考察した。4.2節では本章における実験および分析方法について述べる。4.3節では、その結果を記載し、4.4節では、得られた結果から潤滑メカニズムについて考察する。

4. 2 節 実験および分析方法

4.2.1 実験方法

しゅう動試験には，第2章と第3章と同じ雰囲気制御型ボール・オン・ディスク摩擦試験機を用いた．ボール試験片も同様に SUJ2 ボール ($\phi 4$ mm, 等級 G=28) を用いた．ディスク ($\phi 24$ mm \times t 7.9 mm) には，SUJ2, TiO₂, Al₂O₃, ta-C DLC を使用した．表 4-1 にディスク試験片の物理的特性を示す．硬さはトライボインデントー (Ti950, Hysitron, US) により測定し，ta-C DLC の膜厚はコーティング膜厚計 (Calotest, Anton Paar Tritec SA, Switzerland) により測定し，約 1 μ m であった．

潤滑剤には，第3章と同じ6種類のシアノ系イオン液体を用いた．

3.2.2 分析方法

第2章，第3章と同様に，摩擦面におけるシアノ系イオン液体の反応状態においては，Q-mass によるモニタリングを行った．しゅう動試験後，試験片をアセトンと石油ベンゼンの 1:1 の混合溶液により 10 分間超音波洗浄を行い，ToF-SIMS (ULVAC TRIFT III, ULVAC PHI, Japan) による試験片の摩擦面状態の分析を行った．分析条件を表 4-2 に示す．また，セラミックスおよび DLC は絶縁性が高いため，帯電防止のため中和銃を用いた．

表 4-1 摩擦材料の物理的特性

Materials	Method	Roughness, R_a (μ m)	Hardness (GPa)
SUJ2	Annealing	0.05	7
TiO ₂	Sintering	0.05	15
Al ₂ O ₃	Sintering	0.05	35
ta-C DLC	AIP	0.01	73

表 4-2 ToF-SIMS の分析条件

Primary ion source	Ga ⁺
Impact energy	15 kV
Ion irradiation time	3 min
Measured mass range	0.5-2000 m/z
Measured area	300 \times 300 μ m ²
Mass resolution	500 m/ Δ m at Al
Spatial resolution	2 μ m

4. 3 節 実験結果

4.3.1 しゅう動試験結果

図 4-1 から図 4-3 に SUJ2 以外の摩擦材料に対するシアノ系イオン液体の摩擦挙動の結果を示す。図 4-4 に各種摩擦材料に対するしゅう動試験終了前 5 分間の摩擦係数の平均値およびしゅう動試験後のボール試験片の比摩耗量を示す。しゅう動試験は 10 回行っており、高い再現性を確認している。また、比較用の潤滑剤として、第 2 章と同様に、ハロゲン系イオン液体である [BMIM][PF₆] と宇宙用潤滑剤である PFPE の摩擦係数と比摩耗量の結果を用いた[58]。

図 4-1 より、TiO₂ においては、イオンペアを選択することにより摩擦係数の挙動が変化することが確認された。[BMPL][TCB] と [EMIM][TCB] はしゅう動中、常に高い摩擦係数を示し、それ以外のシアノ系イオン液体は、0.1 以下の摩擦係数を示した。摩擦係数が 0.1 以下のシアノ系イオン液体において、アニオンが同じ種類の場合は、最終的に同程度の摩擦係数を示したが、[BMPL]カチオンから構成されるイオン液体の方が[EMIM]カチオンから構成されるイオン液体よりも摩擦挙動が安定するのが早かった。図 4-4 より、[BMPL][TCC] と [EMIM][TCC] においては、SUJ2 を用いた時よりも摩擦係数が低減し、[BMIM][PF₆] よりも低い値であった。一方で、比摩耗量においては、すべてのシアノ系イオン液体が [BMIM][PF₆] よりも高い値であり、[BMPL][DCN] と [BMPL][TCC] が PFPE より低い値を示した。

図 4-2 より、Al₂O₃ においても、イオンペアを選択することにより摩擦係数の挙動が変化することが確認された。[EMIM][TCB] はしゅう動中、常に高い摩擦係数を示し、それ以外のシアノ系イオン液体は、0.1 以下の摩擦係数を示した。[BMPL][TCB] は非常に低い摩擦係数を示し、摩擦挙動が安定するのも早かった。[EMIM][TCC] と [BMPL][TCC] は似た摩擦挙動を示し、最終的な摩擦係数の値は約 0.1 であった。[EMIM][DCN] と [BMPL][DCN] は、最終的な摩擦係数の値はともに約 0.1 であったが、[BMPL][DCN] の方が、摩擦係数が安定するのが早かった。図 4-4 より、[BMPL][TCB] の場合は、SUJ2 を用いた時より摩擦係数が低減しており、[BMIM][PF₆] と PFPE よりも低い値を示した。比摩耗量においては、すべてのシアノ系イオン液体が SUJ2 を用いた時と同程度か上昇しており、[BMIM][PF₆] と PFPE よりも高い値であった。

図 4-3 より、ta-C DLC においても、イオンペアを選択することにより摩擦係数の挙動が変化することが確認された。[EMIM][TCB] においては、しゅう動初期の摩擦係数がかなり高く、その後、摩擦係数が 0.1 を超える高い値で安定となった。試験後にディスク試験片を観察すると、ta-C DLC の摩滅が確認された。それ以外のシアノ系イオン液体の摩擦係数は 0.1 を下回っており、ta-C DLC の摩滅は確認されなかった。摩擦挙動に着目すると、[BMPL]カチオンから構成されるイオン液体の方が[EMIM]カチオンから構成されるイオン液体よりも摩擦挙動が安定するのが早かった。図 4-4 より、[BMPL][TCC] と [BMPL][TCB] の摩擦係数は [BMIM][PF₆] よりも低い値であった。比摩耗量においては、Al₂O₃ と同様、すべてのシアノ系イオン液体が SUJ2 を用いた時と同程度か上昇しており、[BMIM][PF₆] と PFPE よりも高い値であった。

以上の結果より，摩擦材料を選択することにより，シアノ系イオン液体の潤滑特性が変化することが確認された．シアノ系イオン液体と摩擦材料の組み合わせによっては，摩擦係数が[BMIM][PF₆]より低い値を示すものがあった．[BMIM][PF₆]より低い摩擦係数を示した組み合わせは，TiO₂について[BMPL][TCC]，[EMIM][TCC]，Al₂O₃について[BMPL][TCB]，ta-Cについて，[BMPL][TCC]と[BMPL][TCB]であった．

しかしながら，ほとんどの組み合わせにおいて，比摩耗量はSUJ2をディスク試験片として用いた場合よりも高い値を示していた．

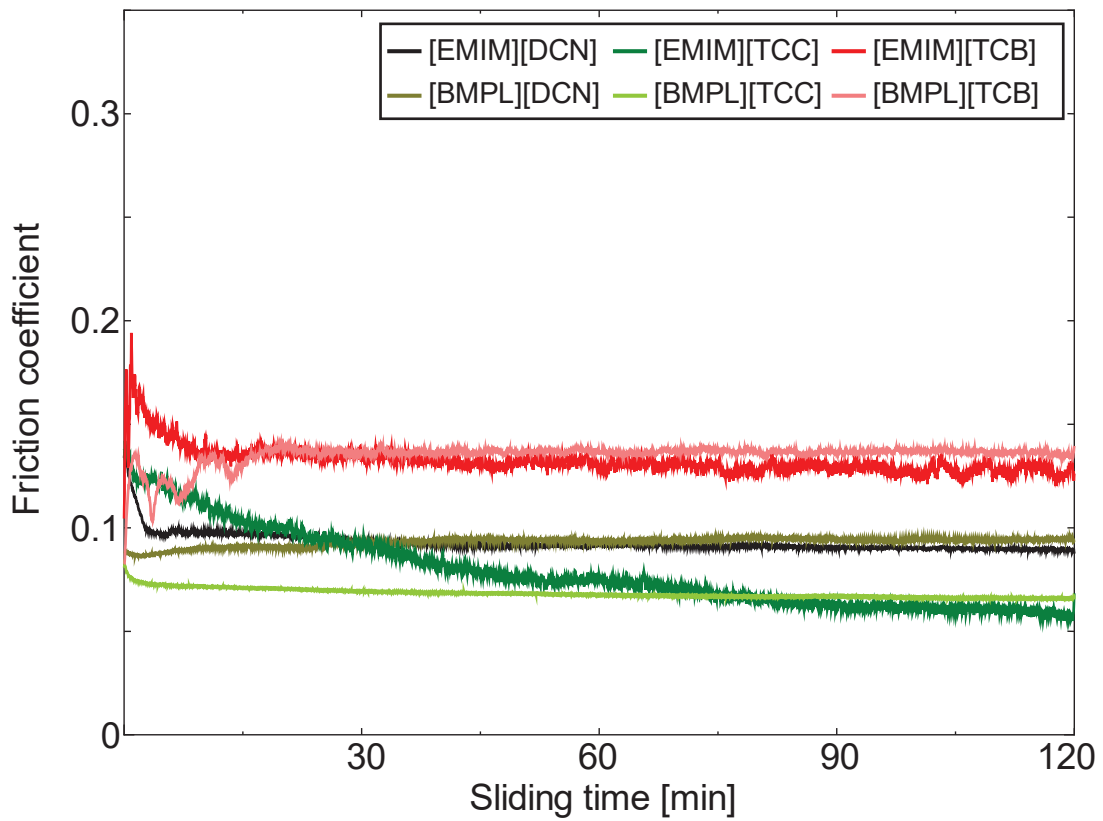


図 4-1 TiO₂ に対するシアノ系イオン液体の摩擦挙動

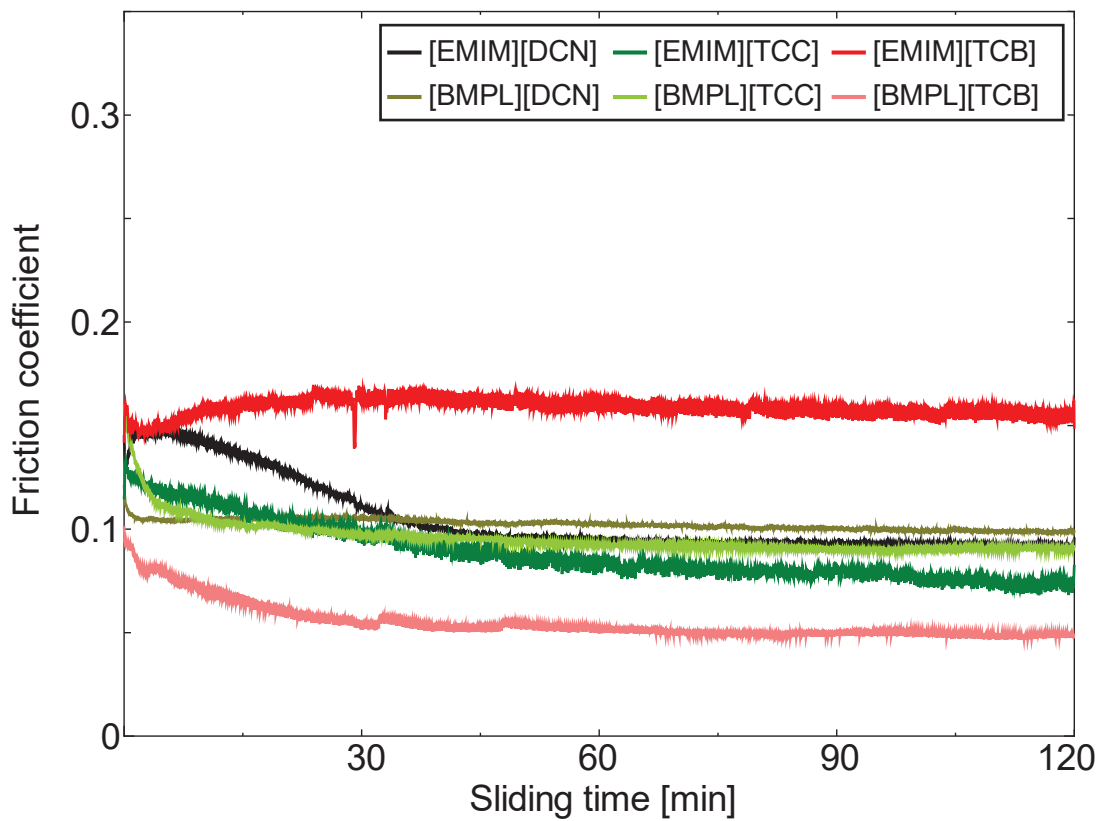


図 4-2 Al₂O₃ に対するシアノ系イオン液体の摩擦挙動

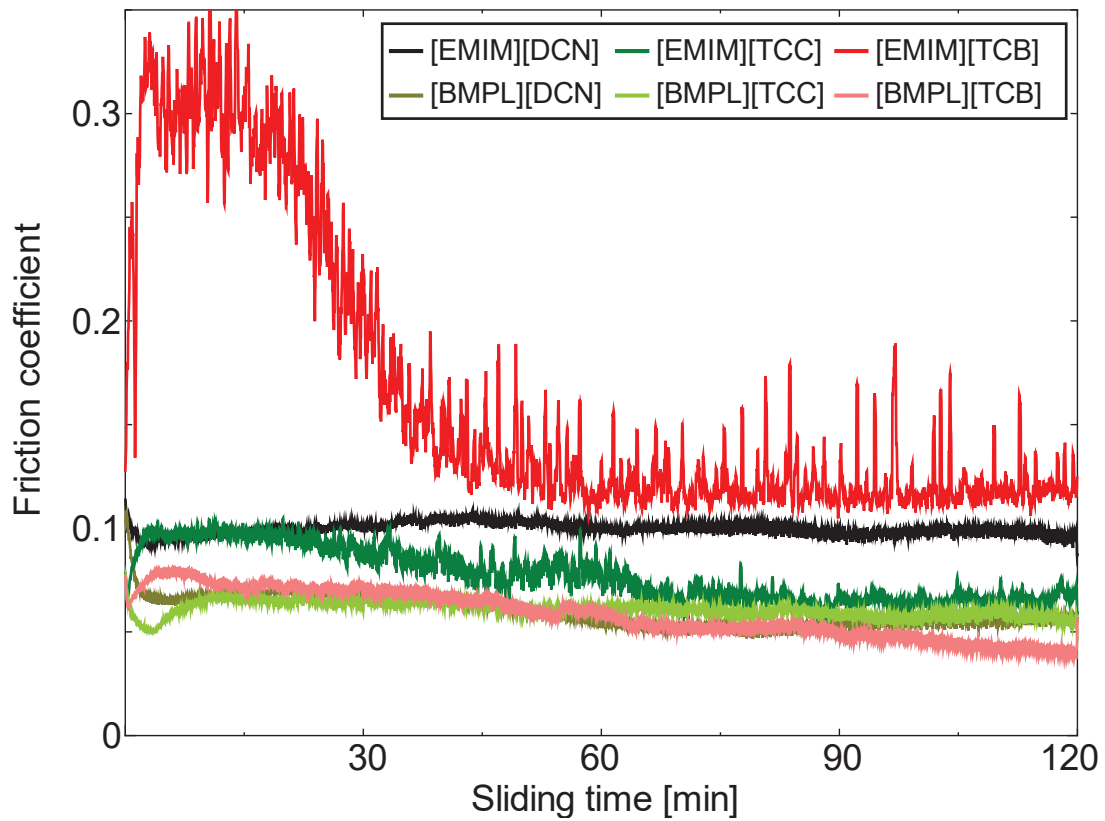


図 4-3 ta-C DLC に対するシアノ系イオン液体の摩擦挙動

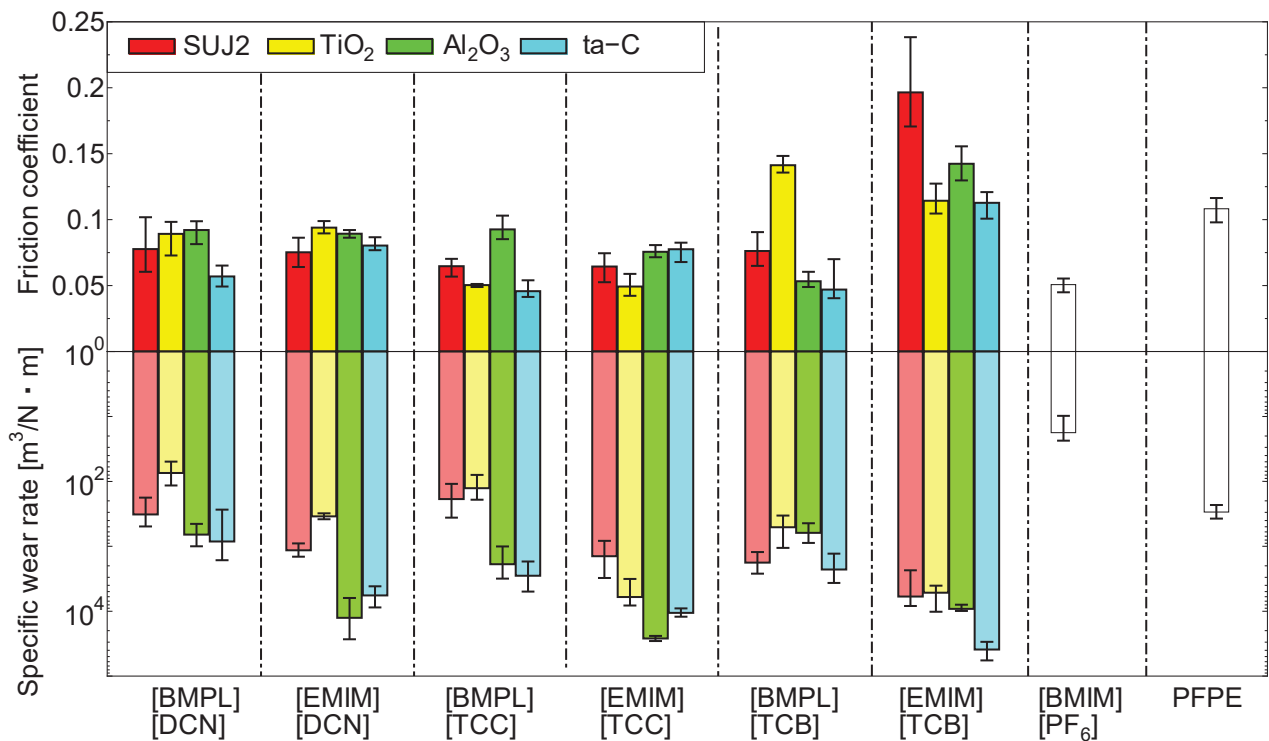


図 4-4 各種摩擦材料に対するシアノ系イオン液体の摩擦係数および比摩耗量

4.3.2 イオン液体の反応性

Q-mass により、しゅう動試験中におけるシアノ系イオン液体の摩擦面での反応状態を計測した。モニタリングしたアウトガスの種類は第3章の表3-4と同様に行った。全てのシアノ系イオン液体においても、アニオン由来のアウトガスは確認されず、アニオンが摩擦面に残存していることを示唆している。本実験でも炭化水素由来のアウトガス (CH_3 ($m/e = 15$), C_2H_6 ($m/e = 30$)), C_3H_8 ($m/e = 44$) および C_4H_{10} ($m/e = 58$)) について計測した。

図4-5に TiO_2 を摩擦材料として用いた場合のシアノ系イオン液体のアウトガスおよび摩擦係数の挙動を示す。[BMPL][DCN] (図4-5 (a)), [EMIM][DCN] (図4-5 (b)), [BMPL][TCC] (図4-5 (c)) においては、しゅう動を開始すると、アウトガスが検出され、その後、アウトガスは減少し、安定な挙動を示した。[EMIM][TCC] (図4-5 (d)) と [BMPL][TCB] (図4-5 (e)) においては、しゅう動初期に特異的なアウトガス挙動を示し、しゅう動初期30分間において、多くのアウトガス量が検出され、その後緩やかにアウトガスが減少し、安定な挙動を示した。[BMPL][TCC]と同様にしゅう動初期30分間において多くのアウトガスが検出され、その後緩やかに減少する挙動を示した。[EMIM][TCB] (図4-5 (f)) においては、しゅう動に伴うアウトガス量は少なく、しゅう動中、安定した挙動を示した。

図4-6に Al_2O_3 を摩擦材料として用いた場合のシアノ系イオン液体のアウトガスおよび摩擦係数の挙動を示す。[BMPL][DCN] (図4-6 (a)) と [EMIM][DCN] (図4-6 (b)) においては、しゅう動開始直後に、多くのアウトガス量が検出された。その後、緩やかにアウトガス量は減少し、試験開始から40分程度で安定となった。[BMPL][TCC] (図4-6 (c)) と [EMIM][TCC] (図4-6 (d)) と [BMPL][TCB] (図4-6 (e)) は、試験開始直後に多くのアウトガス量が検出され、その後、緩やかにアウトガス量は減少し、アウトガスは一定量で安定した。[EMIM][TCB] (図4-6 (f)) においては、アウトガス量は少なく、安定した挙動を示した。

図4-7に ta-C DLC を摩擦材料として用いた場合のシアノ系イオン液体のアウトガスおよび摩擦係数の挙動を示す。[BMPL][DCN] (図4-7 (a)) においては、しゅう動開始直後に多くのアウトガス量が検出された。その後、アウトガス量は減少し、定常状態に落ち着いた。[EMIM][DCN] (図4-7 (b)) においては、しゅう動を開始すると、アウトガスの発生が確認され、しゅう動中安定な挙動を示した。[BMPL][TCC] (図4-7 (c)), [EMIM][TCC] (図4-7 (d)), [BMPL][TCB] (図4-7 (e)) においては、しゅう動初期におけるアウトガスの挙動は特異的であり、多くのアウトガス量が検出され、その後、アウトガス量は減少し、一定の挙動を示した。[EMIM][TCB] (図4-7 (f)) においては、アウトガス量は少なく、安定した挙動を示した。

以上の結果から、シアノ系イオン液体は、カチオンが摩擦面で分解し、イオンペアと摩擦材料を選択することにより、アウトガスの挙動が大きく変化することがわかった。

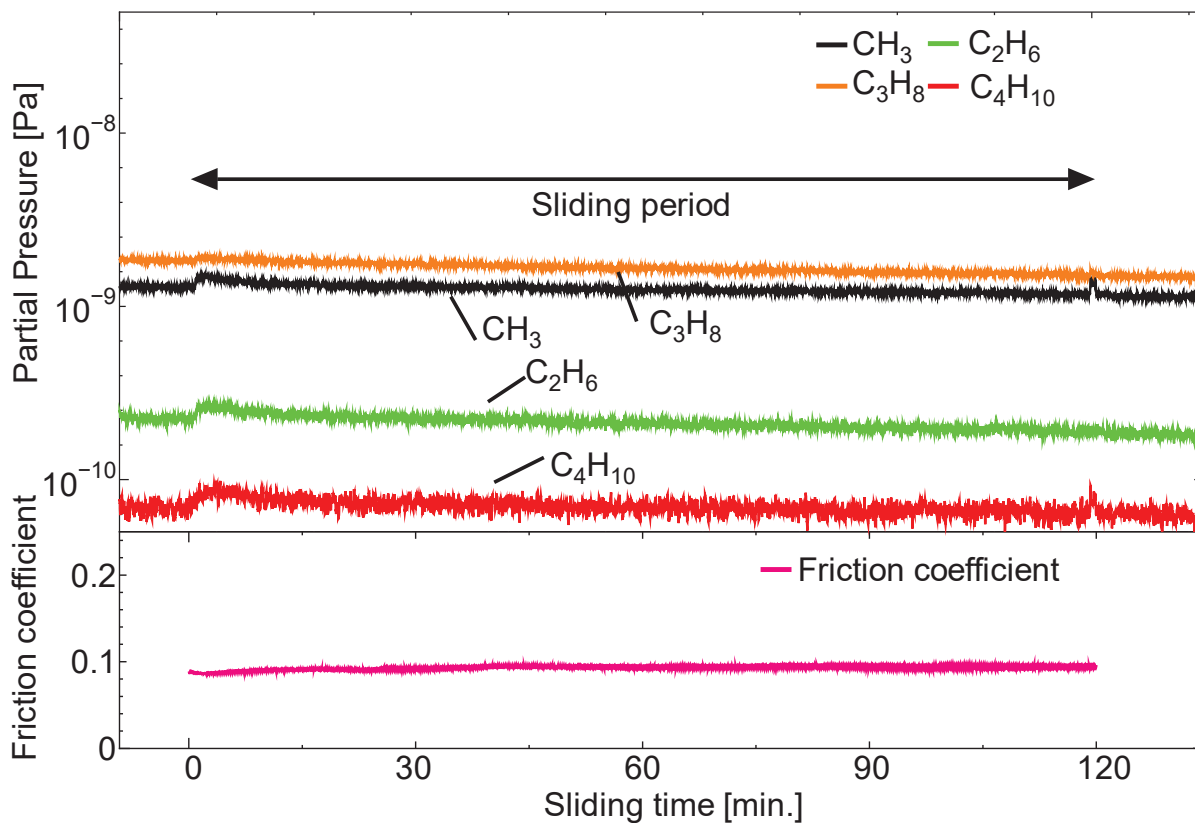


図 4-5 (a) TiO₂ に対する[BMPL][DCN]のアウトガスおよび摩擦係数の挙動

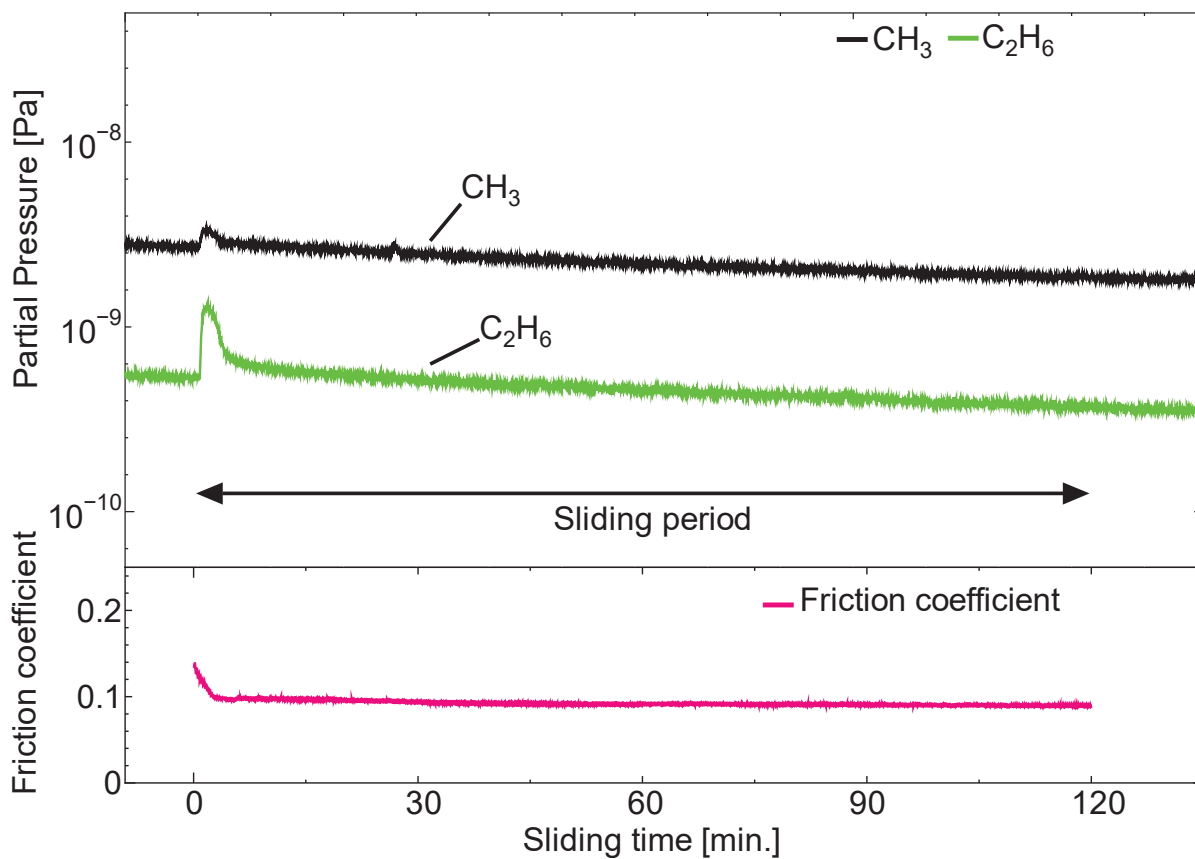


図 4-5 (b) TiO₂ に対する[EMIM][DCN]のアウトガスおよび摩擦係数の挙動

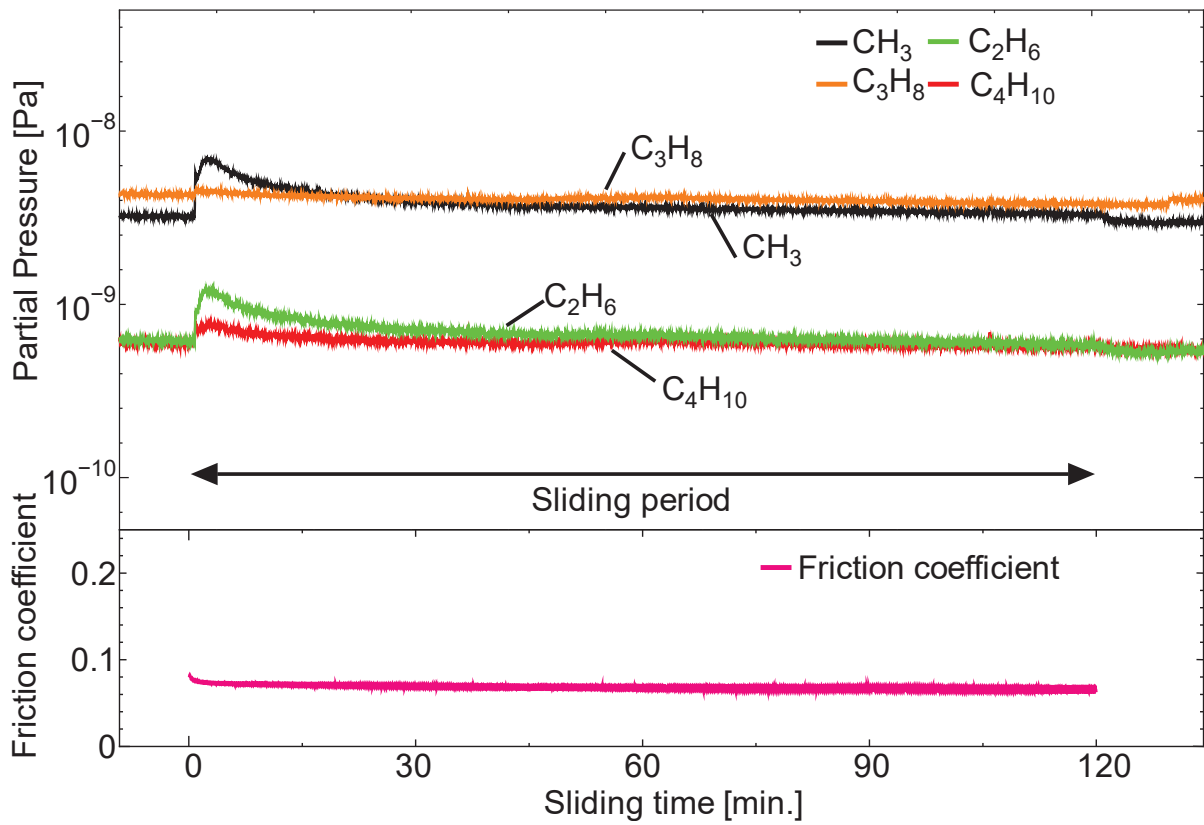


図 4-5 (c) TiO₂ に対する[BMPL][TCC]のアウトガスおよび摩擦係数の挙動

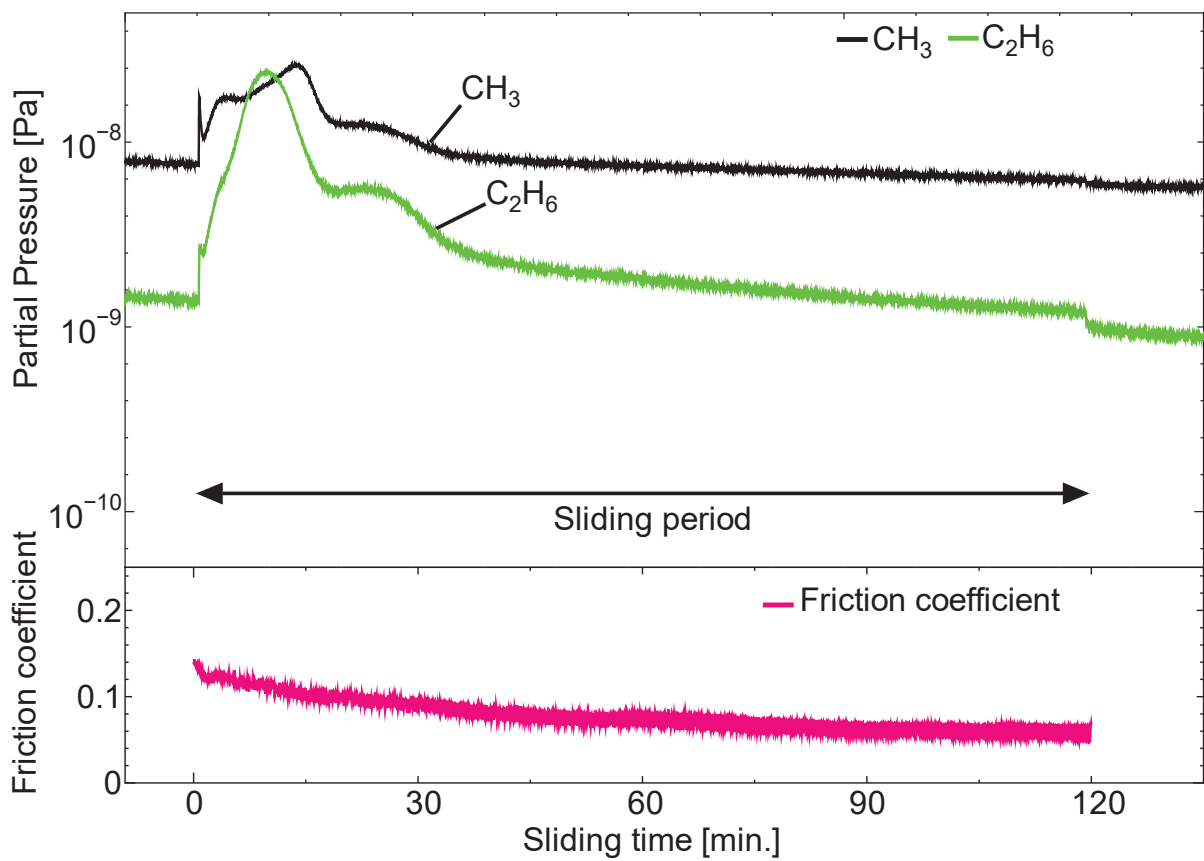


図 4-5 (d) TiO₂ に対する[EMIM][TCC]のアウトガスおよび摩擦係数の挙動

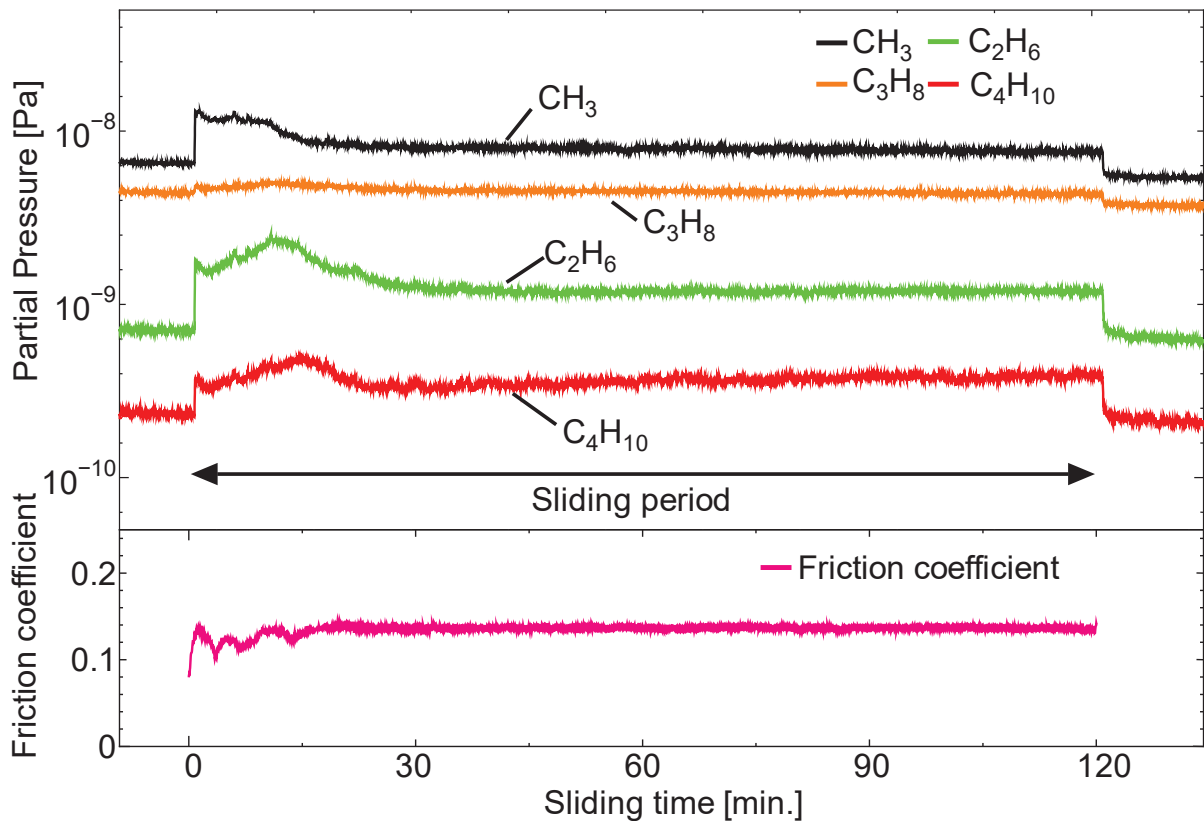


図 4-5 (e) TiO₂ に対する [BMPL][TCB] のアウトガスおよび摩擦係数の挙動

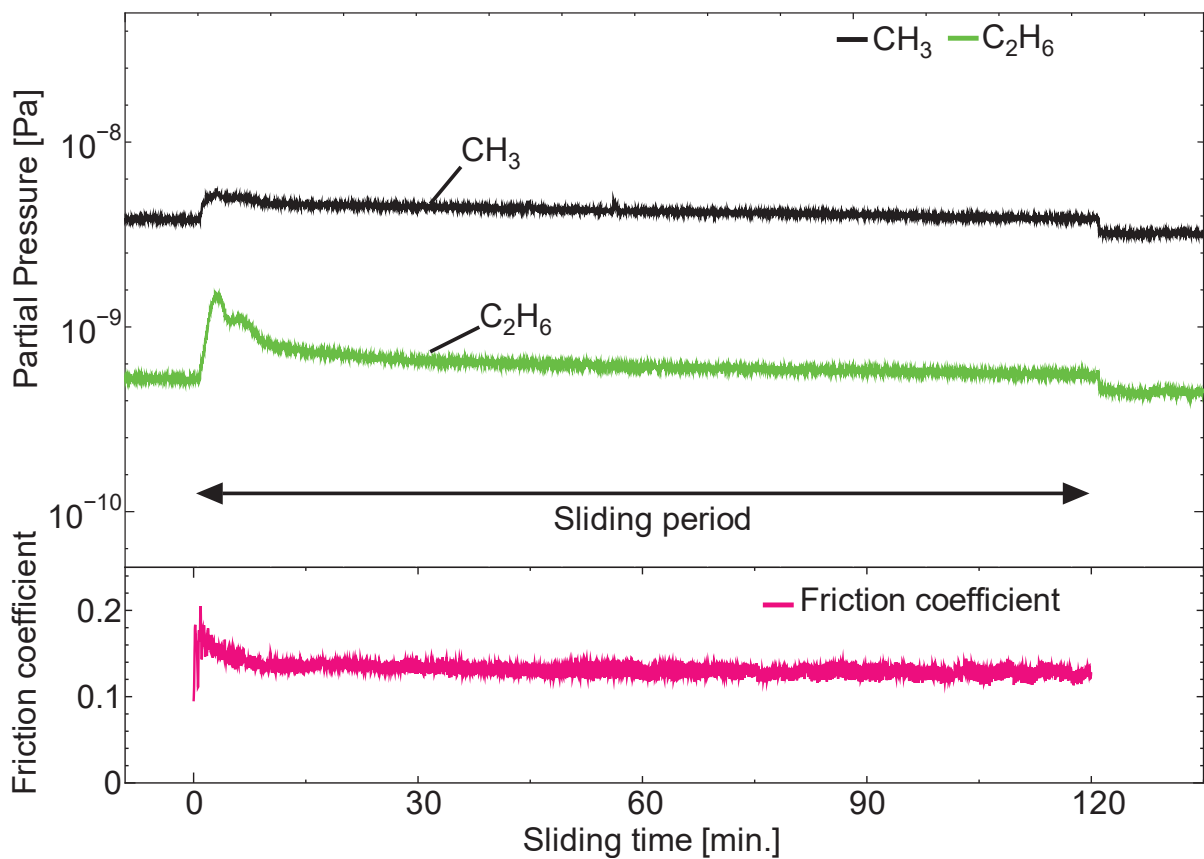


図 4-5 (f) TiO₂ に対する [EMIM][TCB] のアウトガスおよび摩擦係数の挙動

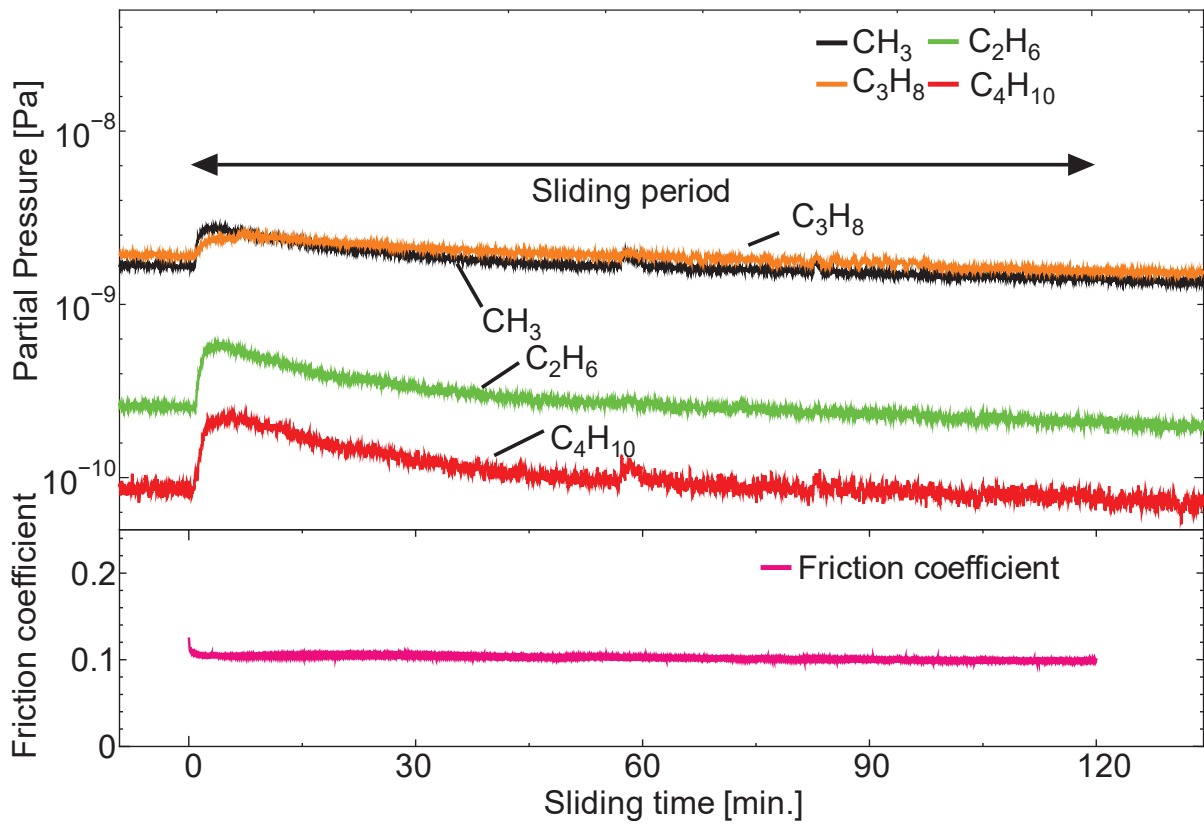


図 4-6 (a) Al_2O_3 に対する [BMPL][DCN] のアウトガスおよび摩擦係数の挙動

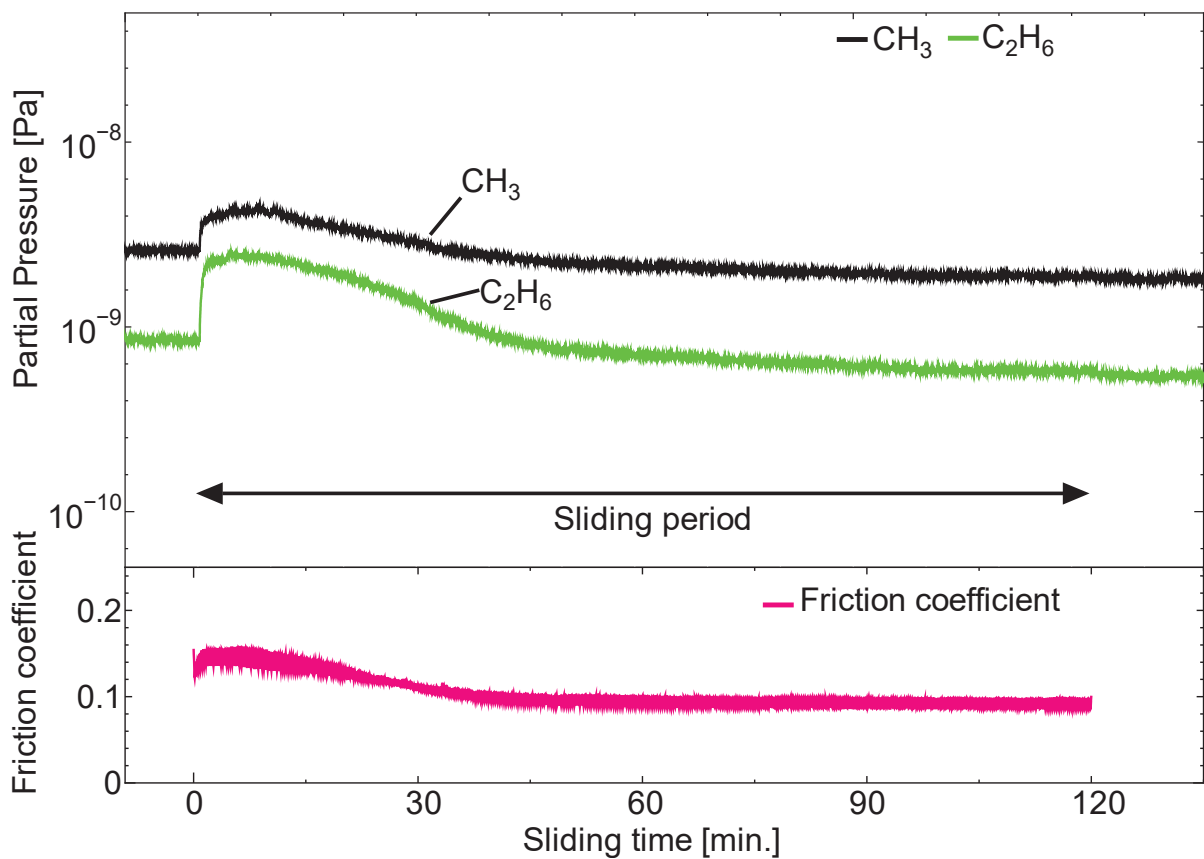


図 4-6 (b) Al_2O_3 に対する [EMIM][DCN] のアウトガスおよび摩擦係数の挙動

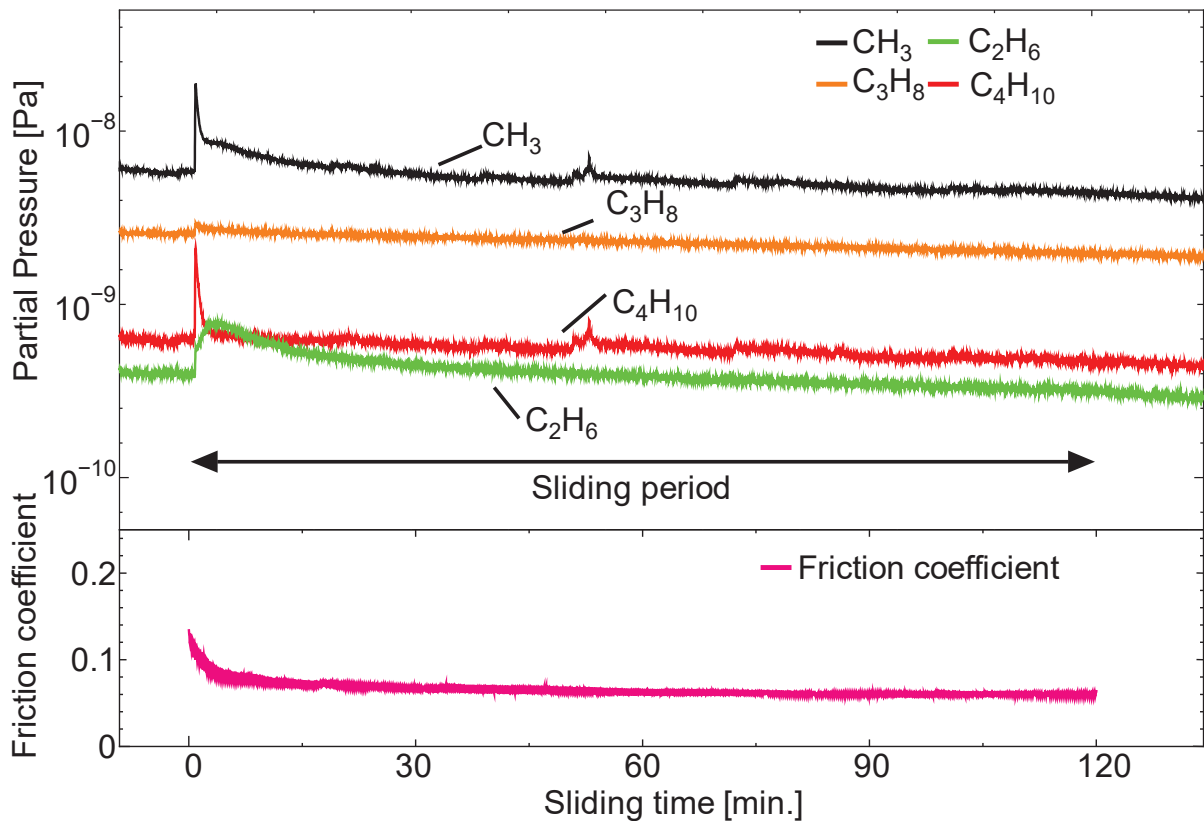


図 4-6 (c) Al_2O_3 に対する [BMPL][TCC] のアウトガスおよび摩擦係数の挙動

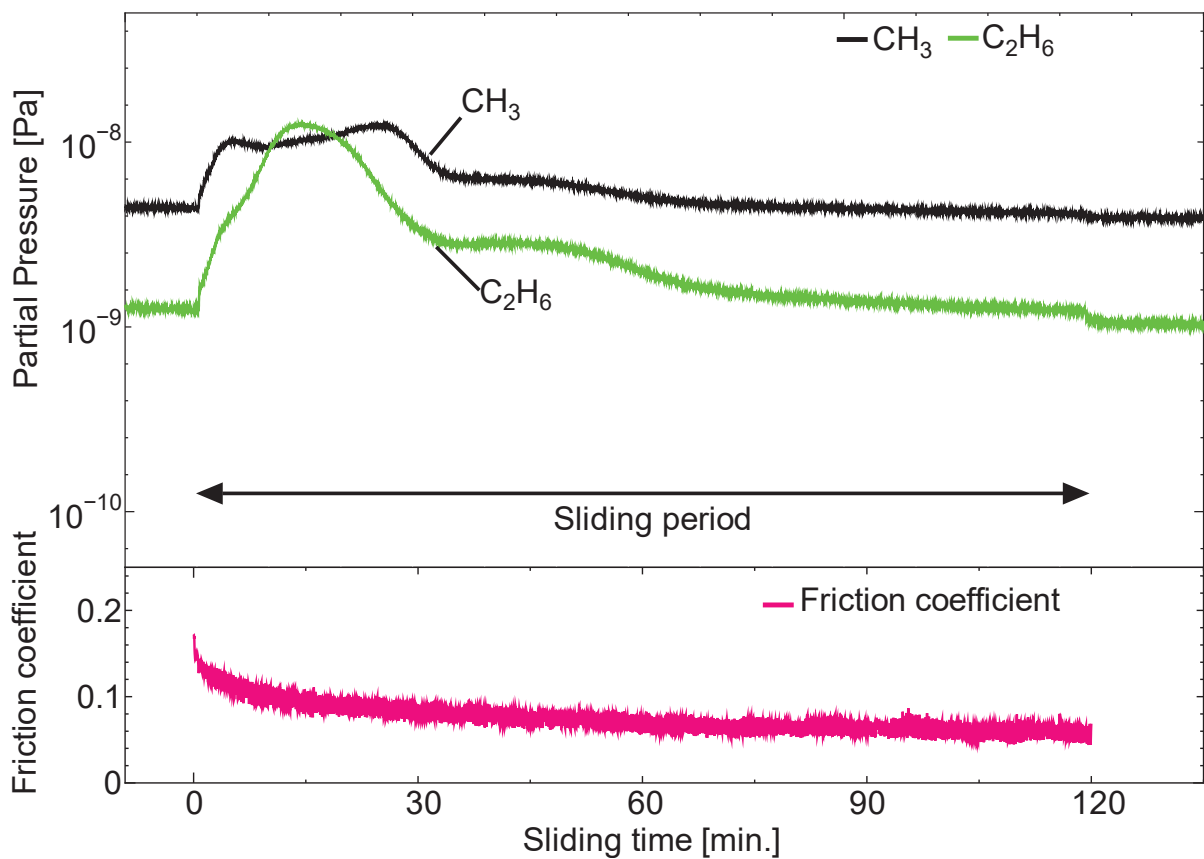


図 4-6 (d) Al_2O_3 に対する [EMIM][TCC] のアウトガスおよび摩擦係数の挙動

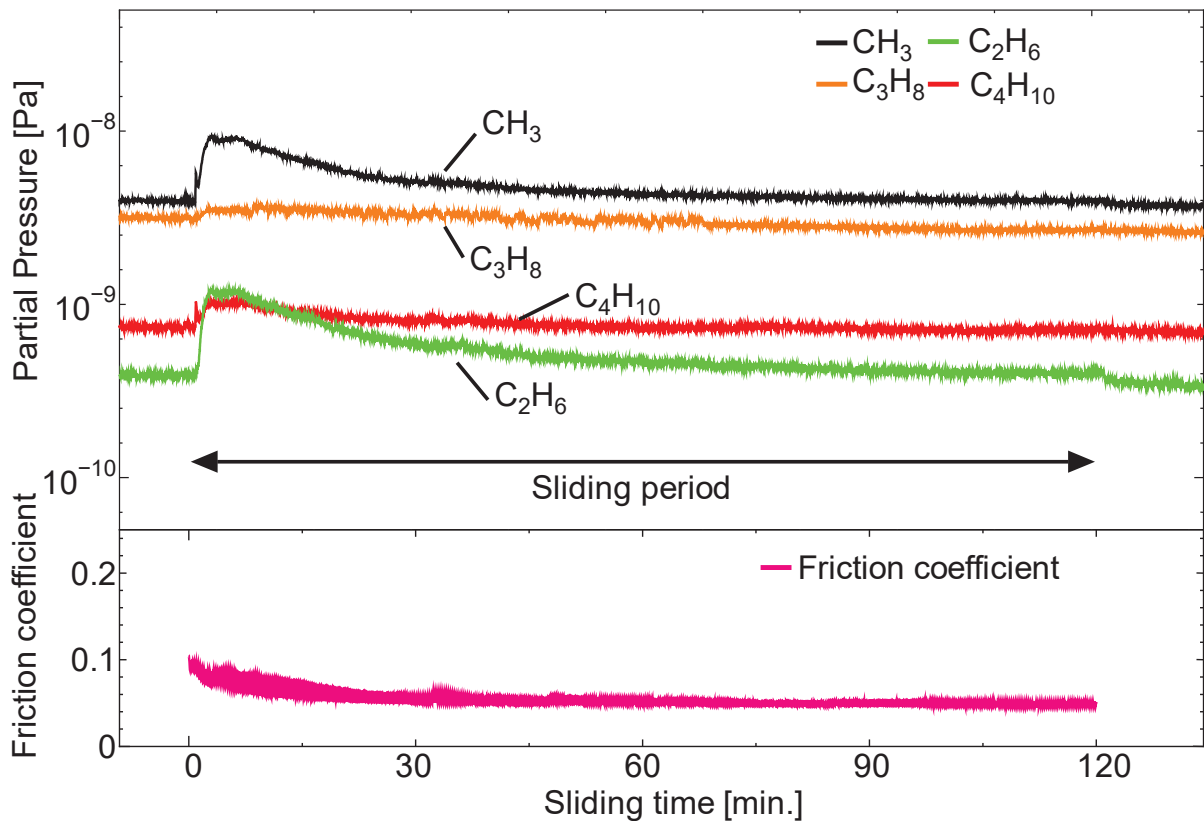


図 4-6 (e) Al_2O_3 に対する [BMPL][TCB] のアウトガスおよび摩擦係数の挙動

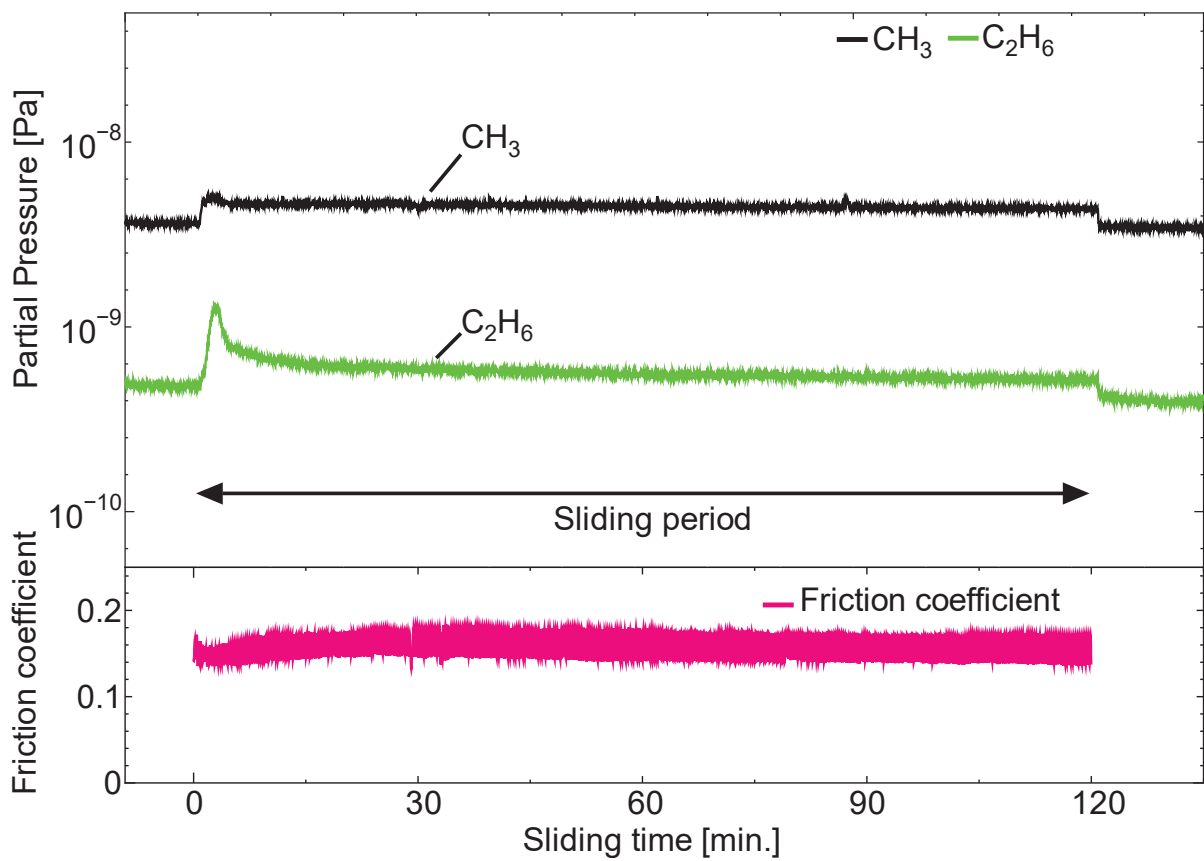


図 4-6 (f) Al_2O_3 に対する [EMIM][TCB] のアウトガスおよび摩擦係数の挙動

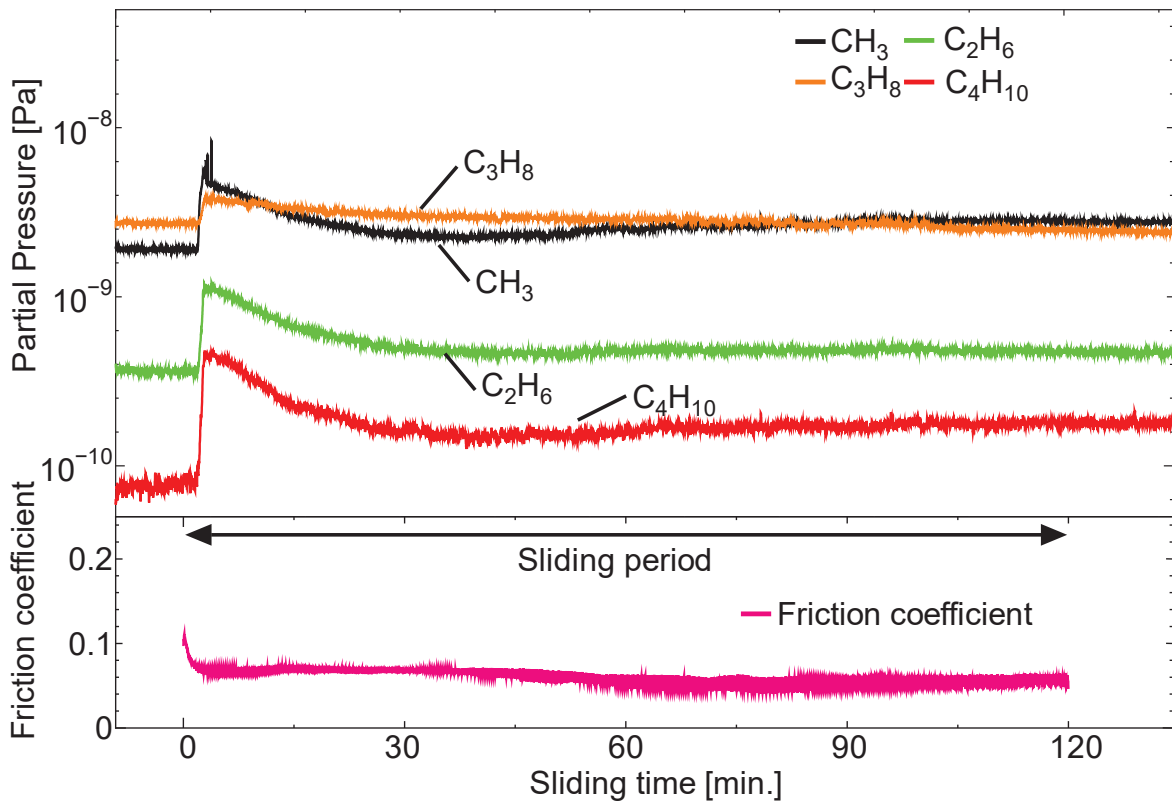


図 4-7 (a) ta-C DLC に対する[BMPL][DCN]のアウトガスおよび摩擦係数の挙動

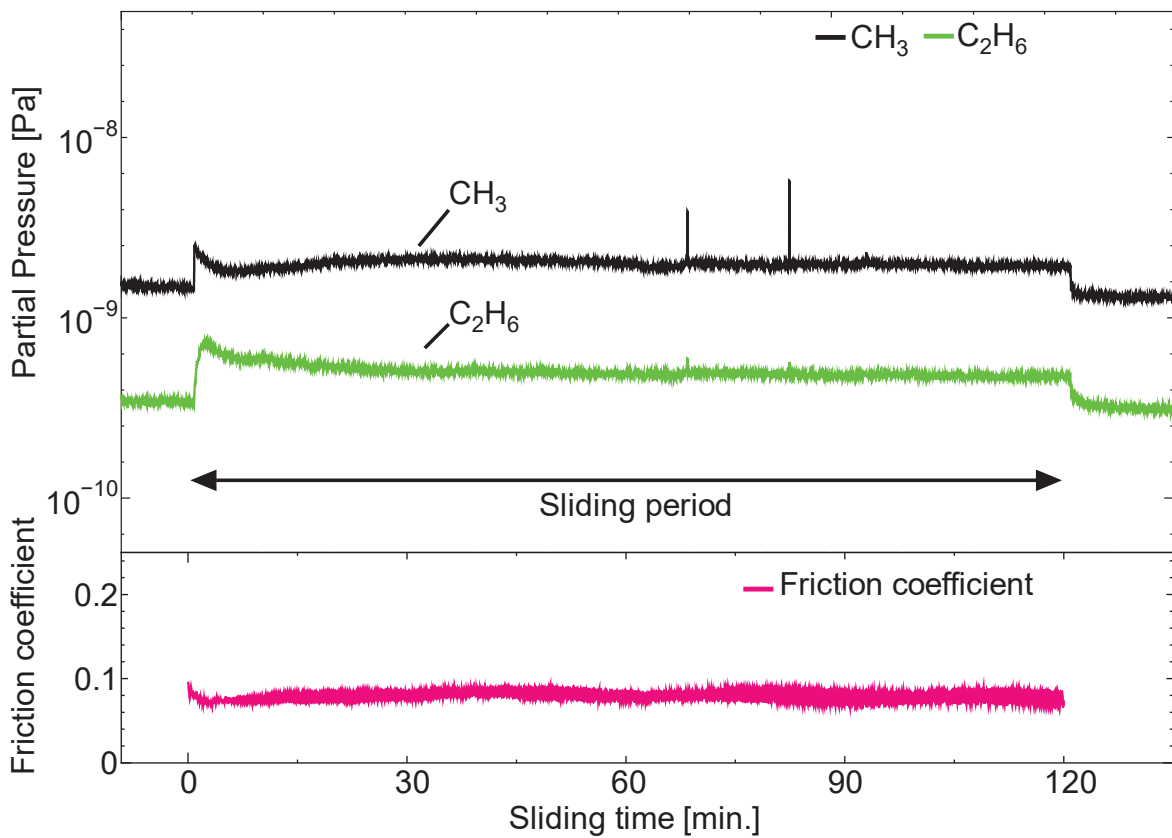


図 4-7 (b) ta-C DLC に対する[EMIM][DCN]のアウトガスおよび摩擦係数の挙動

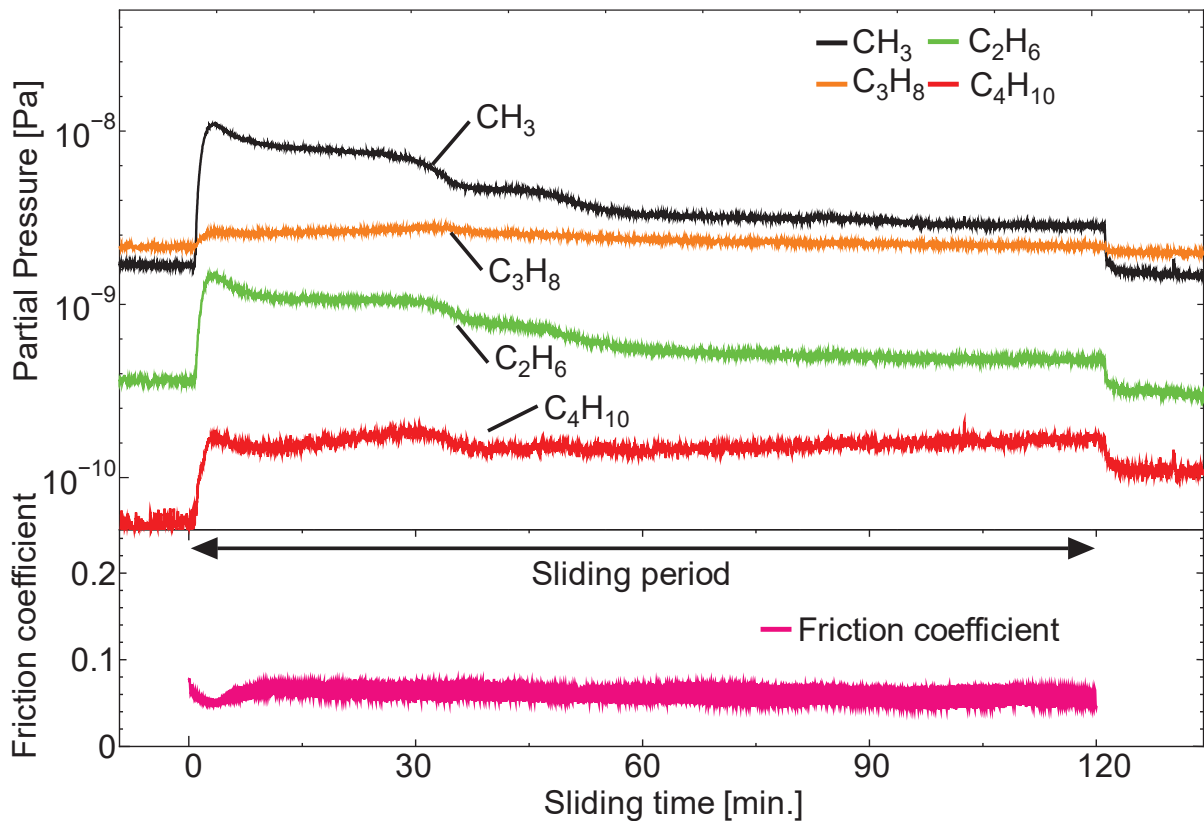


図 4-7 (c) ta-C DLC に対する[BMPL][TCC]のアウトガスおよび摩擦係数の挙動

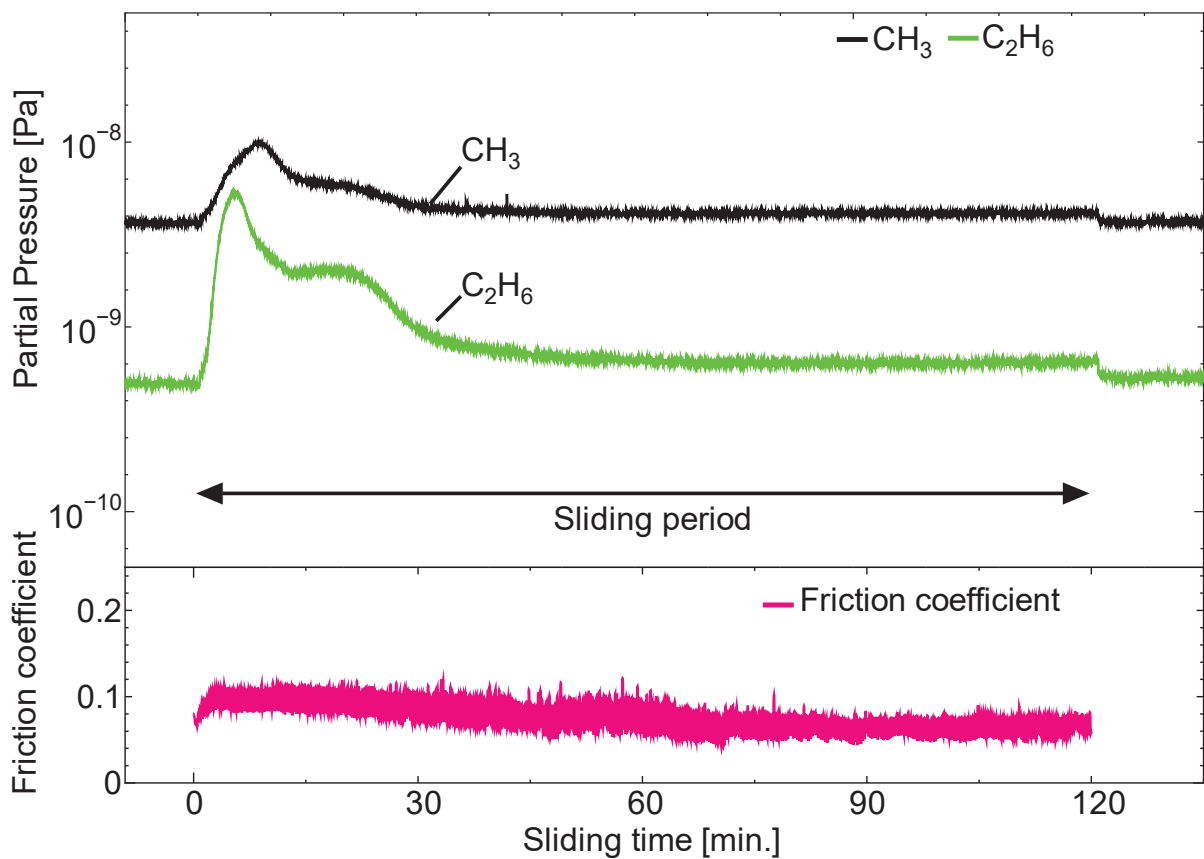


図 4-7 (d) ta-C DLC に対する[EMIM][TCC]のアウトガスおよび摩擦係数の挙動

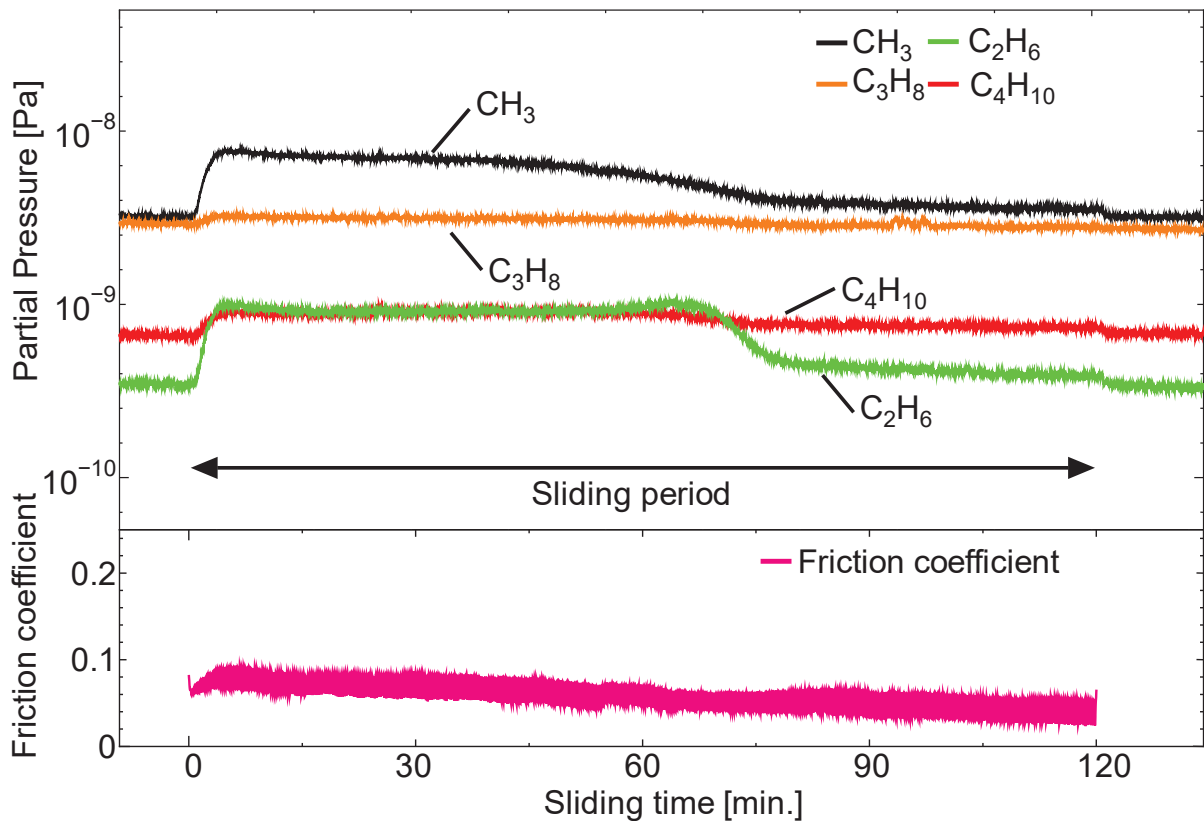


図 4-7 (e) ta-C DLC に対する[BMPL][TCB]のアウトガスおよび摩擦係数の挙動

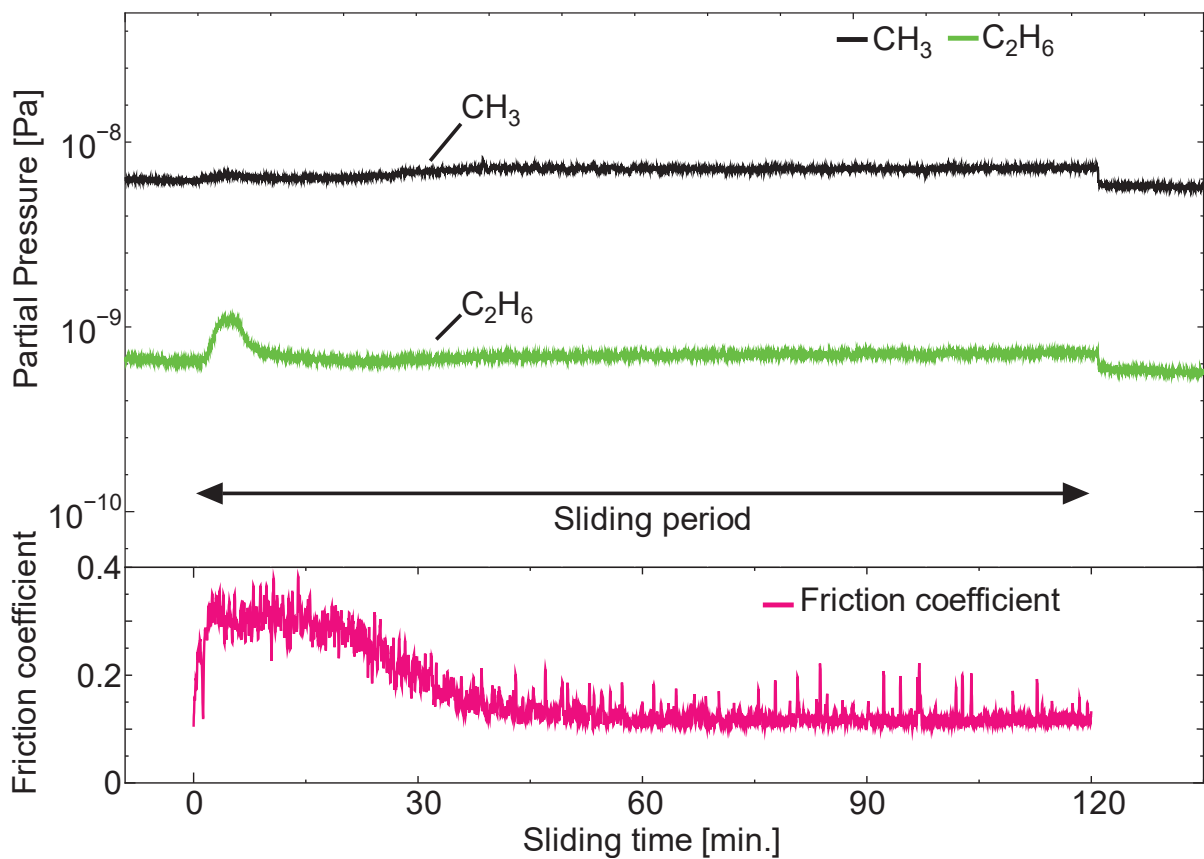


図 4-7 (f) ta-C DLC に対する[EMIM][TCB]のアウトガスおよび摩擦係数の挙動

4.3.3 表面分析

Q-mass の結果より、すべての摩擦材料において、カチオン由来のアウトガスが確認され、アニオン由来のアウトガスは確認されなかった。このことより、摩擦面にはアニオン由来の吸着膜が残存すると考えられる。第3章と同様に ToF-SIMS により、しゅう動試験後の試験片表面に存在する物質の同定を行った。マッピング画像は第3章と同様にイオン液体を構成するイオン([EMIM] cation = 111 m/z, [BMPL] cation = 142 m/z, [DCN] anion = 66 m/z, [TCC] anion = 90 m/z, [TCB] anion = 115 m/z)について取得した。今回の分析においては、ディスク試験片のチャージアップを防ぐため中和銃を用い、表 3-4 に示したフラグメントイオンのピークはほとんど確認されず、一次イオンによるクラッキングは僅かであったと考えられる。

図 4-8 と図 4-9 に SUJ2-TiO₂ でしゅう動試験を行った後の TiO₂ ディスク試験片と SUJ2 ボール試験片の分析結果をそれぞれ示す。摩擦係数が高かった[EMIM][TCB]および[BMPL][TCB]においては、しゅう動痕内におけるカチオンとアニオンのピーク強度が、しゅう動痕外と比較して同程度であり、カチオン、アニオンともにほとんど吸着していないと考えられる。それ以外の低摩擦を示したシアノ系イオン液体においては、アニオンのピーク強度がしゅう動痕内で高く検出されたが、しゅう動痕内におけるカチオンのピークは、しゅう動痕外と同程度であり、アニオンが TiO₂ 摩擦面に吸着していることを示唆している。ただし、図 4-9 より、すべてのシアノ系イオン液体において、ボール試験片のしゅう動痕内にはイオン液体由来のピークはほとんど確認されず、常に摩擦接触するボール試験片の摩擦面には、イオン液体由来の吸着物は存在しないと考えられる。

図 4-10 と図 4-11 に SUJ2-Al₂O₃ でしゅう動試験を行った後の Al₂O₃ ディスク試験片と SUJ2 ボール試験片の分析結果をそれぞれ示す。摩擦係数が高かった[EMIM][TCB]においては、しゅう動痕内におけるカチオンとアニオンのピーク強度はしゅう動痕外と比較して同程度で、カチオンとアニオンともにほとんど吸着していないと考えられる。低摩擦を示した残りのシアノ系イオン液体においては、アニオンのピーク強度がしゅう動痕内で高く検出され、カチオンのピーク強度はしゅう動痕内外で同程度であり、アニオンが Al₂O₃ 摩擦面に吸着していることを示唆している。ただし、図 4-11 より、すべてのシアノ系イオン液体において、ボール試験片のしゅう動痕内にはイオン液体由来のピークはほとんど確認されず、常に摩擦接触するボール試験片の摩擦面には、イオン液体由来の吸着物は存在しないと考えられる。

図 4-12 と図 4-13 に SUJ2-ta-C DLC でしゅう動試験を行った後の ta-C DLC ディスク試験片と SUJ2 ボール試験片の分析結果をそれぞれ示す。ta-C DLC の摩滅が確認された[EMIM][TCB]についての分析は行わなかった。摩滅が確認されず、摩擦係数の低かったすべてのシアノ系イオン液体においては、アニオンの高いピーク強度がしゅう動痕内で確認され、カチオンのピークはしゅう動痕内でほとんど確認されず、しゅう動痕外のほうが高いピーク強度であった。このことから、アニオンが ta-C DLC 摩擦面に吸着していることを示唆している。また、図 4-13 より、すべてのシアノ系イオン液体において、ボール試験片のしゅう動痕内にはイオン液体由来のピークはほとんど確認されず、常に摩擦接触するボール試験片の摩擦面には、イオン液体由来の吸着物は存在しないと考えられる。

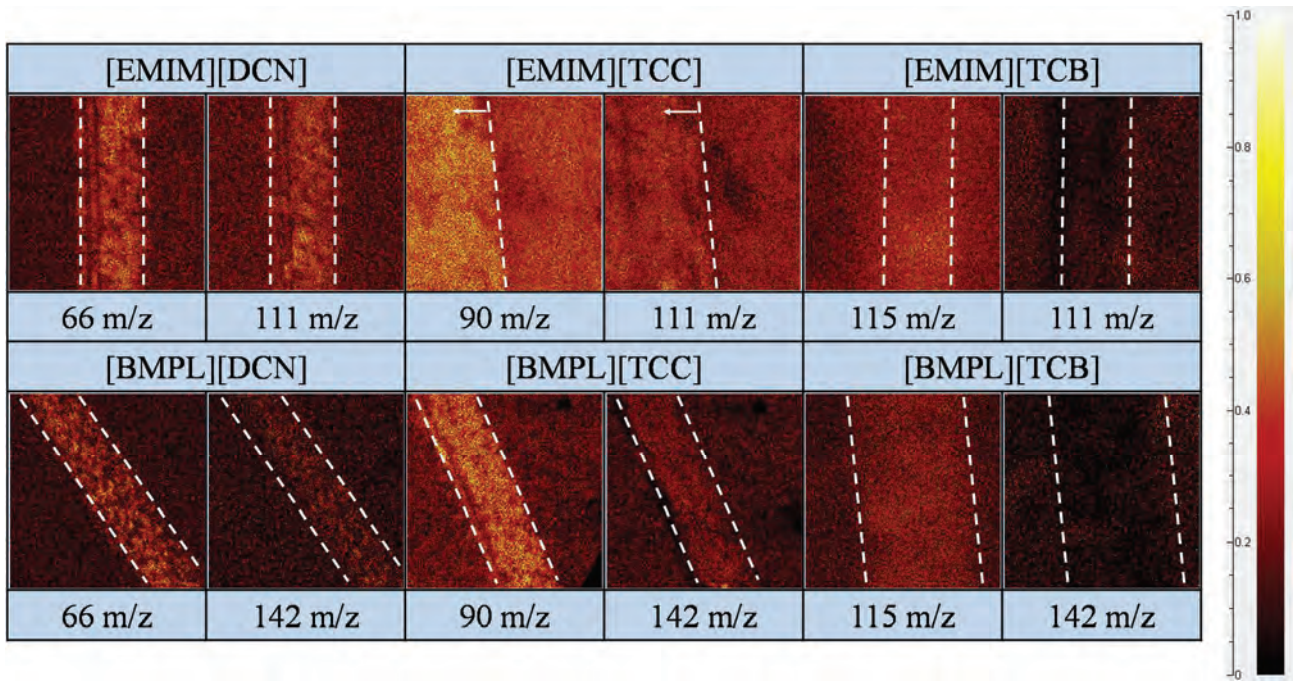


図 4-8 SUJ2-TiO₂ しゅう動形態での TiO₂ ディスク試験片のマッピング画像

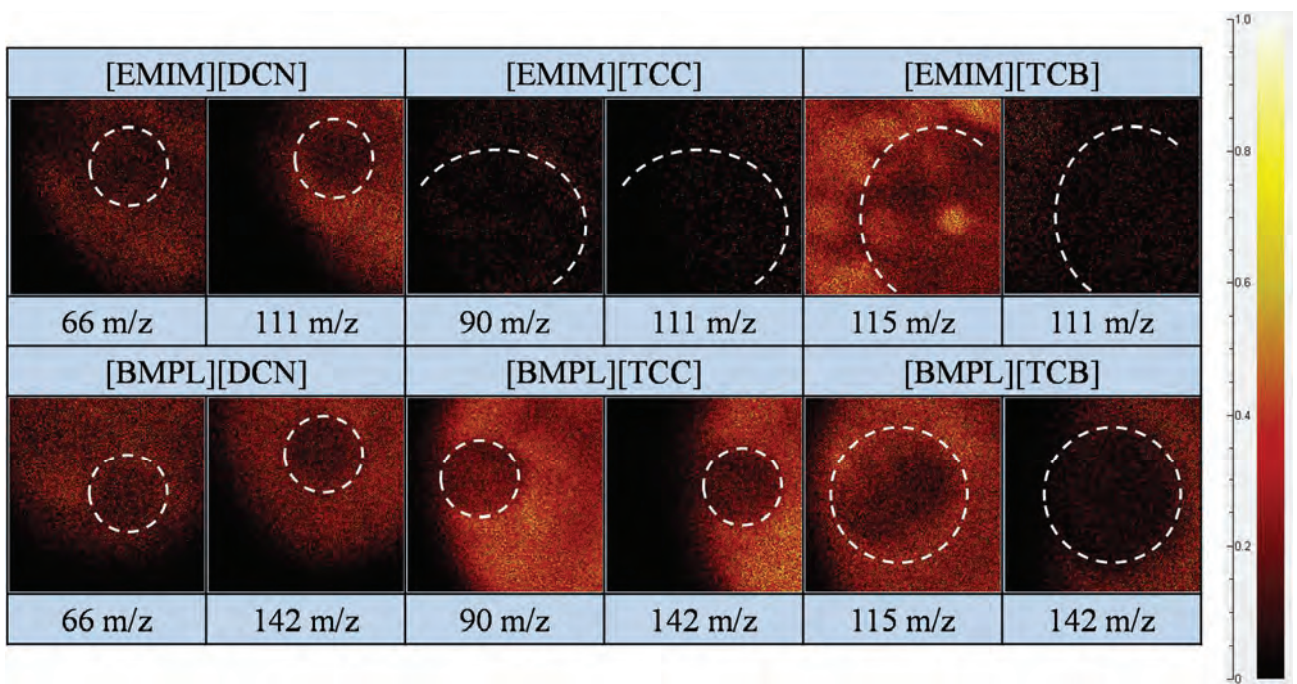


図 4-9 SUJ2-TiO₂ しゅう動形態での SUJ2 ボール試験片のマッピング画像

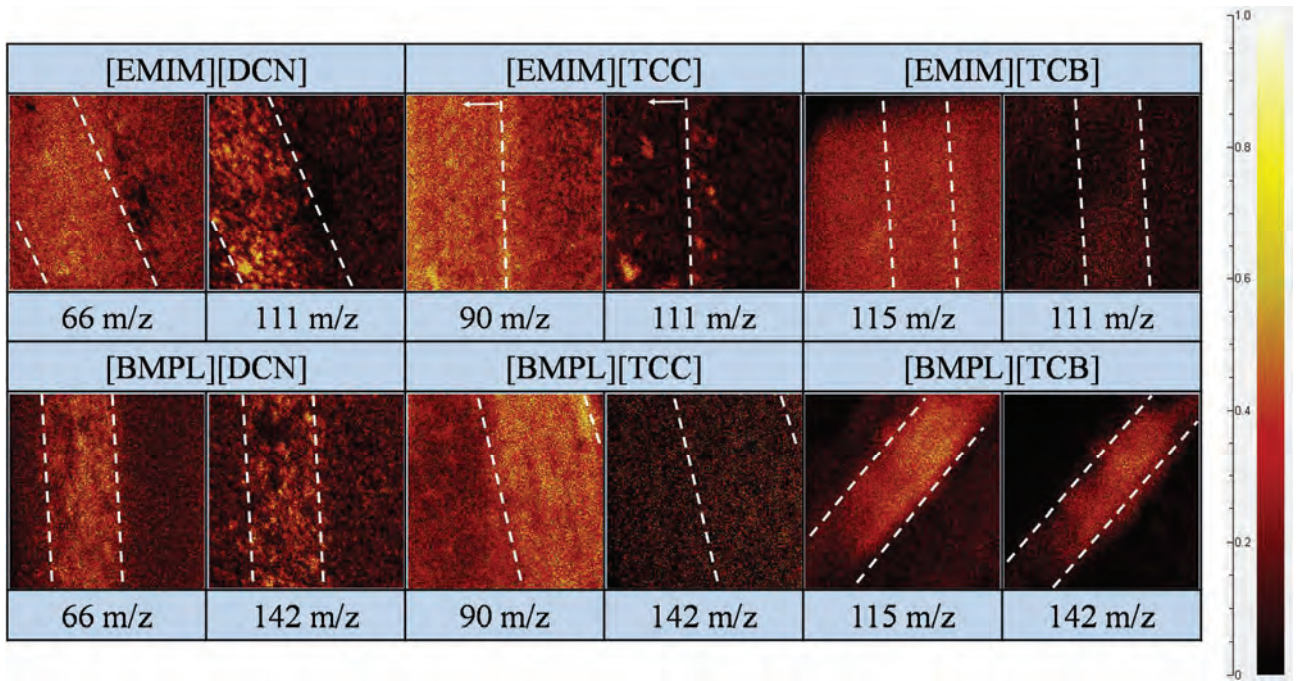


図 4-10 SUJ2- Al₂O₃ しゅう動形態での Al₂O₃ ディスク試験片のマッピング画像

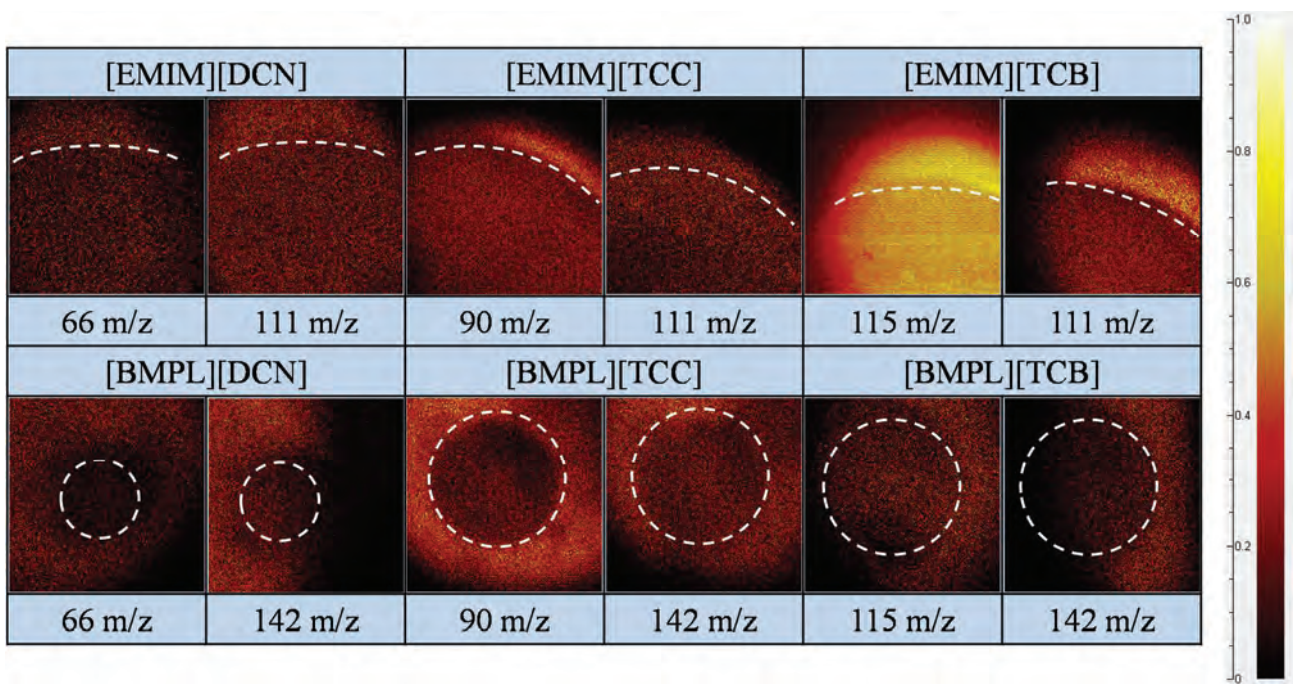


図 4-11 SUJ2- Al₂O₃ しゅう動形態でのボール試験片のマッピング画像

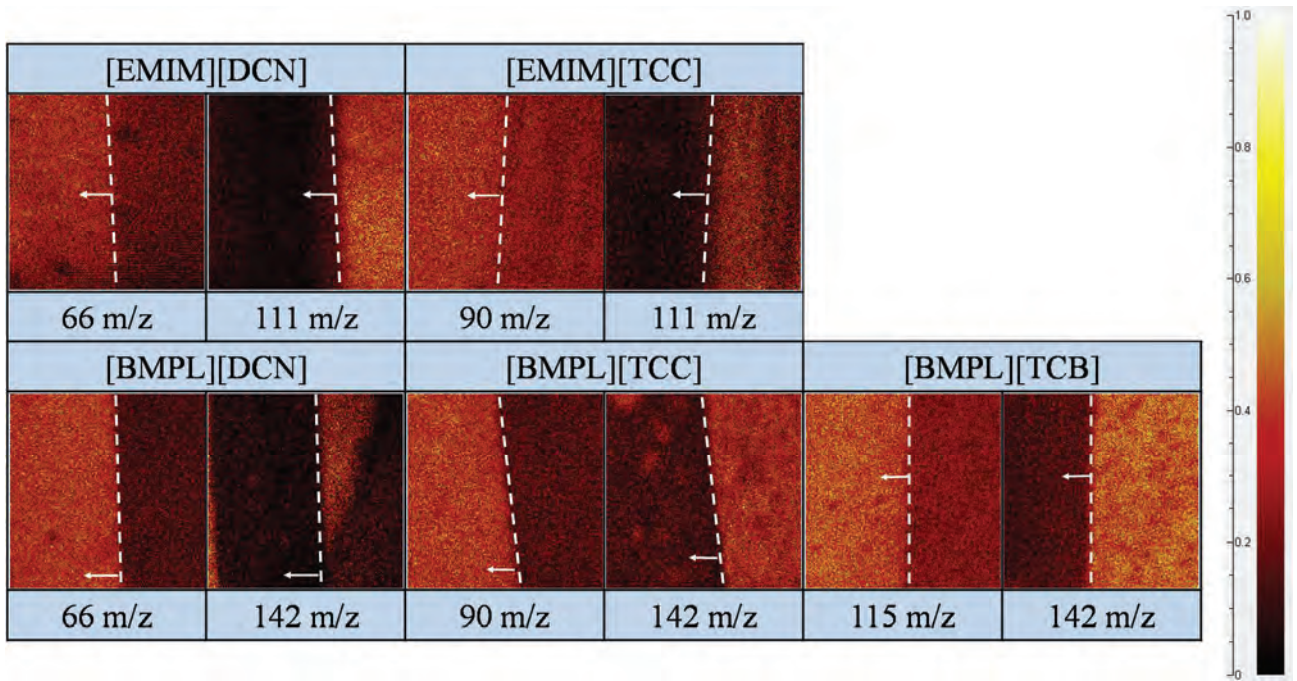


図 4-12 SUJ2- ta-C DLC しゅう動形態での ta-C DLC ディスク試験片のマッピング画像

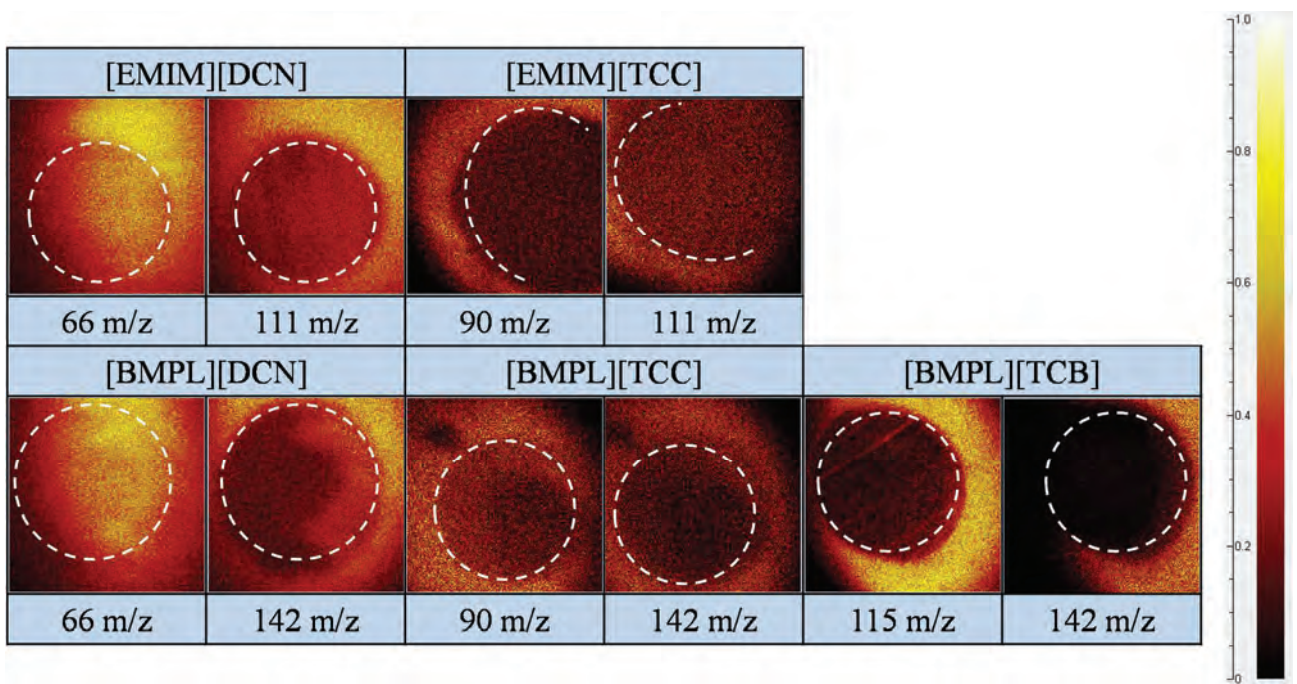


図 4-13 SUJ2- ta-C DLC しゅう動形態での SUJ2 ボール試験片のマッピング画像

4.3.4 熱重量分析

Q-mass と ToF-SIMS の結果より，すべてのしゅう動形態において，低い摩擦係数を示した場合は，アニオンが摩擦面に吸着しており，カチオンはアウトガスとして検出され，しゅう動により，シアノ系イオン液体のカチオンが分解していることを示唆している．一方で，高い摩擦係数を示した組み合わせにおいては，カチオンのアウトガス量が少なく，摩擦面上のイオン液体由来の物質も少ないことが確認された．以上の結果から，良好な潤滑特性を得るにはシアノ系イオン液体の分解が必要であると考えられる．したがって，第 3 章と同様に，シアノ系イオン液体の熱安定性と摩擦係数の関連を調査した．図 4-14，図 4-15，図 4-16 にシアノ系イオン液体の熱分解温度とそれぞれの摩擦材料に対する摩擦係数の値を示す．

SUJ2-TiO₂ しゅう動(図 4-14)において，摩擦係数の高かった[BMPL][TCB]と[EMIM][TCB]は，高い熱安定性を示すことがわかった．SUJ2-Al₂O₃ しゅう動(図 4-15)において，摩擦係数の高かった[EMIM][TCB]は，高い熱安定性を示すことがわかった．SUJ2-ta-C DLC しゅう動(図 4-16)において，摩擦係数の高かった[EMIM][TCB]は，高い熱安定性を示すことがわかった．

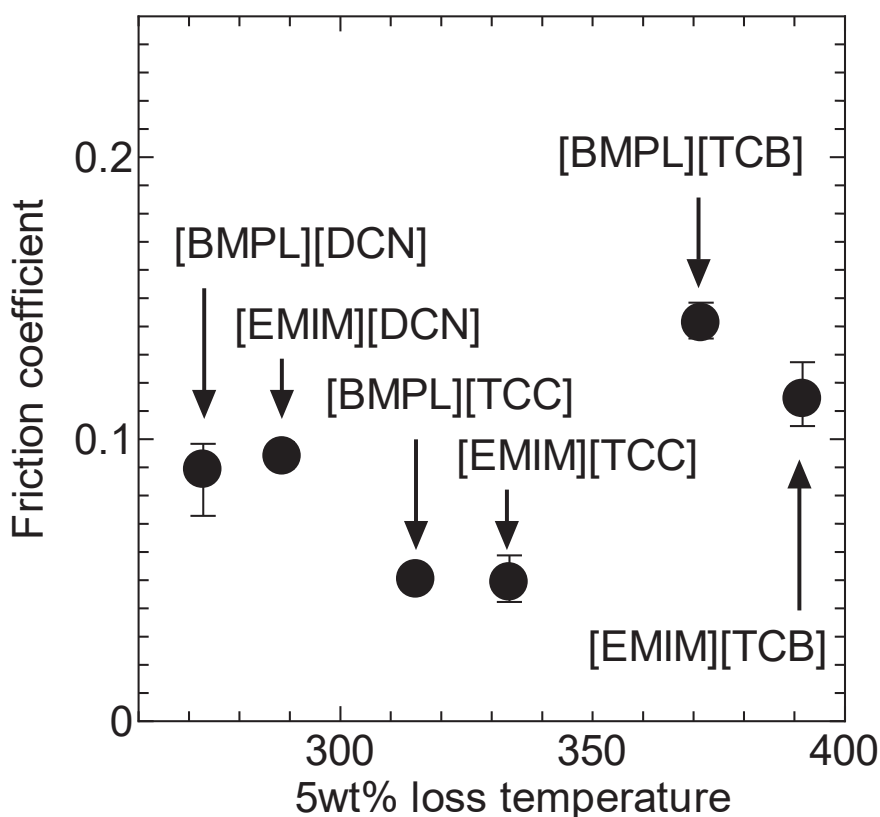


図 4-14 SUJ2-TiO₂ しゅう動におけるシアノ系イオン液体の分解温度と摩擦係数の関係

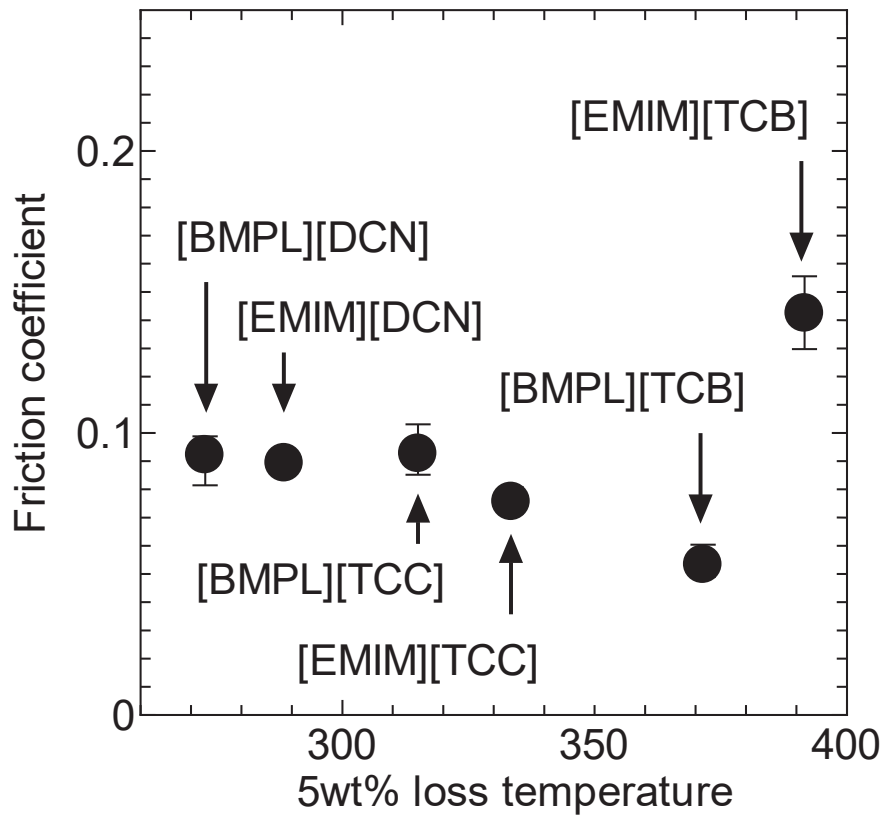


図 4-15 SUJ2-Al₂O₃ しゅう動におけるシアノ系イオン液体の分解温度と摩擦係数の関係

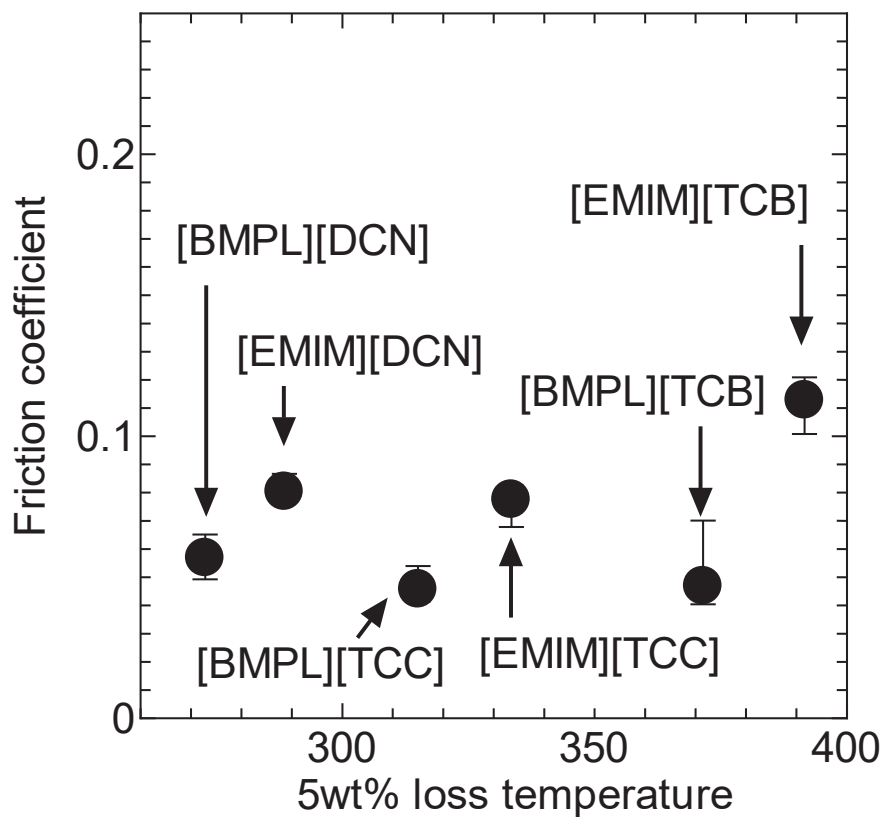


図 4-16 SUJ2-ta-C DLC しゅう動におけるシアノ系イオン液体の分解温度と摩擦係数の関係

4. 4 節 考察

しゅう動試験の結果より、全ての摩擦材料とシアノ系イオン液体の組み合わせにおいて、比摩耗量は高い値を示した。これはディスク材料が硬質材料なため、ボール試験片への攻撃性が高くなったことが一因と考えられる。一方で、摩擦係数においては、SUJ2-TiO₂ しゅう動においては[BMPL][TCB]と[EMIM][TCB]、SUJ2-Al₂O₃ しゅう動形態と SUJ2-ta-C DLC しゅう動形態においては[EMIM][TCB]が、0.1 を超える値を示した。それ以外の摩擦材料とシアノ系イオン液体の組み合わせにおいては、0.1 を下回る低摩擦を示した。ToF-SIMS によるディスク表面の分析結果から、低摩擦面にはアニオンが吸着しており、カチオンが摩擦面に存在しないことから、摩擦に伴いカチオンが分解し、残ったアニオンが摩擦面に吸着すると考えられる。一方で、高摩擦面においては、イオン液体由来の物質が吸着していないことが確認された。このことから、第3章と同様に、アニオンが吸着膜を形成することで、摩擦低減効果を発揮すると考えられる。

シアノ系イオン液体のアウトガスの発生が Q-mass 分析により確認され、アウトガスの種類はカチオン由来の物質であり、アニオン由来の物質は検出されなかった。低摩擦を示したシアノ系イオン液体は、摩擦面との反応性が高く、しゅう動開始直後に多くのアウトガスが発生することが確認された。一方で、高摩擦を示した[EMIM][TCB]の場合は、摩擦面との反応性が低く、アウトガス量が少ないことが確認された。

以上の結果から、アニオンが摩擦面に吸着し、摩擦低減効果を発揮するには、カチオンの分解が必要であると考えられ、これは第3章と同様のプロセスであり、シアノ系イオン液体の安定性は TGA により評価できた。シアノ系イオン液体の摩擦新生面での安定性においては、SUJ2-TiO₂ しゅう動は、熱分解温度が 334 °C から 371 °C、SUJ2-Al₂O₃ しゅう動と SUJ2-ta-C DLC しゅう動は、熱分解温度が 372 °C から 391 °C 周辺において、反応性が変化する境界が存在すると考えられる。シアノ系イオン液体の反応性が変化する原因として、摩擦新生面の触媒活性が異なることが大きく影響していると考えられ、TiO₂ の触媒活性が Al₂O₃ や ta-C DLC と比較して低いため、熱安定性が 2 番目に高い[BMPL][TCB]が摩擦分解せずに、高摩擦を示したと考えられる。

4. 5 節 結言

本章では、シアノ系イオン液体の潤滑特性向上を目的として、シアノ系イオン液体の吸着特性の変化について、摩擦材料を選択することにより調査した。イオン液体の分子構造と摩擦材料の組み合わせが、潤滑特性に与える影響をしゅう試験により評価し、しゅう動面でのシアノ系イオン液体反応状態を Q-mass、形成された吸着膜を ToF-SIMS、イオン液体の安定性を TGA により調査し、シアノ系イオン液体の潤滑メカニズムを考察した。

ToF-SIMS の結果より、低摩擦を示した摩擦面にはアニオンが吸着しており、吸着したアニオンが摩擦低減効果を発現すると考えられる。Q-mass の結果より、シアノ系イオン液体の摩擦新生面での反応性が高いとカチオンが分解し、アニオンの摩擦面への吸着を促進すると考えられる。

摩擦材料およびシアノ系イオン液体の組み合わせを選択することにより、潤滑特性が変化した。SUJ2-TiO₂ しゅう動の場合、[EMIM][TCC]と[BMPL][TCC]、SUJ2-Al₂O₃ および SUJ2-ta-C DLC しゅう動の場合、[BMPL][TCB]は 0.05 以下の低摩擦を示しており、SUJ2 同士のしゅう動よりも潤滑特性が向上した。なお、この摩擦係数の値は SUJ2 同士のしゅう動形態におけるハロゲン系イオン液体の潤滑性を上回るものである。

第5章 結論

第1章では、イオン液体の特徴およびトライボロジー分野におけるイオン液体に関する既往の研究をまとめ、ハロゲンフリーイオン液体の必要性を明確にした。

第2章では、硫黄やリンを分子構造に含むハロゲンフリーイオン液体に着目し、イオン液体の分子構造と潤滑特性の関係について調査した。また、Q-mass, XPS, TGA などの各種分析装置を用いることにより、硫黄・リン系イオン液体の潤滑メカニズムを考察した。しゅう動試験の結果より、硫黄系イオン液体は低摩擦を示し、リン系イオン液体は低比摩耗量を示した。Q-mass と XPS の分析結果より、硫黄・リン系イオン液体はカチオンとアニオンともに摩擦面において反応し、アニオン由来の反応膜を摩擦面に形成することが明らかになった。アルキル鎖が短いイオン液体は、摩擦面との反応性が高く、優れた潤滑特性を示すが、化学摩耗の発現が確認された。化学摩耗の抑制には、アルキル鎖の長さを適切に選択し、反応を制御することが有効である。

図 5-1 に今回得られたデータから考察される潤滑モデルを示す。

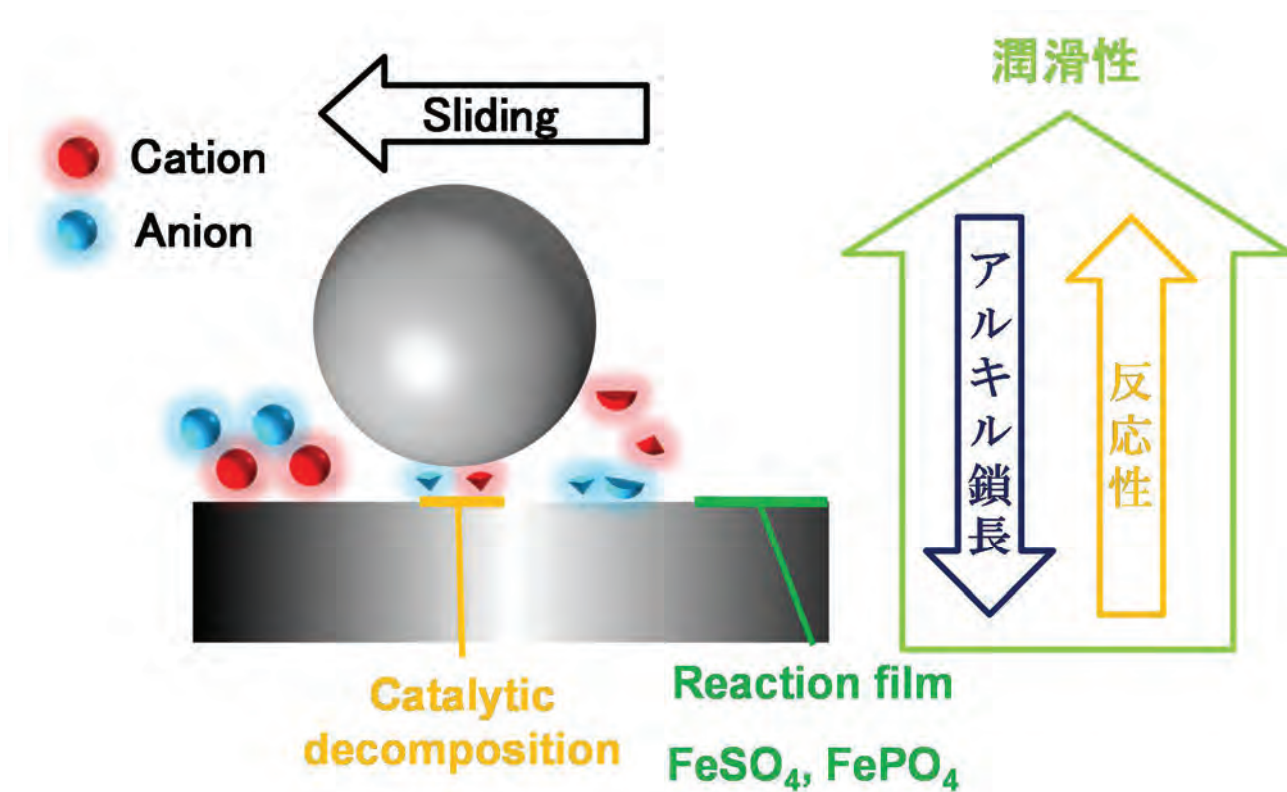


図 5-1 硫黄・リン系イオン液体の潤滑モデル

第3章では、シアノ系イオン液体に着目し、イオン液体の分子構造と潤滑特性の関係について調査を行った。また、Q-mass, ToF-SIMS, TGA などの各種分析装置を用いることにより、シアノ系イオン液体の潤滑メカニズムを考察した。しゅう動試験の結果より、シアノ系イオン液体のイオンペアを選択することにより潤滑特性が変化した。Q-mass と ToF-SIMS の分析結果より、シアノ系イオン液体のカチオンが、摩擦新生面において分解し、アニオンが吸着膜を形成することで低摩擦を発現すると考えられる。TGA の分析結果より、熱安定性が低いシアノ系イオン液体は、摩擦面との反応性が高く、アニオン由来の吸着膜を形成しやすく、優れた潤滑性を示すと考えられる。

図 5-2 に今回得られたデータから考察される潤滑モデルを示す。

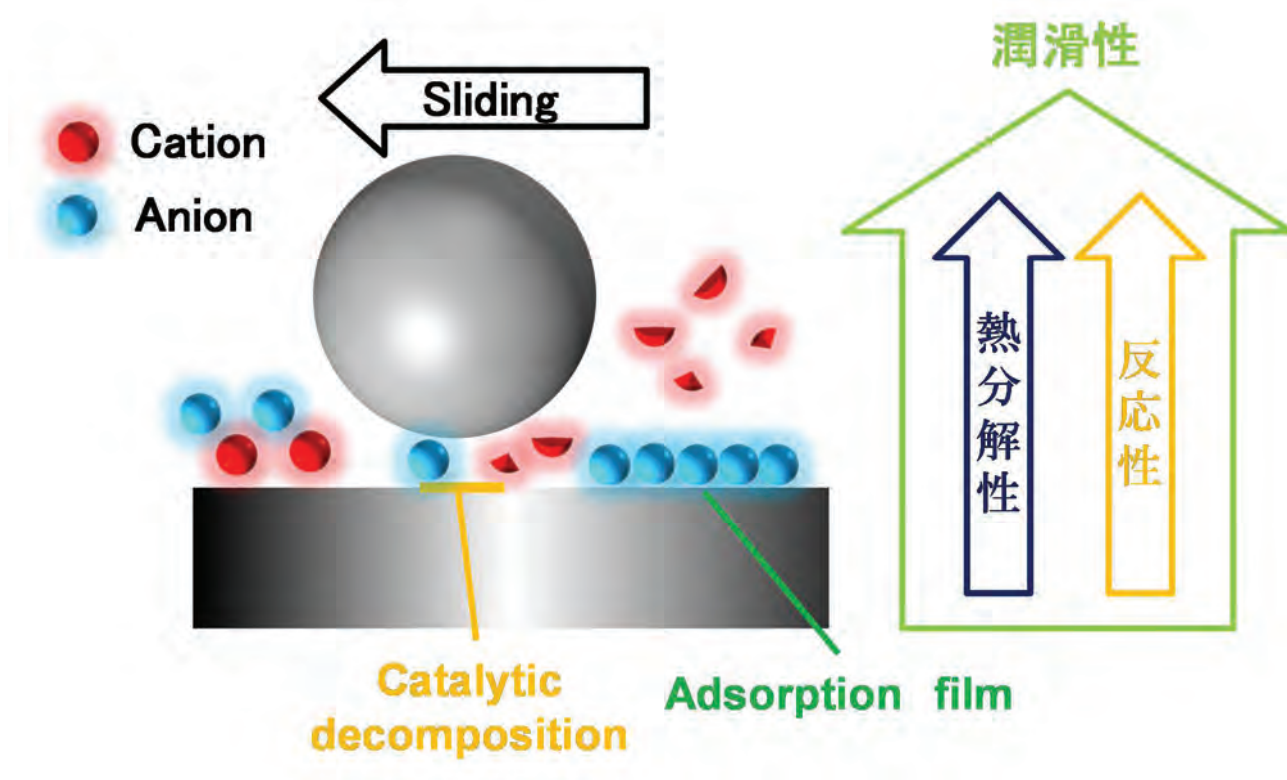


図 5-2 シアノ系イオン液体の潤滑モデル

第4章では、シアノ系イオン液体の潤滑特性向上を目的として、摩擦材料との組み合わせに着目した。イオン液体の分子構造と摩擦材料の組み合わせが、潤滑特性に与える影響をしゅう試験により評価した。また、第3章と同様に Q-mass, ToF-SIMS, TGA などの各種分析装置を用いることにより、シアノ系イオン液体の潤滑メカニズムを考察した。Q-mass と ToF-SIMS の結果より、優れた潤滑特性を示す組み合わせは、摩擦新生面での反応性が高く、カチオンが分解し、アニオンの摩擦面への吸着を促進していると考えられる。摩擦材料とシアノ系イオン液体の組み合わせを選択することにより、潤滑特性が変化し、SUJ2 同士のしゅう動におけるハロゲン系イオン液体の潤滑性を上回るものを見出した。

第5章では、第1章から第4章までの各章についての概要を記述し、本論文の総括とした。

本研究では、ハロゲンフリーイオン液体の潤滑特性を調査し、ハロゲンフリーイオン液体の化学構造と潤滑特性の相関を調べた。硫黄・リン系イオン液体は反応膜形成型であり、粘度が高いことから、低速度域や高荷重でのしゅう動部への応用に適している。また、面圧の高いシビアな条件では、強固な潤滑膜を形成することから硫黄・リン系イオン液体を使用するのが適切である。シアノ系イオン液体は吸着膜形成型であり、粘度が低く、粘度指数が高いことから、温度変化が大きいしゅう動部への応用に適している。

今後は、摩擦面の反応物や吸着分子が潤滑特性を支配するメカニズムを詳細に解析する必要があり、SEM-EDS や XPS, 原子間力顕微鏡などの表面分析技術を高度に駆使した情報の収集が不可欠である。

参考文献

- [1] 全国地球温暖化防止活動推進センター, “IPCC 第 5 次評価報告書 特設ページ”, 2013 年, <http://www.jccca.org/ipcc/ar5/wg1.html>
- [2] 気象庁, “気候変動監視レポート 2014”, 2014 年, http://www.data.jma.go.jp/cpdinfo/monitor/2014/pdf/ccmr2014_all.pdf
- [3] 全国地球温暖化防止活動推進センター, “第 21 回締約国会議 (COP21)”, 2015 年, http://www.jccca.org/trend_world/conference_report/cop21/
- [4] 角田和雄, “トライボロジーの機嫌と未来”, *機械の研究*, 56. 11 (2004) 1109.
- [5] 木村好次, “トライボロジーのプロフェビリティ”
- [6] P. Walden, “Molecular weights and electrical conductivity of several fused salts”, *Bulletin of the Russian Academy of Sciences*, (1914) 405.
- [7] J. S. Wilkes, and M. J. Zaworokto, “Air and water stable 1-ethyl-3-methylimidazolium based ionic liquids” *Journal of the Chemical Society*, 13 (1992) 965.
- [8] Y. Chauvim, L. Mussmann, and H. Olivier, “A Novel Class of Versatile Solvents for Two-Phase Catalysis: Hydrogenation, Isomerization, and Hydroformylation of Alkenes Catalyzed by Rhodium Complexes in Liquid 1, 3-Dialkylimidazolium Salts”, *Angewandte Chemie International Edition in English*, 34, 23-24 (1996) 2698.
- [9] 大野弘幸, “イオン液体の開発と展望”, シーエムシー出版, (2008)
- [10] 西川恵子, 大内幸雄, 伊藤敏幸, 大野弘幸, 渡邊正義, “イオン液体の科学 新世代液体への挑戦”, 丸善出版, (2012)
- [11] H. Matsumoto, M. Yanagida, K. Tanimoto, M. Nomura, Y. Kitagawa, and Y. Miyazaki, “Highly Conductive Room Temperature Molten Salts Based on Small Trimethylalkylammonium Cations and Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide”, *Chemistry Letters*, 8, 29 (2000) 922.
- [12] T. Itoh, A. Iwai, S. Tamura, S. Hayase, and M. Kawatsura, 233rd ACS National Meeting, Chicago, (2007) 25.
- [13] 上村秀人, 南一郎, 森誠之, “新規潤滑剤としてのイオン液体”, *トライボロジスト*, 50 (2005) 208.
- [14] R. P. Swatloski, J. D. Holbrey, and R. D. Rogers, “Ionic liquids are not always green: hydrolysis of 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate”, *Green Chemistry*, 5 (2003) 361.
- [15] 南一郎, 森誠之, “イオン液体の魅力と実用化への課題”, *フルードパワーシステム*, 38 (2007) 32.
- [16] 上村秀人, “潤滑油としてのイオン液体—そのトライボロジー特性と潤滑油としての可能性—”, 第 37 回石油・石油化学討論会 (札幌), (2007) 2C08.
- [17] 高分子学会, “最先端材料システム One Point 2 イオン液体”, 共立出版, (2012)
- [18] 佐々木信也, 志摩政幸, 野口昭治, 平山朋子, 地引達弘, 足立幸志, 三宅晃司, “はじめてのトライボロジー”, 講談社, (2013)
- [19] 近藤ゆりこ, 小山貴大, 佐々木信也, “新規潤滑剤としてのイオン液体”, *Journal of the Vacuum Society of Japan*, 56 (2013) 77.

- [20] A. Suzuki, Y. Shinka, and M. Masuko, "Tribological characteristics of imidazolium-based room temperature ionic liquids under high vacuum", *Tribology Letters*, 27 (2007) 307.
- [21] C. Maton, N. D. Vos, and C. V. Stevens, "Ionic liquid thermal stabilities: decomposition mechanisms and analysis tools", *Chemical Society Review*, 42 (2013) 5963.
- [22] H. Kondo, J. Seto, K. Ozawa, and S. Haga, "Novel lubricants for magnetic thin film media", *Journal of the Magnetics Society of Japan*, 13 (1989) 213.
- [23] C. Ye, W. Liu, Y. Chen, and L. Yu, "Room-Temperature ionic liquids: A novel versatile lubricants", *Chemical Communications*, 21 (2001) 2244.
- [24] Y. X. Chen, C. F. Ye, W. H. Zang, and W. M. Liu, "Tribological performance of an ionic liquid as a lubricant for steel/aluminium contacts", *Journal of Synthetic Lubrication*, 20 (2003) 217.
- [25] Q. Lu, H. Wang, C. Ye, W. Liu, and Q. Xue, "Room temperature ionic liquid 1-ethyl-3-hexylimidazoliumbis(trifluoromethylsulfonyl)-imide as lubricant for steel/steel contact", *Tribology International*, 37 (2004) 547.
- [26] B. S. Philips, and J. S. Zabinski, "Ionic liquid lubrication effects on ceramics in a water environment", *Tribology Letters*, 17 (2004) 533.
- [27] A. E. Jimenez, M. D. Bermudez, F. J. Carrion, and G. Martinez-Nicholas, "Room temperature ionic liquids as lubricant additives in steel-aluminium contacts: influence of sliding velocity, normal load and temperature", *Wear*, 261 (2006) 347.
- [28] I. Minami, H. Kamimura, and S. Mori, "Thermo-oxidative stability of ionic liquids as lubricating fluids", *Journal of Synthetic Lubrication*, 24 (2007) 135.
- [29] H. Kamimura, T. Kubo, I. Minami, and S. Mori, "Effect and mechanism of additives for ionic liquids as new lubricants", *Tribology International*, 40 (2007) 620.
- [30] Z. Zeng, Y. Chen, D. Wang, and J. Zhang, "Tribological behavior of amorphous Cr coatings electrodeposited from Cr (III) baths under ionic liquid lubrication", *Electrochemical Solid-State Letter*, 10 (2007) D85.
- [31] I. Minami, "Ionic Liquids in Tribology", *Molecules*, 14 (2009) 2286.
- [32] W. Liu, C. Ye, Q. Gonh, H. Wang, and P. Wang, "Tribological performance of room-temperature ionic liquids as lubricant", *Tribology Letters*, 13 (2002) 81.
- [33] 森誠之, "潤滑剤としてのイオン液体の可能性", *表面技術*, 60 (2009) 502.
- [34] Y. Kondo, S. Yagi, T. Koyama, R. Tsuboi, and S. Sasaki, "Lubricity and corrosiveness of ionic liquids for steel-on-steel sliding contacts", *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part J: Journal of Engineering Tribology*, 226 (2012) 991.
- [35] A. E. Somers, S. M. Biddulph, P. C. Howlett, J. Sun, D. R. MacFarlane, and M. Forsyth, "A comparison of phosphorus and fluorine containing IL lubricants for steel on aluminium", *Physical Chemistry Chemical Physics*, 14 (2012) 8224.
- [36] A. J. Gellman, and N. D. Spencer, "Surface chemistry in tribology, *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers*", Part J: *J Engineers Tribology*, 216 (2002) 443.

- [37] H. Okubo, S. Watanabe, C. Tadokoro, and S. Sasaki, “Effects of structure of zinc dialkyldithiophosphates on tribological properties of tetrahedral amorphous carbon film under boundary lubrication”, *Tribology International*, 98 (2016) 26.
- [38] H. Okubo, S. Watanabe, C. Tadokoro, Y. Hirata, and S. Sasaki, “Effects of Molecular Structure of Zinc Dialkyldithiophosphates on Tribological Properties of a Hydrogenated Amorphous Carbon Film under Boundary Lubrication”, *Tribology Online*, 12, 5 (2017) 221.
- [39] M. Mahrova, F. Pagano, V. Pejakovic, A. Valea, M. Kalin, A. Igartua, and E. Tojo, “Pyridinium based dicationic ionic liquids as base lubricants or lubricant additives”, *Tribology International*, 82 (2015) 245.
- [40] 田中幸三, 田沼繁夫, 堂前和彦, 名越正泰, 二澤宏司, “X線光電子分光法”, 日本表面科学会, (1998).
- [41] S. Sasaki, “The effect of the surrounding atmosphere on the friction and wear of alumina, zirconia, silicon carbide and silicon nitride”, *Wear*, 134 (1989) 185.
- [42] T. E. Fischer, and H. Tomizawa, “Interaction of tribochemistry and microfracture in the friction and wear of silicon nitride”, *Wear*, 105 (1985) 29.
- [43] B. S. Phillips and J. S. Zabinski, “Ionic liquid lubrication effects on ceramics in a water environment”, *Tribol. Lett.*, 17 (2004) 533.
- [44] 石田英之, 吉川正信, 中川善嗣, 宮田洋明, 加連明也, 萬尚樹, “分析化学 実技シリーズ 応用分析編1 表面分析”, 共立出版株式会社, (2011)
- [45] S. Mori, “Adsorption of benzene on the fresh steel surface formed by cutting under high vacuum”, *Applied Surface Science*, 27, 4 (1987) 401.
- [46] N. Shimotomai, H. Nanao, and S. Mori, “Tribochemical Reaction of Benzene on Nascent Steel Surface and Effect of Temperature”, *Tribology Online*, 7, 2 (2012) 54.
- [47] J. N. A. C. Lopes, and A. A. H. Pádua, “Nanostructural Organization in Ionic Liquids”, *Journal of Physical Chemistry B*, 110, 7 (2006) 3330.
- [48] Y. Wang, and G. A. Voth, “Unique Spatial Heterogeneity in Ionic Liquids”, *Journal of The American Chemical Society*, 127, 35 (2005) 12192.
- [49] H. Tokuda, K. Hayamizu, K. Ishii, M. A. B. H. Susan, M. Watanabe, “Physical properties and structures of room temperature ionic liquids. 2. Variation of alkyl chain length in imidazolium cation”, *Journal of Physical Chemistry B*, 109, 13 (2005) 6103.
- [50] M. Watanabe, and H. Tokuda, “Ionicity in Ionic Liquids: Origin of Characteristic Properties of Ionic Liquids”, *Ionic Liquids Completely UNCOILED*, 217.
- [51] K. Ueno, H. Tokuda, and M. Watanabe, “Ionicity in ionic liquids: correlation with ionic structure and physicochemical properties”, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 12 (2010) 1649.
- [52] D. H. Zaitsau, G. J. Kabo, A. A. Strechan, Y. U. Paulechka, A. Tschersich, S. P. Verevkin, and A. Heintz, “Experimental Vapor Pressures of 1-Alkyl-3-methylimidazolium Bis(trifluoromethylsulfonyl)imides and a Correlation Scheme for Estimation of

- Vaporization Enthalpies of Ionic Liquids”, *Journal of Physical Chemistry A*, 110, 22 (2006) 7303.
- [53] J. P. Armstrong, C. Hurst, R. G. Jones, P. Licence, K. R. J. Lovelock, C. J. Satterkey, and I. J. Villar-Garcia, “Vapourisation of ionic liquids”, 9 (2007) 982.
- [54] L. M. N. B. F. Santos, J. N. C. Lopes, J. A. P. Coutinho, J. M. S. S. Esperanca, L. R. Gomes, I. M. Marrucho, and L. P. N. Rebelo, “Ionic Liquids: First Direct Determination of their Cohesive Energy”, 129, 2 (2007) 284.
- [55] H. Luo, G. A. Baker, and S. Dai, “Isothermogravimetric Determination of the Enthalpies of Vaporization of 1-Alkyl-3-methylimidazolium Ionic Liquids”, *Journal of Physical Chemistry B*, 112, 33 (2008) 10077.
- [56] T. Köddermann, D. Paschek, and R. Ludwig, “Molecular Dynamic Simulations of Ionic Liquids: A Reliable Description of Structure, Thermodynamics and Dynamics”, *ChemPhysChem*, 8, 17 (2007) 2464.
- [57] O. Borodin, “Polarizable Force Field Development and Molecular Dynamics Simulations of Ionic Liquids”, *Journal of Physical Chemistry B*, 113, 33 (2009) 11463.
- [58] S. Kawada, Y. Ichise, S. Watanabe, C. Tadokoro, and S. Sasaki, “Tribochemical Reaction Of Ionic Liquids As Lubricants On Steel Sliding Surfaces”, *Surfactants in Tribology*, 5 (2017) 3.
- [59] L. Pisarova, S. Steudte, N. Dörr, E. Pittenauer, G. Allmaier, P. Stepnowski, and S. Stolte, “Ionic liquid long-term stability assessment and its contribution to toxicity and biodegradation study of untreated and altered ionic liquids”, *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part J: Journal of Engineering Tribology*, 226 (2012) 903.
- [60] R. Lu, S. Mori, K. Kobayashi, H. Nanao, “Study of Tribochemical decomposition of ionic liquids on a nascent steel surface”, *Applied Surface Science*, 255 (2009) 8965.
- [61] I. A. Shkrob, T. W. Marin, S. D. Chemerisov, and J. F. Wishart, “Radiation induced redox reactions and fragmentation of constituent ions in ionic liquids. 1. Anions”, *Journal of Physical Chemistry B*, 115 (2011) 3872.
- [62] E. M. Siedlecka, M. Czerwicka, S. Stolte, and Stepnowski, “Stability of Ionic Liquids in Application Conditions”, *Current Organic Chemistry*, 12 (2011) 1974.
- [63] H. Ohtani, S. Ishimura, and M. Kumai, “Thermal decomposition behaviors of imidazolium-type ionic liquids studied by pyrolysis-gas chromatography”, *Analytical Sciences*, 24, 10 (2008) 1335.
- [64] V. Totolin, N. Ranetcais, V. Hamciue, N. Shore, N. Dörr, C. Ibanescu, B. C. Simionescu, and V. Harabagiu, “Influence of ionic structure and tribological properties of poly (dimethylsiloxane-alkylene oxide) graft copolymers”, *Tribology International*, 67 (2013) 1.
- [65] W. Zhao, J. Pu, Q. Yu, Z. Zeng, X. Wum Q. Wue, “A novel strategy to enhance micro/nano-tribological properties of DLC film by combining micro-pattern and thin ionic liquids film”, *Colloids Surfaces A*, 428 (2013) 70.
- [66] A. J. Nelson, S. Glenis, and A. J. Frank, “XPS and UPS investigation of PF6 doped and undoped poly 3methyl thiophene”, *Journal of Chemical Physics*, 87 (1987) 5002.

- [67] Z. Wang, Y. Xia, Z. Liu, and Z. Wen, "Conductive lubricating grease synthesized using the ionic liquid", *Tribology Letters*, 46 (2012) 33.
- [68] H. Wang, Q. Lu, C. Ye, W. Liu, and Z. Cui, "Friction and wear behaviors of ionic liquid of alkylimidazolium hexafluorophosphates as lubricants for steel/steel contact", *Wear*, 256 (2004) 44.
- [69] J. Sanes, F. J. Carrión, M. D. Bermúdez, and G. Martínez-Nicolás, "Ionic liquids as lubricants of polystyrene and polyamide 6-steel contacts, Preparation and properties of new polymer-ionic liquid dispersions", *Tribology Letters*, 21 (2006) 121.
- [70] J. L. Viesca, A. García, A. Hernández-Battez, R. González, R. Monge, A. Fernández-González, and M. Hadfield, "FAP⁻ anion ionic liquids used in the lubrication of a steel-steel contact", *Tribology Letters*, 52 (2013) 431.
- [71] A. E. Jiménez, and M. D. Bermúdez, "Ionic liquids as lubricants for steel-aluminum contacts at low and elevated temperatures", *Tribology Letters*, 26 (2006) 53.
- [72] I. Minami, T. Inada, R. Sasaki, and H. Nanao, "Tribo-chemistry of phosphonium-derived ionic liquids", *Tribology Letters*, 40 (2010) 225.
- [73] H. Xiao, D. Guo, S. Liu, G. Pan, and Z. Lu, "Film thickness of ionic liquids under high contact pressures as a function of alkyl chain length", *Tribology Letters*, 41 (2011) 471.
- [74] A. E. Jiménez, and M. D. Bermúdez, "Ionic liquids as lubricants of titanium-steel contact. Part 3. Ti6Al4V lubricated with imidazolium ionic liquids with different alkyl chain lengths", *Tribology Letters*, 41 (2010) 237.
- [75] H. Spikes, "The history and mechanisms of ZDDP", *Tribology Letters*, 17 (2004) 469.
- [76] S. Mori, M. Suginoya, Y. Tamai, "Chemisorption of organic compounds on a clean aluminum surface prepared by cutting under high vacuum", *ASLE Transactions*, 25 (1982) 261.
- [77] X. Wu, P. Cong, and S. Mori, "Adsorption and reactions of HFC-134a gas on the nascent surface of alumina", *Applied Surface Science*, 201 (2002) 115.
- [78] 広中清一郎, "摩擦と摩耗のはなし", *日本ゴム協会誌*, 72, 4 (1999) 186.
- [79] S. Baldelli, "Influence of Water on the Orientation of Cations at the Surface of a Room-Temperature Ionic Liquid: A Sum Frequency Generation Vibrational Spectroscopic Study", *Journal of Physical Chemistry B*, 107 (2003) 6148.
- [80] S. Rivera-Rubero, and S. Baldelli, "Influence of Water on the Surface of Hydrophilic and Hydrophobic Room-Temperature Ionic Liquids", 126 (2004) 11788.
- [81] W. Jiang, Y. Wang, T. Yan, and G. A. Voth, "A Multiscale Coarse-Graining Study of the Liquid/Vacuum Interface of Room-Temperature Ionic Liquids with Alkyl Substituents of Different Lengths", 112 (2008) 1132.
- [82] S. Watanabe, M. Nakano, K. Miyake, R. Tsuboi, and S. Sasaki, "Effect of Molecular Orientation Angle of Imidazolium Ring on Frictional Properties of Imidazolium-Based Ionic Liquid", 30 (2014) 8078.

- [83] I. Minami, T. Inada, and Y. Okada, "Tribological properties of halogen-free ionic liquids", *proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part J: Journal of Engineering Tribology*, 226 (2012) 891.
- [84] M. Cedric, D. V. Nils, V. S. Christian, "Ionic liquid thermal stabilities: decomposition mechanisms and analysis tools", *Chemical Society Reviews*, 42 (2013) 5963.
- [85] J. W. Tim, M. J. Katarina, J. F. Kevin, R. M. Douglas, and L. S. Janet, "Thermal degradation of cyano containing ionic liquids", *Green chemistry*, 8 (2006) 691.
- [86] C. K. Maaik, B. Wim, J. P. Cor, and W. Geert-jan, "Quantum chemical aided prediction of the thermal decomposition mechanisms and temperatures of ionic liquids", *Thermochimica Acta*, 465 (2007) 40.
- [87] Y. Kondo, T. Koyama, R. Tsuboi, M. Nakano, K. Miyake, and S. Sasaki, "Tribological Performance of Halogen-Free Ionic Liquids as Lubricants of Hard Coatings and Ceramics", *Tribology Letters*, 51 (2013) 243.
- [88] S. Kawada, S. Watanabe, R. Tsuboi, S. Sasaki, and B. Prakash, "Lubrication Mechanism of Halogen-free Ionic Liquids", *Tribology Online*, 12 (2017) 155.
- [89] H. Okubo, S. Kawada, S. Watanabe, and S. Sasaki, "Tribological Performance of Halogen-Free Ionic Liquids in steel-steel and DLC-DLC contacts", *Tribology Transactions*, (2017) 1.

謝辞

本博士論文は東京理科大学大学院工学研究科機械工学専攻後期博士課程の佐々木研究室において行った研究をまとめたものである。この博士論文を作成するにあたり、多くの方々のご支援ご協力を賜りました。謹んで御礼申し上げます。

本研究は、東京理科大学 佐々木信也教授のご指導を賜ることで博士論文としてまとめることができました。佐々木信也教授には深く感謝致します。そして、中曽根祐司教授、荒井正行教授、酒井秀樹教授、牛島邦晴准教授、宮武正明准教授には、有益な御討論と御教示を賜りましたことを、厚く御礼を申し上げます。

本研究を行うにあたりご鞭撻頂いた、大同大学 坪井涼准教授、埼玉大学 田所千治助教、東京理科大学 平田祐樹助教に心より御礼申し上げます。

本論文や投稿論文の執筆にあたって、ご指導いただきました、スウェーデン王立工科大学 博士研究員 渡部誠也博士、当研究室博士後期課程 2 年生の大久保光様に深謝いたします。

そして東京理科大学 佐々木研究室の皆様には感謝致します。

研究活動費においては、日本学術振興会特別研究員（DC1）からのご支援を頂戴いたしました。また、本学より博士後期課程奨学金・施設設備費免除に採用して頂き、授業料および施設設備費の免除を受けました。心より大変感謝いたします。

研究業績

○原著論文（筆頭 5 報，共同著者 1 報）

- 1) Tribology Letters, “Tribochemical Reaction of Ionic Liquids under Vacuum Condition”, S. Kawada, S. Watanabe, Y. Kondo, R. Tsuboi, and S. Sasaki 54, 3, pp. 309-315 (2014), 国際誌, 査読有り
- 2) Tribology Online, “Lubrication Mechanism of Halogen-Free Ionic Liquids”, S. Kawada, S. Watanabe, R. Tsuboi, S. Sasaki, and B. Prakash 12, 4, pp. 155-161 (2017), 国際誌, 査読有り
- 3) Tribology Transactions, “Tribological Performance of Halogen-Free Ionic Liquids in Steel–Steel and DLC–DLC Contacts”, H. Okubo, S. Kawada, S. Watanabe, and S. Sasaki, pp. 1-9 (2017), 国際誌, 査読有り
- 4) Journal of Mechanical Science and Technology, “Lubricating property of cyano-based ionic liquids against hard materials”, S. Kawada, K. Sato, S. Watanabe, and S. Sasaki 31, 12, pp. 5745-5750 (2017) 国際誌, 査読有り
- 5) Tribology International, “Lubricating mechanism of cyano-based ionic liquids on nascent steel surface”, S. Kawada, S. Watanabe, C. Tadokoro, R. Tsuboi, and S. Sasaki, 119, pp. 474-480 (2018), 国際誌, 査読有り
- 6) Tribology Letters, “Effects of Alkyl Chain Length of Sulfate and Phosphate Anion-Based Ionic Liquids on Tribochemical Reactions”, S. Kawada, S. Watanabe, C. Tadokoro, and S. Sasaki, 66, 8 (2018), 国際誌, 査読有り

○解説（2 報）

- 1) Surfactants in Tribology, Volume 5, “Tribochemical Reaction of Ionic Liquids as Lubricants on Steel Sliding Surfaces”, S. Kawada, Y. Ichise, S. Watanabe, C. Tadokoro, and S. Sasaki, 5, pp. 1-18 (2017), 国際誌, 査読有り
- 2) トライボロジスト、“潤滑剤としてのイオン液体の展望”、川田将平、2018、5、掲載待ち

○国際学会発表（発表者のみ抜粋，口頭 12 件，ポスター 2 件）

- 1) 40th Leeds-Lyon symposium on Tribology (40th Leeds-Lyon), “Study on Ionic Liquids in the Electric Field”, S. Kawada, S. Watanabe, Y. Kondo, R. Tsuboi, and S. Sasaki, 2013. 9. 5, Lyon, oral
- 2) The 5th World Tribology Congress (WTC2013), “Study on Tribochemical Reaction of Ionic Liquids under Vacuum Condition”, S. Kawada, S. Watanabe, Y. Kondo, R. Tsuboi, and S. Sasaki, 2013. 9. 11, Torino, oral
- 3) 20th International Symposium on Surfactants in Solution (SIS2014), “Tribochemical Decomposition of Halogen-free Ionic Liquids on Nascent Steel Surface”, S. Kawada, Y. Ichise, S. Watanabe, Y. Kondo, R. Tsuboi, and S. Sasaki, 2014. 6. 26, Coimbra, oral
- 4) The 7th International Symposium on Surface Science (ISSS-7), “Lubricating Mechanism of Halogen-free Ionic Liquids”, S. Kawada, Y. Ichise, S. Watanabe, C. Tadokoro, and S. Sasaki, 2014 11. 3, Matsue, oral
- 5) 5th European Conference on Tribology (Ecotrib 2015), “Lubricity of Halogen-free Ionic Liquids”, S. Kawada, S. Watanabe, C. Tadokoro, and S. Sasaki, 2015. 6. 5, Lugano, oral
- 6) International Tribology Conference 2015 (ITC 2015), “Tribochemical Reaction of Halogen-free Ionic Liquids including Sulfur or Phosphorus”, S. Kawada, C. Tadokoro, and S. Sasaki, 2015. 9. 15, Tokyo, poster
- 7) International Tribology Conference 2015 (ITC 2015), “Tribological Properties of Halogen-free Ionic Liquids”, S. Kawada, Y. Ichise, S. Watanabe, C. Tadokoro, S. Sasaki, and Y. Kondo, 2015. 9. 17, Tokyo, oral
- 8) 7th Australian Symposium on Ionic Liquids (ASIL7), “Relationship between tribo-decomposition and friction property of cyano-based ionic liquids”, S. Kawada, S. Watanabe, and S. Sasaki. 2016. 5. 24, Newcastle, oral
- 9) Asia-Pacific Conference on Fracture and Strength 2016 (APCFS2016), “Effect of sliding materials on lubricity of halogen-free ionic liquids”, S. Kawada, S. Watanabe, and S. Sasaki, 2016. 9. 20, Toyama, oral
- 10) The 7th International Conference on Manufacturing, Machine Design and Tribology (ICMDT2017), “Lubricating property of cyano-based ionic liquids against hard materials”, S. Kawada, S. Watanabe, Y. Hirata, and S. Sasaki, 2017. 4. 22, Jeju island, oral

- 11) 6th European Conference on Tribology (Ecotrib 2017), “Lubricating property of cyanobased ionic liquids against tetrahedral amorphous carbon film”, S. Kawada, S. Watanabe, Y. Hirata, and S. Sasaki, 2017. 6. 9, Ljubljana, oral
- 12) The 6th World Tribology Congress (WTC2017), “Tribological Property of Cyano-based Ionic Liquids under Various Environment”, S. Kawada, S. Watanabe, and S. Sasaki, 2017. 9. 21, Beijing, oral
- 13) The 8th International Symposium on Surface Science (ISSS-8), “Tribo-chemistry of Cyano-based Ionic Liquids on Sliding Surface”, S. Kawada, K. Sato, H. Okubo, S. Watanabe and S. Sasaki, 2017 10. 23, Tsukuba, poster,
- 14) 11th International Symposium on Atomic Level Characterizations for New Materials and Devices’17 (ALC’17), “Effect of water on interfacial structure of room-temperature ionic liquids”, S. Kawada, E. Kodama, K. Sato, H. Okubo, and S. Sasaki, 2017. 12. 7, Kauai, oral,

○国内学会発表（発表者のみ抜粋，口頭 14 件，ポスター2 件）

- 1) 日本機械学会 関東学生会 第 52 回学生委員卒業研究発表講演会、“真空中におけるイオン液体のトライボケミカル反応に関する研究”、川田将平、坪井涼、佐々木信也、2013. 3. 15、東京、口頭発表
- 2) トライボロジー会議 2013 春 東京、“真空中におけるイオン液体内の不純物によるトライボケミカル反応への影響”、川田将平、渡部誠也、近藤ゆりこ、坪井涼、佐々木信也、2013. 5. 20、東京、口頭発表
- 3) トライボロジー会議 2013 秋 福岡、“電場によるイオン液体の潤滑特性制御について”、川田将平、渡部誠也、近藤ゆりこ、坪井涼、佐々木信也、2013. 10. 25、福岡市、口頭発表
- 4) 日本機械学会 関東支部第 20 期総会・講演会 2014、“真空中におけるイオン液体の潤滑メカニズムに関する研究”、川田将平、坪井涼、佐々木信也、2014. 3. 15、東京、口頭発表
- 5) トライボロジー会議 2014 春 東京、“真空中におけるハロゲンフリーイオン液体内の潤滑機構”、川田将平、渡部誠也、一瀬友佑、近藤ゆりこ、坪井涼、佐々木信也、2014. 5. 19、東京、口頭発表

- 6) トライボロジー会議 2015 春 姫路、“ハロゲンフリーイオン液体の分解および摩擦特性”、川田将平、一瀬友佑、渡部誠也、田所千治、佐々木信也、近藤洋文、2015.5.27、姫路市、口頭発表
- 7) 第35回表面科学学術講演会、“イオン液体の金属摩擦面での反応について”、川田将平、渡部誠也、田所千治、佐々木信也、2015.12.3、つくば市、口頭発表
- 8) 第18回 日本機械学会 機素潤滑設計部門講演会、“非フッ素系無機酸を有するイオン液体の摩擦分解および摩擦特性の評価”、川田将平、渡部誠也、佐々木信也、2016.4.19、あわら市、口頭発表
- 9) トライボロジー会議 2016 秋 新潟、“ta-C膜に対するシアノ系イオン液体の潤滑メカニズム”、川田将平、佐々木信也、2016.10.14、新潟市、口頭発表
- 10) 第7回イオン液体討論会、“イオン液体の潤滑特性および摩擦面での反応について”、川田将平、渡部誠也、佐々木信也、2016.10.25、金沢市、口頭発表
- 11) サステイナブルトライボロジー会議 2016 奄美大島、“イオン液体の潤滑剤適用への取り組み”、川田将平、渡部誠也、佐々木信也、2016.11.1、奄美市、ポスター発表
- 12) 第36回表面科学学術講演会、“シアノ系アニオンを有するイオン液体の摩擦特性および摩擦分解挙動”、川田将平、渡部誠也、佐々木信也、2016.12.1、名古屋市、口頭発表
- 13) トライボロジー会議 2017 春 東京、“シアノ系イオン液体の潤滑特性向上に関する研究”、川田将平、渡部誠也、近藤ゆりこ、坪井涼、佐々木信也、2017.5.17、東京、口頭発表
- 14) サステイナブルトライボロジー会議 2017 奄美大島、“Lubricating Mechanism of Cyano-based Ionic Liquids on various Sliding Materials”、S. Kawada, H. Okubo, S. Watanabe, and S. Sasaki, 2017.10.13, 奄美市、ポスター発表
- 15) トライボロジー会議 2017 秋 高松、“シアノ系イオン液体の ta-C DLC に対する低摩擦発現メカニズムの調査”、川田将平、佐藤佳介、大久保光、佐々木信也、2017.11、高松市、口頭発表
- 16) 第8回イオン液体討論会、“ハロゲンフリーイオン液体の潤滑特性に関する研究”、川田将平、佐々木信也、2017.11、東京、口頭発表

○受賞 (4 件)

- 1) International Tribology Conference 2015, Best Presentation Award (国際学会 6) にて)

- 2) 第 6 回トライボロジー秋の学校, 優秀ポスター賞

- 3) サステイナブルトライボロジー会議 2016 奄美大島, 優秀ポスター賞 (国内学会 11) にて)

- 4) サステイナブルトライボロジー会議 2017 奄美大島, 最優秀ポスター賞 (国内学会 14) にて)

イオン液体の略称

[EMIM]	1-ethyl-3-methylimidazolium cation
[BMIM]	1-butyl-3-methylimidazolium cation
[HMIM]	1-hexyl-3-methylimidazolium cation
[BMPL]	1-butyl-1-methylpyrrolidinium cation
[PP13]	N-methyl-N-propylpiperidinium cation
[P(h3)t]	trihexyl(tetradecyl)phosphonium cation
[P _{6,6,6,14}]	trihexyl(tetradecyl)phosphonium cation
[BF ₄]	tetrafluoroborate anion
[PF ₆]	hexafluorophosphate anion
[TFSI]	bis{(trifluoromethyl)sulfonyl}amide anion
[OTF]	trifluoromethanesulfonate anion
[FAP]	tris(pentafluoroethyl)trifluorophosphate anion
[BOB]	oxylatoborate anion
[BMB]	bis(malonato)borate anion
[HSO ₄]	hydrogensulfate anion
[MSU]	methylsulfate anion
[ESU]	ethylsulfate anion
[OSU]	n-octylsulfate anion
[DMP]	dimethylphosphate anion
[DEP]	diethylphosphate anion
[DBP]	dibutylphosphate anion
[DPP]	diphenylphosphate anion
[DCN]	dicyanamide anion
[TCC]	tricyanomethane anion
[TCB]	tetracyanoborate anion