

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 18 日現在

機関番号：11201

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2015

課題番号：24656107

研究課題名(和文)自動車排気ガス中の二酸化炭素を積極利用したイオン液体による新規潤滑システムの構築

研究課題名(英文)Formulation of a new lubrication system for automobile-engine by ionic liquid containing carbon dioxide

研究代表者

七尾 英孝(Nanao, Hidetaka)

岩手大学・工学部・助教

研究者番号：50312509

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：イオン液体(以下IL)は新規潤滑油として注目され、また高圧条件下で二酸化炭素(以下CO₂)をよく吸収する。CO₂は軸受鋼の摩擦試験において、摩擦面と反応し炭酸鉄被膜などを生成し摩擦を低減する。そこでエンジンオイルへのILの応用という着想に至った。ガソリンの燃焼により発生した高圧のCO₂はILに吸収され、摩擦場に供給されやすく潤滑性の被膜を形成しやすくなるというものである。ILおよびCO₂を吸収させたILの潤滑特性を評価した結果、ある種のイオン液体は二酸化炭素を吸収することで摩擦および摩耗ともに低減させる効果を発揮することがわかった。

研究成果の概要(英文)：By using ILs as engine oil, the following interest lubricating system can be expected. The high-pressure CO₂ produced by combustion of fuel gas is absorbed into an IL used as a lubricant. This CO₂ absorption to the IL can make friction lower with thin tribo-film made of iron carbonate and/or bicarbonate. In this work, to study a possibility of ILs as new lubricants with such interest function, we evaluated the lubrication properties of ILs absorbed CO₂ by ball-on-disk friction tests with SUJ2 steel ball and disk.

It was observed that 1,3-dimethylimidazolium dimethylphosphate ([C1C1im][dMp]) showed better lubricity than conventional synthesized hydrocarbon oil. The effect of absorbed CO₂ is not remarkable in anti-wear performance, however it is noteworthy that a serious elevation of friction coefficient at early stage in test duration lubricated with [C1C1im][dMp] was suppressed in case with CO₂ absorbed [C1C1im][dMp].

研究分野：トライボロジー

キーワード：境界潤滑 イオン液体 超臨界二酸化炭素

1. 研究開始当初の背景

摩擦材表面同士の直接接触を伴う潤滑状態を境界潤滑と呼ぶ。境界潤滑における潤滑油の分解には、摩擦熱の他に、摩擦によって摩擦材表面に形成される活性に富んだ新生面が影響する。この分解抑制や用途に応じた性能を付加するため、潤滑油には各種添加剤が複数種混合されている。

イオン液体(以下 IL)は、一般に高い耐熱性、不揮発性、不燃性を有し、その特徴から新規な潤滑油として注目されてきた。カチオンとアニオンの組合せで比較的容易に物性を制御できる点から、添加剤フリーな潤滑油としても注目されている。また、分子構造に依存するが、IL は高压条件下で二酸化炭素(以下 CO₂)をよく吸収すると報告されている。CO₂は軸受鋼 52100 の乾燥摩擦試験において、摩擦面と反応し炭酸鉄および重炭酸鉄被膜を生成することで摩擦係数を低減することも報告されている。

2. 研究の目的

上記した IL の性質より、エンジンオイルへの IL の応用という着想に至った。通常、エンジンの燃焼室で発生した CO₂は大気中に温室効果ガスとして排出されるのみである。しかし、IL をエンジンオイルとすることで以下の効果が期待できる。燃焼により発生した高压の CO₂はエンジンオイルである IL に吸収されることで、大気中への排出量が減る。そして IL に吸収、保持された CO₂は、摩擦場に効率よく供給され、潤滑性の被膜を形成するというものである。この機能を持つ新規潤滑油としての IL の可能性を探るべく、本研究では IL および CO₂を吸収させた IL の潤滑特性を評価した。また、その潤滑メカニズムの解明も目標とした。

3. 研究の方法

(1) IL には、CO₂を吸収しやすいものとしてイミダゾリウム系カチオンのものを5種類用いた(図1参照)。カウンターアニオンはフッ素系の TFSA、リン系のリン酸エステルとなっている。それぞれ 0.3 g をガラスチューブに入れた状態でステンレス製高压容器に封入し 40~20 MPa の超臨界 CO₂(純度 99.99%) に 30 min 曝露した。十分な冷却後、大気解放された高压容器から取り出された IL を CO₂処理 IL とした。超臨界処理装置は図2に概要を示した。

(2) 摩擦試験には、ボールオンディスク型往復動型摩擦試験機を用いた(図3参照)。ボール、ディスクともに材質は高炭素クロム軸受鋼 SUJ2 とした。大気下(室温)で荷重 50 N、往復動振幅および周期をそれぞれ 5 mm、1 Hz として 60 min の摩擦時間における摩擦力の変化をロードセルでモニターした。摩擦力を摩擦係数に換算し、各 IL の潤滑特性を評価するパラメーターとした。耐摩耗特性に関しては、摩擦試験後に形成されたディスク

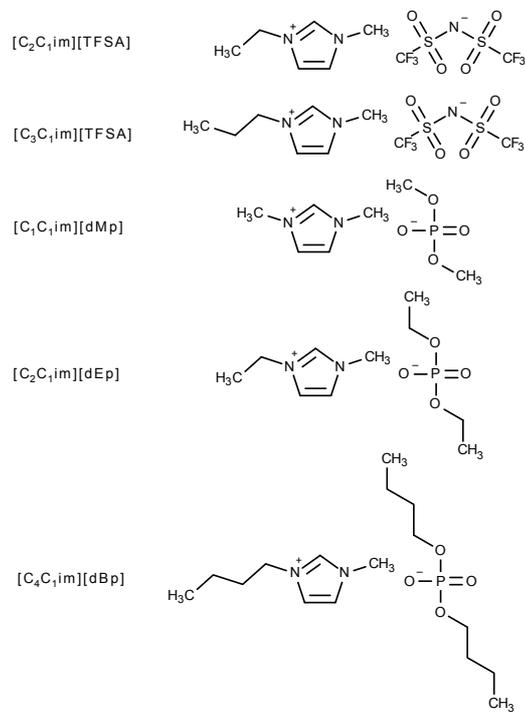


図1 イオン液体の分子構造

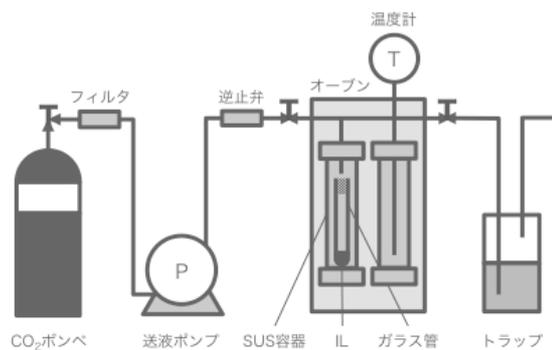


図2 超臨界二酸化炭素処理装置

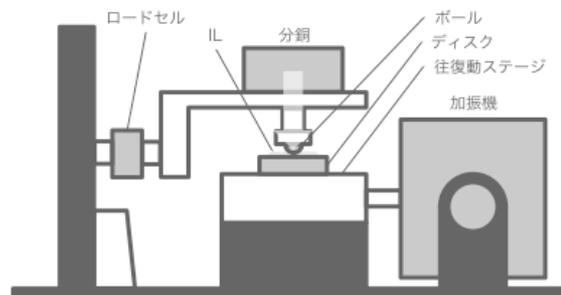


図3 ボールオンディスク型往復動摩擦試験機

で観察し、その幅および径を計測し、その値を耐摩耗性のパラメーターとした。これと同時に摩擦トラックの摩耗状態も観察した。

(3) 摩擦痕の化学構造分析には飛行時間型二次イオン質量分析計(以下 ToF-SIMS)を

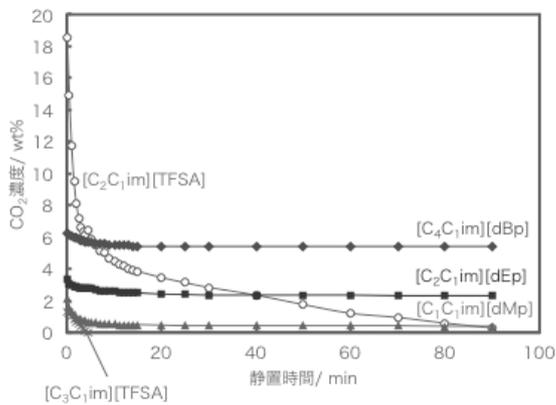


図4 イオン液体中の二酸化炭素濃度経時間変化

用いた。分析条件は、一次イオンに加速電圧 30 kV の Bi_3^{++} 、分析領域 $600 \mu\text{m} \times 600 \mu\text{m}$ 、分析時間 10 min とした。

4. 研究成果

(1) 大気中で静置した CO_2 処理 IL の重量変化を 90 min モニターした (図 4 参照)。横軸は静置時間、縦軸は IL に吸収された CO_2 の重量%濃度とした。どの IL においても大気解放直後は急激な CO_2 放出による濃度低下がみられるが、リン酸エステルをアニオンとする IL では経過時間 30 min あたりから濃度低下が止まり、大気圧においても CO_2 を吸収していることが分かる。これらリン酸エステルをアニオンとする IL 中に残存する CO_2 のイオン液体に対するモル濃度でみると、 $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}][\text{dBp}]$ においては 42mol% とかなり高濃度で残存していることがわかる。よって CO_2 処理を行った IL は CO_2 吸収した IL として扱って良いことが証明された。

(2) CO_2 処理有無の各種 IL を潤滑剤とした摩擦試験を行い、摩擦係数の経時変化をモニターした (図 5 参照)。摩擦試験開始直後、急激な摩擦係数の減少からわかるように、「なじみ」を経て摩擦係数の増減は収束し安定した。安定時の摩擦係数は $[\text{C}_1\text{C}_1\text{im}][\text{dMp}]$ が 0.08 よりも低くなった他は、0.1 以上でそれぞれに大きな違いは認められなかった。これは、 CO_2 処理有無にかかわらず、ほぼ同様の結果であった。摩擦試験後半 30 min の平均摩擦係数を算出し摩擦パラメーターとした。

(3) レーザー顕微鏡による観察で得られた摩耗痕の様子 (図 6 参照) はアニオンが TFSA 系かリン酸エステル系かで大きく異なっており、TFSA 系では摩耗痕に腐食のような着色が確認されたのに対し、リン酸エステル系では、着色が確認されず、かつボールにおいては摩耗痕表面が滑らかになっている様子が確認できた。摩耗のパラメーターとしては観察しやすいボールの摩耗痕直径を採用した。

(4) 摩擦パラメーターおよび摩耗パラメーターをそれぞれ横軸と縦軸に取り、その相関を検討した (図 7 参照)。比較対象のため合成炭化水素油であるポリ- α -オレフィン (以

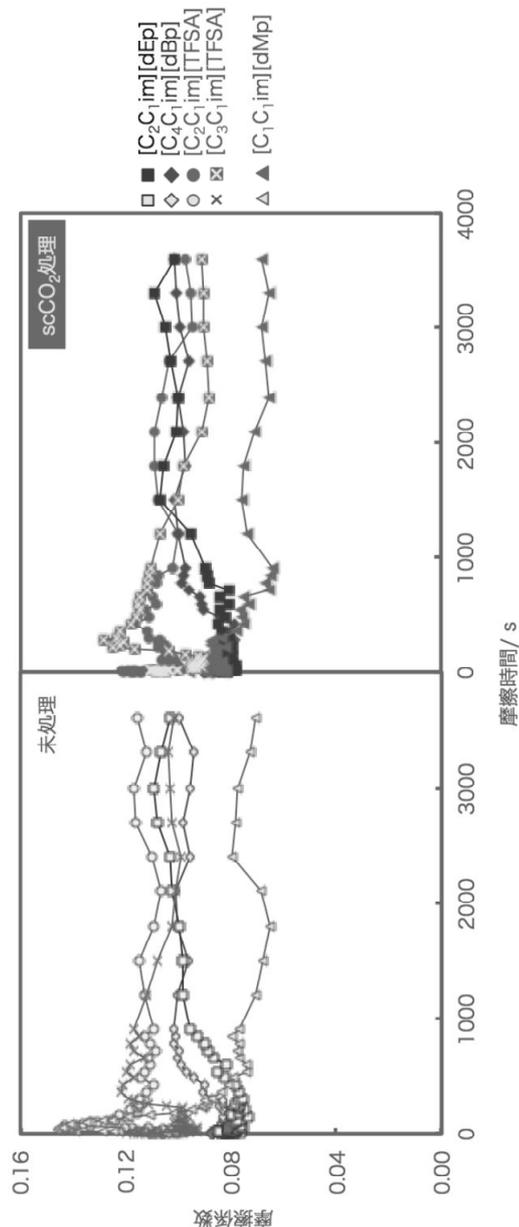


図5 各イオン液体を潤滑剤としたときの摩擦係数の経時変化

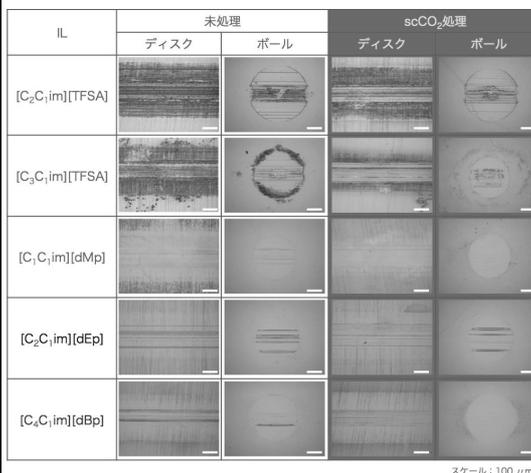


図6 各イオン液体を潤滑剤としたときの摩擦試験終了後のレーザー顕微鏡写真

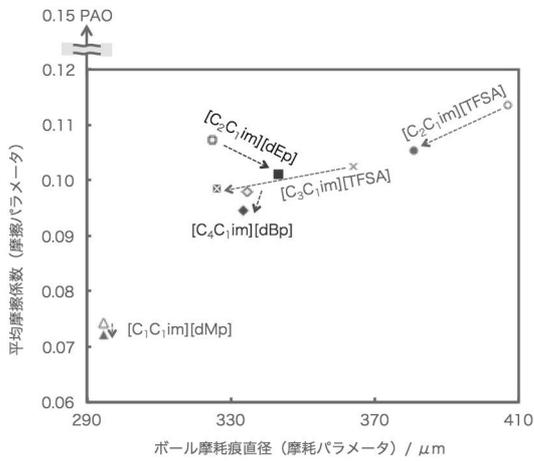


図7 各イオン液体の潤滑性に対する二酸化炭素処理の影響

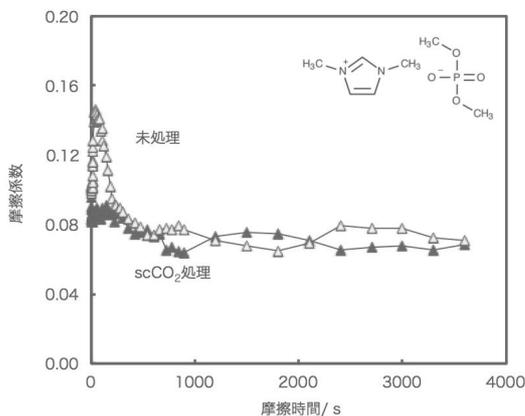


図8 二酸化炭素処理による潤滑効果の向上

下 PAO) についても併記した。2 つのプロットを結び矢印は、それぞれの IL が CO₂ 処理により潤滑特性がどう変化したかを示すものである。アニオンが TFSA 系の 2 種類は、CO₂ 処理により摩耗が大きく抑制されていることがわかる。これに対し、アニオンがリン酸エステル系のはほとんど変わらない、もしくは若干潤滑性が悪くなる傾向となった。また、耐摩耗特性が向上した TFSA 系に関しても、従来から用いられている PAO に比べ摩擦係数が低いものの摩耗は大きい状況であった。そこで、CO₂ 処理の効果は小さかったが、耐摩耗特性が PAO とほぼ同等で摩擦係数が低い [C₁C₁im][dMp] に注目した。

(4) [C₁C₁im][dMp] の摩擦係数の経時変化を詳細に見たところ、未処理の場合に比べ、CO₂ 処理では摩擦開始直後の摩擦係数の上昇が抑制されるという非常に興味深い現象が確認された(図 8 参照)。「なじみ」を経ずに摩擦開始直後から低い摩擦係数を示す潤滑材は優れた潤滑特性を有すると言える。

(5) [C₁C₁im][dMp] への CO₂ 処理効果を検討するため、ディスク摩擦痕の ToF-SIMS 分析を行った。マススペクトルの m/z=119 に、リン酸鉄のフラグメントイオンである FePO₂⁺ が検出された(図 9 参照)。しかし、当初摩擦低減効果を発揮すると期待していた炭酸鉄

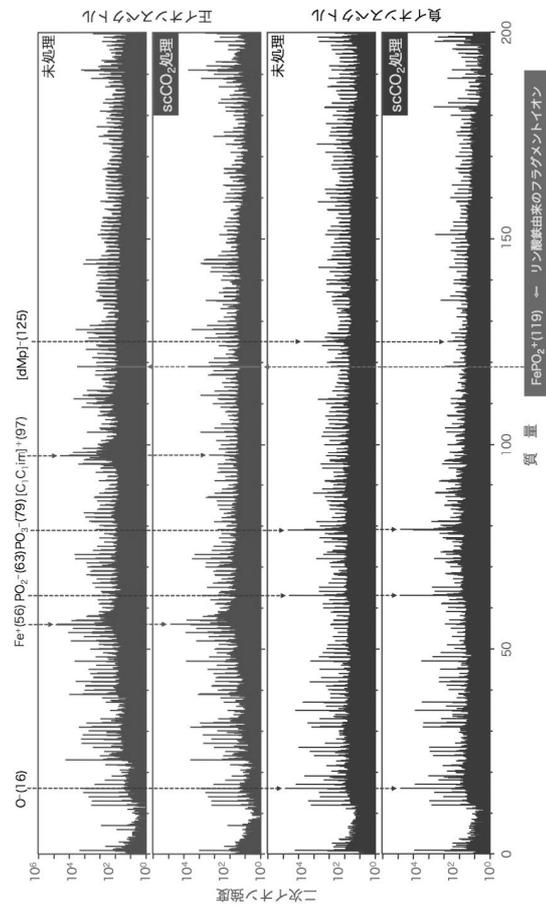


図9 ディスク上の摩擦痕周辺の ToF-SIMS スペクトル

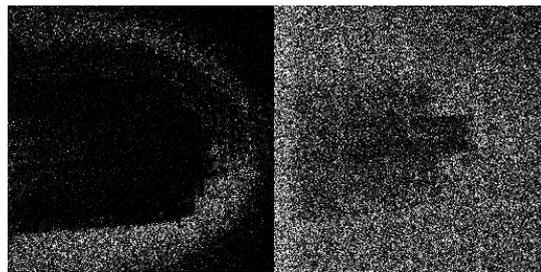


図10 ディスク上の摩擦痕端部におけるリン酸鉄の分布状態(左:未処理,右:CO2処理)

や重炭酸鉄由来のフラグメントイオンのピークは帰属できなかった。FePO₂⁺ は CO₂ 処理の有無にかかわらず検出されているので、摩擦痕周辺でリン酸鉄がどのように分布しているのかをケミカルイメージで確認した。FePO₂⁺ のイメージ(図 10 参照)では、CO₂ 処理では摩擦痕内部にリン酸鉄が残存しているが、未処理ではリン酸鉄が摩擦痕から剥離され周囲に除去されている様子がわかる。このケミカルイメージより、[C₁C₁im][dMp] のアニオンが摩擦面でトライボケミカル反応を起こし、潤滑性のリン酸鉄被膜を形成することを示唆している。摩擦係数の経時変化と合わせて考えると、CO₂ 処理では、CO₂ 自体が潤滑性の被膜になるのではなく、リン酸鉄被膜形成を促進、もしくはリン酸鉄被膜の摩耗による剥離を抑制する効果があるものと推察された。

(6) 本研究成果において、CO₂を吸収することで潤滑性が向上する IL が存在することが確認された。また、この潤滑性向上のメカニズムは未だ不明であるため、直接的もしくは間接的か解明の余地を残しているが、摩擦界面に CO₂を吸収した IL由来の潤滑性被膜が形成されることで潤滑性が向上していることが明らかとなった。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 1 件)

七尾 英孝、イオン液体のトライボロジーへの展開、表面技術、第 67 巻、第 2 号、2016、74-78

[学会発表](計 1 件)

七尾 英孝、高橋一幹、白井誠之、二酸化炭素を吸収したイオン液体の潤滑特性、第 45 回石油・石油化学討論会(名古屋大会)2015.11.6、ウインクあいち(愛知県)

[その他]

七尾 英孝、ToF-SIMS を用いたトライボロジー表面の分析、平成 27 年度日本表面科学会東北・北海道支部講演会招待講演、2016.3.10、東北大学片平キャンパス(宮城県)

6. 研究組織

(1)研究代表者

七尾 英孝 (NANA0,Hidetaka)

岩手大学・工学部・助教

研究者番号：5 0 3 1 2 5 0 9