

## کاربرد مایعات یونی به عنوان روانکارها و افزودنی‌های سبز

نجمه فرزین نژاد<sup>۱\*</sup>، سید جمال حسنی‌راد<sup>۲</sup>

۱. دکتری شیمی تجزیه و عضو هیئت علمی، گروه پژوهش روغن، پژوهشکده توسعه فناوری‌های پالایش و فرآورش نفت،

پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران

۲. کارشناس ارشد مهندسی شیمی، گروه پژوهش روغن، پژوهشکده توسعه فناوری‌های پالایش و فرآورش نفت،

پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران

دریافت: ۹۳/۲/۱۶ پذیرش: ۹۳/۹/۱۲

### چکیده

به دلیل افزایش تقاضای استفاده از روان‌کننده‌ها، نیاز به توسعه روان‌کننده‌های جدید و بهبود افزودنی‌ها به شدت احساس می‌شود. مایعات یونی، نمک‌های مذاب در دمای اتاق می‌باشند که اخیراً مزایای بسیار زیادی در این حوزه از خود نشان داده‌اند. کاربرد مایعات یونی به عنوان روان‌کننده‌ها در سیستم‌های مختلف، موجب بهبود عملکرد آن‌ها در کاهش سایش و اصطکاک نسبت به سایر روان‌کننده‌ها شده است. مایعات یونی ترکیبی از یون‌های نامتقارن بزرگ هستند که می‌توانند بر روی سطح فلز جذب شده و با ساخت لایه فیلمی محافظ، شرایط روان‌کاری مرزی را تشکیل دهند. مقاله حاضر مایعات یونی و سیالات روانساز را معرفی نموده و سپس به طور گسترده به ویژگی‌های روان‌کنندگی مایعات یونی و همچنین خواص افزودنی آن‌ها به روغن-های پایه و سنتتیک می‌پردازد. در این مقاله ارتباط میان ساختار مایعات یونی و عملکرد آن‌ها در روانکاری بررسی می‌شود. در انتها نیز برخی مشکلات پیش روی این فناوری جدید و قابلیت‌های حل آن بحث شده است.

**کلمات کلیدی:** مایعات یونی، افزودنی، روانکار، اصطکاک، لایه فیلمی محافظ

### مقدمه

فناوری روانکاری، همواره با چالش‌های جدیدی روبه‌رو بوده است. به عبارتی بسیاری از پیشرفت‌ها در تجهیزات، تنها در صورتی می‌تواند اتفاق بیفتد که شاهد پیشرفت فناوری روانکاری نیز باشیم. در کاربردهای گوناگون همواره نیروی محرکه‌ای برای کاهش انتشار مواد آلاینده، افزایش دوام و پایداری، افزایش زمان کارکرد، کاهش اصطکاک تجهیزات مکانیکی و در نتیجه کاهش مصرف انرژی وجود دارد. یکی از راه‌های

\*farzinnejadn@ripi.ir

مقابله با این چالش‌ها، استفاده از مایعات یونی در تولید روان‌کننده‌ها می‌باشد. این مقاله به تلاش‌های بنیادی استفاده از مایعات یونی در مهندسی روانکاری پرداخته است.

## مروری بر روانکاری

واژه تریبولوژی<sup>۱</sup> از کلمه یونانی تریبوس<sup>۲</sup> به معنی سائیدن گرفته شده است. تریبولوژی به عنوان علم و فناوری بررسی سطوح دارای برهم‌کنش مطرح شده است [۱]. بنابراین تریبولوژی یک علم میان رشته‌ای جهت تحقیقات بنیادی تا کاربردهای صنعتی می‌باشد. تحقیقات در این حوزه اساساً به مهندسی مکانیک معطوف شده بود، ولی اخیراً نقش شیمی سطح در تریبولوژی توجه محققین را به خود جلب کرده است. ابزارآلات و ماشین‌ها که در زندگی روزمره از آن‌ها استفاده می‌کنیم، شامل بخش‌های متحرکی هستند که نیاز به روانکاری دارند و کاهش ضریب اصطکاک موجب افزایش بازده انرژی یک ماشین خواهد شد.

روانکارها به سه دسته طبقه‌بندی می‌شوند: روانکارهای روغنی (روانکارهای مایع)، گریس‌ها و روانکارهای جامد (مواد خود روان‌کننده). روانکارهای روغنی بیش‌ترین استفاده را در ماشین‌ها دارند. هنگامی که یک مایع ویسکوز میان دو سطح اصطکاکی قرار می‌گیرد، یک فیلم مایع میان سطوح ایجاد گردیده و در نتیجه روانکاری هیدرودینامیکی انجام می‌شود. فیلم مایع از تماس مستقیم سطوح جلوگیری نموده و باعث کاهش اصطکاک می‌گردد. مایعات ویسکوز بدین دلیل که فیلم مایع پایداری تشکیل می‌دهند، روانکارهای خوبی می‌باشند. هنگامی که شرایط روانکاری سخت و دشوار می‌شود، فیلم مایع از هم پاشیده شده و سطوح اصطکاکی به طور مستقیم با یکدیگر در تماس قرار می‌گیرند (روانکاری مرزی). اصطکاک و سایش در روانکاری مرزی به طور چشم‌گیری از روانکاری هیدرودینامیکی بالاتر است [۲]. تماس مستقیم بین سطوح اصطکاکی سبب سایش مواد می‌شود که این امر باعث پیدایش سطح فعال شیمیایی می‌گردد. علاوه بر این، در روانکاری مرزی حرارت قابل توجهی ناشی از اصطکاک ایجاد می‌شود. این عوامل گاهی موجب واکنش-های شیمیایی در سطوح روانکاری می‌گردد. چنین واکنش‌هایی به واکنش‌های اصطکاکی-شیمیایی<sup>۳</sup> یا مکانیکی-شیمیایی<sup>۴</sup> موسوم می‌باشند. واکنش‌های اصطکاکی-شیمیایی می‌توانند برای روانکاری سودمند و یا مضر باشند. در حال حاضر محققین به ماهیت و مکانیسم دقیق واکنش‌های اصطکاکی-شیمیایی دست نیافته‌اند و تلاش‌های بسیاری برای درک واقعیت‌های آن در حال انجام می‌باشد [۲].

روان‌کننده‌های روغنی برای کاهش اصطکاک و سایش، بایستی گرمایی را که به دلیل اصطکاک در سطوح سایشی ایجاد شده است دفع نمایند. روان‌کننده‌های روغنی ممکن است تبخیر شده و یا دچار آتش سوزی به دلیل حرارت ناشی از اصطکاک گردند. بنابراین مایعات با فراریت پایین و اشتعال‌ناپذیر، برای روانکاری بسیار مناسب می‌باشند. یکی دیگر از ملزومات روانکارهای روغنی این است که آن‌ها نباید سبب

<sup>1</sup> Tribology

<sup>2</sup> Tribos

<sup>3</sup> Tribochemical

<sup>4</sup> Mechanochemical

خوردگی فلزات و تورم پلیمرها شوند. در همین راستا، مایعات یونی به دلیل ویژگی‌های ممتاز خود در بچه جدیدی را برای تولید روانکارهای مرغوب باز نموده‌اند که در ادامه به آن پرداخته خواهد شد.

### مایعات یونی

مایعات یونی ترکیباتی متشکل از کاتیون‌های آلی نامتقارن بزرگ و معمولاً یک آنیون معدنی می‌باشند. اندازه بزرگ مولکول و طبیعت شیمیایی گروه‌های آنیونی آن‌ها باعث می‌گردد که معمولاً بار الکتریکی روی یون‌های این نمک‌ها پراکنده شوند. به دلیل نیروی الکترواستاتیکی کم میان آنیون و کاتیون و عدم تقارن آن‌ها، تشکیل یک ساختار کریستالی منظم غیر ممکن بوده و بنابراین در دمای اتاق می‌توانند به صورت مایع باشند [۳]. مایعات یونی اولین بار به عنوان الکتروولیت در باطری‌ها برای گالوانیزه کردن و بعدها به دلیل ویژگی‌های منحصر به فردشان در واکنش‌های شیمیایی، به عنوان حلال‌های سبز مورد استفاده قرار گرفته‌اند [۴]. البته این بدین معنی نیست که مایعات یونی تماماً جزء حلال‌های سبز محسوب می‌شوند، حتی بعضی از آن‌ها به شدت سمی می‌باشند. مایعات یونی انواع مختلفی دارند که مایعات یونی در دمای اتاق<sup>۱</sup>، مایعات یونی کایرال<sup>۲</sup> و مایعات یونی آب‌گریز از جمله آن‌هاست. دو گروه مهم از مایعات یونی ترکیباتی هستند که به ترتیب از مولکول‌های آلی ایمیدازولیوم<sup>۳</sup> (کاتیون ترکیب ایمیدازول با فرمول  $C_3H_4N_2$ ) و پیریدینیوم<sup>۴</sup> (کاتیون ترکیب پیریدین با فرمول  $C_5H_5N$ ) به عنوان کاتیون ساخته شده‌اند. کاتیون‌ها و آنیون‌های متنوعی برای تهیه مایعات یونی استفاده می‌شوند که با به‌کارگیری انواع گسترده آن‌ها، مایعات یونی با کاربری‌های خاص و یا خواص فیزیکی-شیمیایی تقویت شده می‌توان ساخت. آنیون‌های متداول شامل  $PF_6^-$ ،  $BF_4^-$ ،  $Br^-$ ،  $Cl^-$  و ... هستند. مایعات یونی دارای ویژگی‌های مهمی شامل فراریت پایین، عدم اشتعال پذیری، پایداری حرارتی بالا، امتزاج پذیری با ترکیبات آلی و سازگاری با محیط زیست می‌باشند [۳].

### مایعات یونی به عنوان روان‌کننده‌های سبز

همان‌طور که بیان گردید، مایعات یونی دارای خواص منحصر به فرد زیادی شامل فراریت ناچیز، غیرقابل اشتعال، پایداری حرارتی بالا، نقطه ذوب پایین و هدایت حرارتی بالایی می‌باشند. ویژگی‌های خاص ذکر شده، محققین را وادار به تحقیق در این زمینه و بررسی کاربرد آن‌ها در زمینه‌های مختلف نموده است. برای مثال مایعات یونی به عنوان حلال در الکتروشیمی، در سنتز مواد آلی، کاتالیست، فوتوشیمی و ... کاربرد دارند [۵]. همچنین به دلیل افزایش تقاضا برای روانکارهای با عملکرد بسیار مطلوب، ویژگی‌های این دسته از مواد نیز می‌تواند برای دانشمندان علم روانکاری بسیار حائز اهمیت باشد.

روغن‌های روانکار با پایداری حرارتی و مقاومت شیمیایی بالا، در شرایط اصطکاک بسیار زیاد مورد نیاز می‌باشند. مایعات یونی ایمیدازولیوم معمولاً بالای  $350^\circ C$  تجزیه می‌شوند، حتی در بعضی از آن‌ها دمای

<sup>1</sup>Room Temperature Ionic Liquids: RTILs

<sup>2</sup>Chiral ILs

<sup>3</sup>Imidazolium

<sup>4</sup>Pyridinium

تجزیه تا بالاتر از  $480^{\circ}\text{C}$  نیز رسیده است. همچنین دمای سیالیت پایین (دمای گداز شیشه‌ای<sup>۱</sup>،  $T_g$  زیر  $50^{\circ}\text{C}$ ، حتی در برخی موارد  $100^{\circ}\text{C}$ ) به این معنی است که مایعات یونی می‌توانند در محدوده وسیع دمایی ایفای نقش نمایند [۶]. یکی از ویژگی‌های برجسته مایعات یونی که آن‌ها را از دیگر روغن‌های روانکار سینتتیکی متمایز می‌نماید، قطبیت بالای آن‌ها است؛ زیرا معمولاً روانکارهای سینتتیک، غیر یونی و حتی کم‌تر قطبی می‌باشند [۶].

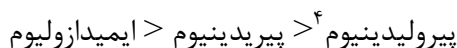
قطبیت بالای مایعات یونی باعث می‌گردد که فیلمی از آن‌ها به آسانی جذب سطحی شده و برای انجام واکنش اصطکاکی-شیمیایی، بسیار توانمند شوند. فیلم تشکیل شده نشان‌دهنده تأثیر شگرف آن‌ها در جلوگیری از ساییش می‌باشد [۶]. علاوه بر این استفاده از مایعات یونی به عنوان افزودنی سبز، باعث افزایش قابل توجه خاصیت ضد سایشی روانکارها شده است. پرست<sup>۲</sup> و همکارانش دریافتند که افزودن ۱٪ وزنی تری‌کرسیل فسفات<sup>۳</sup> به تشکیل سریع یک لایه فیلم در دمای بالا کمک می‌کند. همچنین به نظر می‌رسد که وجود افزودنی‌های ضد ساییش به دلیل قابلیت تشکیل آسان فیلم در شرایط مرزی، همیشه ضرورت ندارد [۷]. مایعات یونی دارای عناصری با خواص ضد سایشی و قابلیت کار در شرایط فشار بالا هستند. این عناصر شامل نیتروژن، فسفر، بور و فلئور می‌باشند [۶]. برخلاف روانکارهای معمول که تطبیق آن‌ها برای کاربردهای خاص بسیار دشوار می‌باشد، طراحی مایعات یونی جدید برای دستیابی به کاربردهای متنوع به راحتی قابل تحقق است.

### ارتباط میان ساختار مولکولی و خواص روانکاری مایعات یونی

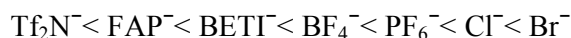
نقطه ذوب، ویسکوزیته و پایداری حرارتی-اکسایشی از جمله خواص مهم روانکاری مایعات یونی می‌باشند که به شدت به ساختارهای مولکولی، نوع و طول زنجیر آلکیل کاتیون و آنیون بستگی دارند. اندازه و شکل کاتیون‌ها نقش مهمی در تعیین نقطه ذوب مایعات یونی ایفا می‌کنند. به طور کلی اگر اندازه کاتیون بزرگ‌تر باشد، نقطه ذوب مایع یونی کوچک‌تر خواهد بود. نقطه ذوب مایعات یونی بر پایه کاتیون ایمیدازولیوم کم‌تر از نمک‌های آمونیوم با همان تعداد کربن می‌باشد [۸]. همچنین نوع آنیون روی نقطه ذوب تأثیر گذار است. برای مایعات یونی با ساختار یکسان، نقطه ذوب به صورت زیر افزایش می‌یابد [۸]:



برای مایعات یونی با آنیون و طول زنجیر کاتیون یکسان، ویسکوزیته به ترتیب زیر افزایش می‌یابد [۸]:



هنگامی که مایعات یونی ساختار کاتیونی یکسانی دارند، ویسکوزیته با توجه به نوع آنیون به صورت زیر افزایش می‌یابد [۸]:



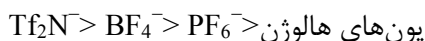
<sup>1</sup> Glass transition temperature

<sup>2</sup> Priest

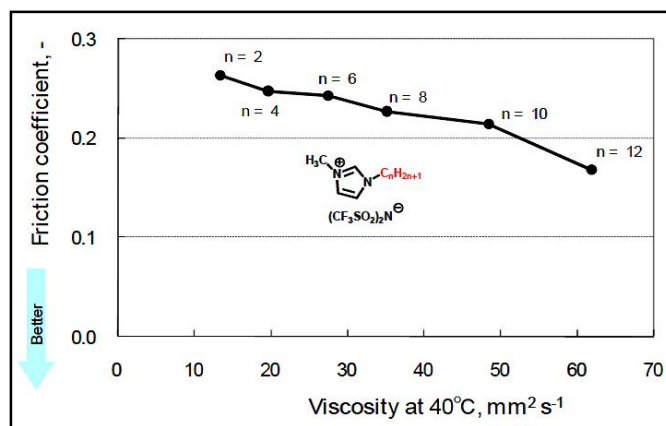
<sup>3</sup> Tricresyl phosphate

<sup>4</sup> Pyrrolidinium

با افزایش طول زنجیر جانبی، ویسکوزیته مایعات یونی نیز افزایش می‌یابد. به‌طور کلی وقتی کاتیون یون ایمیدازولیوم است که پایدار حرارتی می‌باشد، آنیون تعیین کننده پایداری حرارتی مایع یونی است و به صورت زیر می‌باشد [۸]:



روش‌های استاندارد زیادی برای ارزیابی روانکارها وجود دارد [۹]. این روش‌ها عموماً فقط برای روانکارهای فرمول‌بندی شده توسعه داده شده‌اند اما برخی از این روش‌ها برای تحقیقات بنیادی نیز قابل اجرا هستند. برای مثال ۱-آلکیل-۳-متیل ایمیدازولیوم<sup>۱</sup>، به عنوان یک مدل کاتیونی انتخاب شده است. نمک‌های TFSA<sup>۲</sup> کاتیون ایمیدازولیوم آماده شده و خواص روانکاری آن‌ها توسط یک نوع از آزمون آونگ اصطکاکی بررسی گردیده است [۱۰، ۱۱]. شکل ۱ نقش طول زنجیر گروه آلکیل را در کاتیون ایمیدازولیوم روی ضریب اصطکاک نشان می‌دهد. همان‌طور که ملاحظه می‌شود، ضریب اصطکاک با افزایش طول زنجیر گروه آلکیل کاهش یافته است.



شکل ۱. نقش طول زنجیر گروه آلکیل در کاتیون ایمیدازولیوم روی ضریب اصطکاک [۱۰، ۱۱]

توجیح قابل قبول برای نتیجه فوق این است که ویسکوزیته با افزایش طول زنجیر افزایش می‌یابد. علاوه بر این، زنجیر آلکیل بلندتر باعث جلوگیری از تماس مستقیم استیل/استیل می‌گردد و در نتیجه اصطکاک میان دو سطح کاهش می‌یابد. این مکانیسم به مدل بودن-تایر<sup>۳</sup> شناخته شده است [۱۲]. در این مدل، جذب سطحی مولکول‌های روانکار مایع یونی با دانسیته زیاد، بسیار حائز اهمیت می‌باشد. آنیون‌های موجود در ساختار مایعات یونی تأثیر قابل توجهی روی خواص روان‌کنندگی آن‌ها دارند. آنیون‌های آگریز مانند BF<sub>4</sub><sup>-</sup> و PF<sub>6</sub><sup>-</sup> گاهی سبب خوردگی استیل در شرایط مرطوب می‌گردند زیرا با آب‌کافت<sup>۴</sup> آن‌ها HF تولید می‌شود. در مقابل، آنیون‌های آگریز خوردگی کم‌تری داشته و خواص روان‌کنندگی خوبی از

<sup>1</sup>1-alkyl-3-methylimidazolium

<sup>2</sup>bis(trifluoromethanesulfonyl)amide

<sup>3</sup>Bowden-Tabor

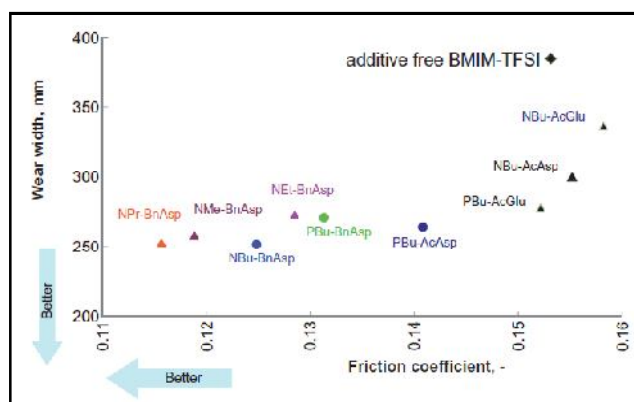
<sup>4</sup>Hydrolysis

خود نشان داده‌اند [۱۳]. همان‌طور که در جدول ۱ نشان داده شده است FAP<sup>۱</sup> آگریزتر از TFSA می‌باشد. همچنین اصطکاک و سایش ایجاد شده توسط نمک‌های FAP، به طور چشمگیری کمتر از اصطکاک ایجاد شده توسط نمک‌های TFSA می‌باشد [۱۴].

جدول ۱. حلالیت مایع یونی در آب بر پایه کاتیون ۱-هگزیل-۳-متیل ایمیدازولیوم [۲]

ساختار	حلالیت در آب (ppm)
TFSA	$1/1 \times 10^4$
FAP	$2 \times 10^3$

روانکارها معمولاً به دلیل نیازهای صنعت، با استفاده از مواد افزودنی بهینه می‌شوند. اگرچه مواد افزودنی زیادی با هزینه قابل قبول در دسترس می‌باشند ولی اکثر آن‌ها برای روغن‌های معدنی قابل کاربرد هستند و به سختی در مایعات یونی حل می‌شوند [۱۵، ۱۶]. شاید ترکیبات ساده‌ای مانند کربوکسیلیک اسیدها [۱۰، ۱۱] و بنزوتری‌آزول‌ها<sup>۲</sup> [۱۷، ۱۸] را بتوان افزودنی‌های خوبی برای مایعات یونی قلمداد نمود، ولی آن‌ها دارای پایداری حرارتی پایین و فراریت زیاد هستند. بنابراین نمی‌توان آن‌ها را به عنوان افزودنی مناسب برای مایعات یونی در نظر گرفت. نمک‌های مشتق شده از آمینو اسیدها به عنوان افزودنی‌های مایعات یونی به کار گرفته شده‌اند [۱۹]. شکل ۲ نقش این نوع افزودنی‌ها را روی عمق سایش و ضریب اصطکاک در مایع یونی [BMIM]TFSA نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل مشاهده می‌شود، افزودن مشتقات آسپارتیک اسید<sup>۳</sup> به [BMIM]TFSA موجب کاهش قابل توجه به ترتیب ۲۰ و ۴۰ درصد ضریب اصطکاک و عمق سایش گردیده است.



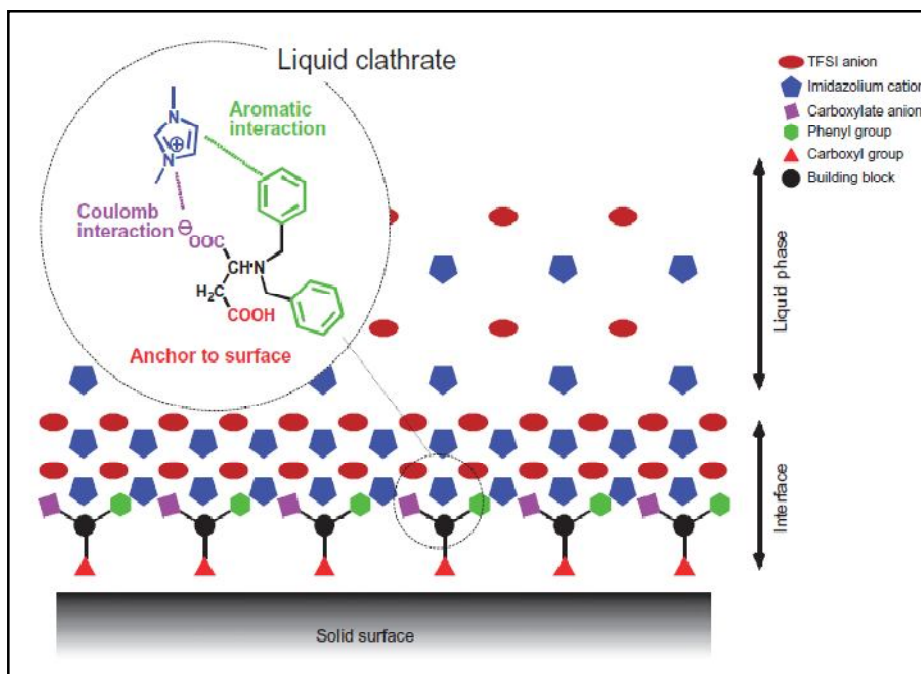
شکل ۲. نقش افزودنی‌ها روی عمق سایش و ضریب اصطکاک در مایع یونی [BMIM]TFSA [۱۹]

<sup>۱</sup>Tris(tetrafluoroethyl)trifluorophosphate

<sup>۲</sup>Benzotriazole

<sup>۳</sup>Aspartic acid

افزودنی‌های مشتق شده از آمینواسیدها به راحتی از طریق برهم‌کنش‌های یونی در مایعات یونی با پایه کاتیون ایمیدازولیوم حل می‌گردند. گروه‌های عاملی موجود در ساختار مایعات یونی، مانع جذب سطحی مولکول‌ها روی سطح می‌شوند. بر اساس ساختار مولکولی و خواص روان‌کنندگی مایعات یونی، یک فیلم مایع محافظ که شامل مولکول‌های ماده افزودنی و مایع یونی است روی سطح تشکیل می‌گردد. نتایج نشان می‌دهد که افزودنی نمک مشتق شده از آمینو اسید دارای شاخه  $n$ -بنزیل دارای خواص ضد سایشی بهتری نسبت به افزودنی دارای شاخه  $n$ -استیل است که احتمالاً به دلیل برهم‌کنش میان گروه فنیل و حلقه ایمیدازولیوم می‌باشد. مولکول‌های ماده افزودنی، برهم‌کنش میان مایع یونی و سطوح را آسان‌تر خواهند نمود [۱۹]. مکانیسم پیشنهادی فوق در رابطه با نتایج آزمون روانکاری در شکل ۳ نشان داده شده است. همان‌طور که در شکل نشان داده شده است، برهم‌کنش میان حلقه بنزن و ایمیدازولیوم موجب تشکیل اندرون‌گیر<sup>۱</sup> مایع شده است. فعل و انفعالات ایمیدازولیوم با افزودنی جذب شده از طریق برهم‌کنش کولمبی<sup>۲</sup> و برهم‌کنش آروماتیکی صورت می‌پذیرد. ضعیف بودن این برهم‌کنش‌ها و ساختار اندرون‌گیر موجب کاهش تنش برشی خواهد شد. به بیان دیگر، ساختار اندرون‌گیر میانی باعث ایجاد یک فاز متحرک روی سطح اصطکاکی می‌گردد [۱۹].

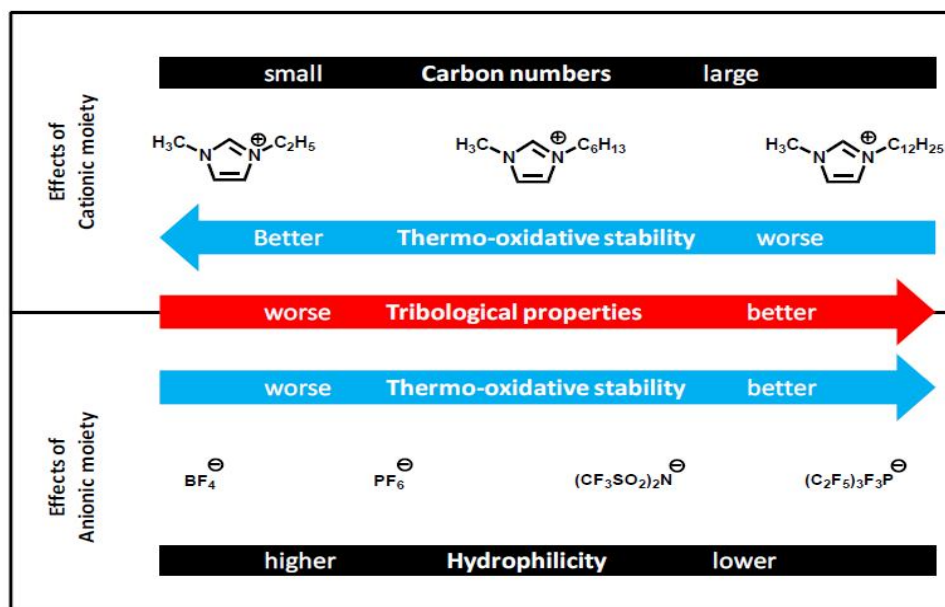


شکل ۳. مکانیسم پیشنهادی برای فیلم ایجاد شده در شرایط مرزی با به‌کارگیری افزودنی مشتق شده از آمینو اسید و مایعات یونی بر پایه کاتیون ایمیدازولیوم [۱۹]

<sup>1</sup>Clathrate

<sup>2</sup>Coulomb interaction

بایستی به این نکته توجه داشت که خلوص مایعات یونی، اهمیت قابل توجهی در بهبود خواص روان-کنندگی و عملکرد افزودنی‌ها دارد. به‌طور مثال مایع یونی [BMIM]TFSA و افزودنی NBu-BnAsp با درجه خلوص بالا، روان‌کنندگی قابل توجه‌ای را مهیا نموده درحالی‌که خود مایع یونی [BMIM]TFSA خواص روان‌کنندگی قابل قبولی را نیز دارا می‌باشد [۲۰]. ارتباط میان ساختار مولکولی مایعات یونی و عملکرد آن‌ها در شکل ۴ نشان داده شده است. در حالت ایده‌آل، قسمت آنیونی مایع یونی بایستی خاصیت آگریزی داشته باشد تا سبب بهبود خواص روان‌کنندگی و پایداری حرارتی-اکسایشی شود [۲]. افزایش طول زنجیر آلکیل در حلقه ایمیدازولیوم سبب بهبود خواص اصطکاکی-شیمیایی می‌گردد اما کاهش پایداری حرارتی-اکسایشی را نیز در پی خواهد داشت [۲]. بنابراین درک ارتباط میان ساختار مولکولی و خواص روان‌کنندگی مایعات یونی باعث می‌شود بتوان یک طراحی صحیح و بهینه مولکولی را برای مایع یونی مورد نیاز انجام داد.



شکل ۴. ارتباط بین ساختار و خواص روان‌کنندگی مایعات یونی [۲]

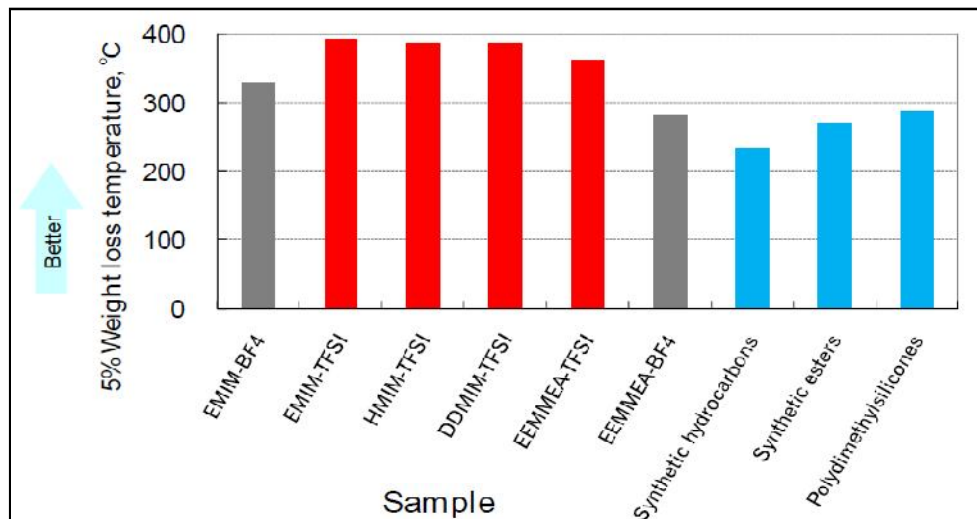
### پایداری حرارتی-اکسایشی مایعات یونی

هنگامی که سطوح جامد برخلاف یکدیگر حرکت می‌نمایند باعث ایجاد حرارت ناشی از اصطکاک می‌شوند، که در نهایت منجر به تغییر در ویسکوزیته روان‌کننده می‌گردد. همچنین اکسایش خود به خودی روان‌کننده در دماهای بالا نیز افزایش می‌یابد. این تغییرات اثرات مخرب در خواص روان‌کننده‌ها خواهد گذاشت. بنابراین یکی از ویژگی‌های مهم روان‌کننده‌ها پایداری حرارتی-اکسایشی می‌باشد.

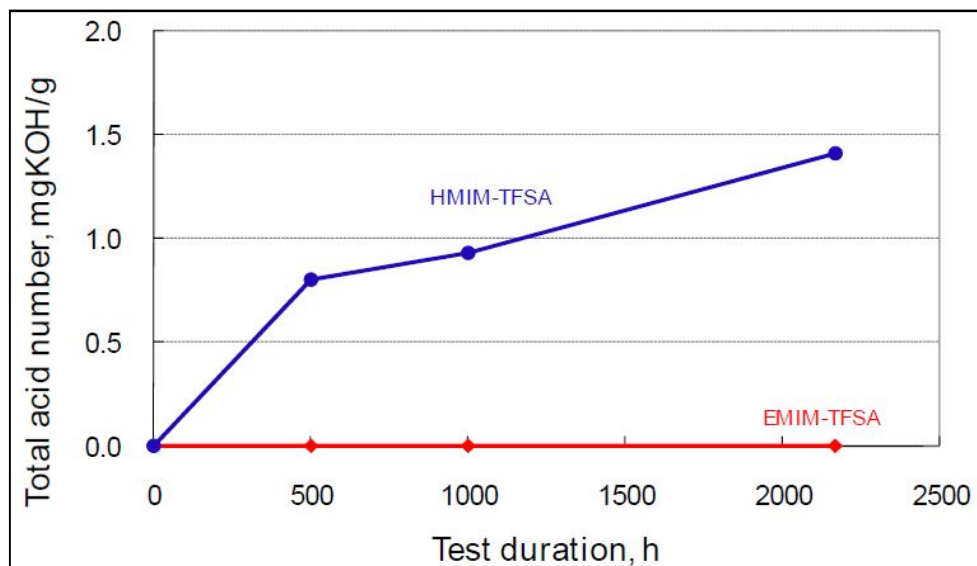
مایعات یونی پایداری حرارتی بالاتری نسبت به روغن‌های سنتتیک دارند. همان‌طوری که در شکل ۵ نشان داده شده است پایداری حرارتی یک مایع یونی به ساختار آنیون و کاتیون آن بستگی دارد [۲۱]. پایداری TFSA به‌طور چشم‌گیری بالاتر از  $\text{BF}_4^-$  می‌باشد. همچنین ۳-دی‌آلکیل‌ایمیدازولیوم، پایدارتر از



آمونیاک می‌باشد [۲۱]. بنابراین ارزیابی حرارتی برای کاربردهای عملی روانکارها ضروری و لازم می‌باشد. نتایج حاصل از حرارت‌دهی مایعات یونی در  $200^{\circ}\text{C}$  برای ۱۰۰۰ ساعت در حضور هوا نشان می‌دهد که مایع یونی [EMIM]TFSA به شکل یک مایع تیره تغییر یافته است ولی مایعات یونی [HMIM]TFSA و [DDMIM]TFSA در حین آزمایش تشکیل رسوب داده‌اند [۲۱]. همچنین عدد اسیدی کل<sup>۱</sup> مایع یونی [HMIM]TFSA در مدت اکسایش افزایش یافته است که در شکل ۶ نشان داده شده است.



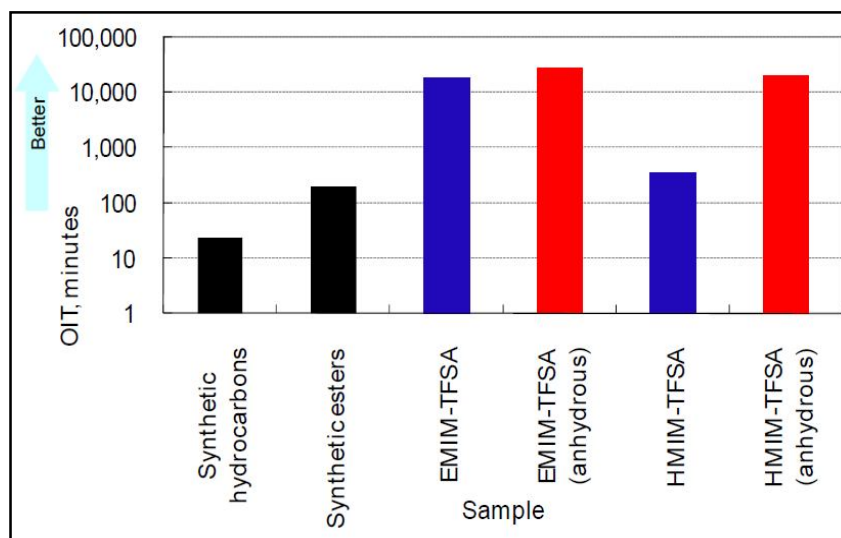
شکل ۵. تجزیه حرارتی - وزنی: اندازه‌گیری دما برای ۵٪ کاهش وزن [۲۱]



شکل ۶. تغییر عدد اسیدی کل با اعمال تنش حرارتی در  $150^{\circ}\text{C}$  [۲۱]

<sup>1</sup>Total Acid Number (TAN)

هنگامی که [HMIM]TFSA تحت تنش حرارتی در  $150^{\circ}\text{C}$  قرار می‌گیرد ۱- متیل‌ایمیدازول به‌دست می‌آید. شکست پیوند C-N در زنجیر آلکیل، اشاره به تجزیه کاتیون ایمیدازولیوم دارد [۲۱]. یکی از روش‌های ارزیابی پایداری حرارتی-اکسایشی روانکارها، آزمون اکسایش گوی چرخشی<sup>۱</sup> است که با استفاده از استاندارد ASTM D2272 انجام شده است [۲۲،۲۱]. در این آزمون ۵۰ گرم از نمونه همراه با ۵ میلی‌لیتر آب و ۵۲ گرم سیم مسی در یک اتوکلاو از جنس فولاد ضد زنگ قرار گرفت. سپس اکسیژن با فشار اولیه ۶۲۰ kPa دمیده شد و اتوکلاو در دمای  $150^{\circ}\text{C}$  شروع به چرخش نمود. آزمون تا رسیدن به فشار ۴۵۳ kPa ادامه یافت و مدت زمان کاهش فشار از ۶۲۰ تا ۴۵۳ kPa به عنوان زمان پذیرش اکسید شدن<sup>۲</sup> گزارش شد. شکل ۷ نتایج آزمون فوق را نشان می‌دهد. با توجه به شکل مایع‌یونی [EMIM]TFSA پایداری بهتری نسبت به روانکارهای سنتتیک معمول از خود نشان داده است. همچنین مایع‌یونی [HMIM]TFSA پایداری کم‌تری را نسبت به مایع‌یونی [EMIM]TFSA خصوصاً در حضور آب به نمایش گذاشته است. این نتایج به طور وضوح نشان می‌دهد که آب تأثیر منفی روی پایداری مایعات‌یونی دارد که یکی از دلایل بالاتر بودن پایداری آنیون‌های آب‌گریز نسبت به گونه‌های آب‌دوست می‌تواند باشد [۲۱،۲].



شکل ۷. نتایج آزمون اکسایش گوی چرخشی [۲۱]

### واکنش‌های اصطکاکی-شیمیایی و مکانیسم روان‌کنندگی مایعات‌یونی

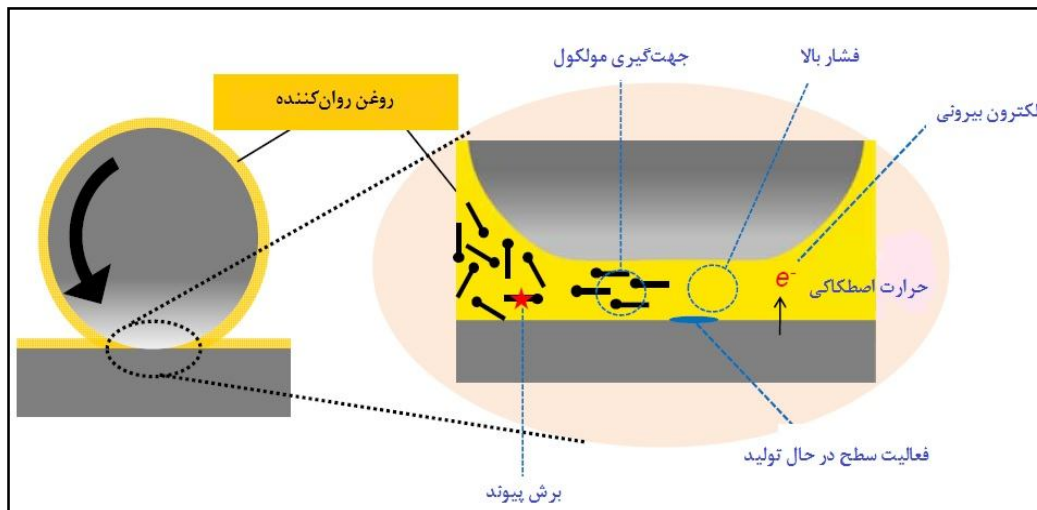
مطالعات بسیاری روی خواص روان‌کنندگی مایعات‌یونی صورت پذیرفته است اما چگونگی رفتار آن‌ها هنگام فرآیند اصطکاکی هنوز ناشناخته باقی مانده است. به طور کلی اعتقاد بر این است که مولکول‌های مایعات‌یونی روی سطح اصطکاکی در واکنش‌های فیزیکی و شیمیایی شرکت می‌نمایند و جذب سطحی نقش

<sup>1</sup>Rotating bomb oxidation test

<sup>2</sup> Oxidation induction time (OIT)

مهمی در تشکیل فیلم روانساز ایفا می‌کند [۸]. واکنش اصطکاکی-شیمیایی یک واکنش شیمیایی روانکارها است که روی سطوح سایشی اتفاق می‌افتد. بنابراین روانکارها به عنوان واکنش‌گر و سطوح سایشی به عنوان راکتور در نظر گرفته می‌شوند. در یک واکنش اصطکاکی-شیمیایی، انرژی مکانیکی تولید شده توسط اصطکاک نقش انرژی فعال‌سازی را برای واکنش فراهم می‌کند [۲۳]. گرمای تولید شده توسط اصطکاک یک منبع انرژی است که انرژی فعال‌سازی مورد نیاز برای انجام واکنش را فراهم می‌سازد. شیمییدان‌ها واکنش‌های اصطکاکی-شیمیایی را مورد مطالعه قرار داده‌اند [۲]. برای مثال، افزودنی‌های ضد سایشی از طریق واکنش‌های اصطکاکی-شیمیایی فیلم‌های مشخص ضد سایشی را تحت شرایط روانکاری ایجاد نموده‌اند.

کاجداس<sup>۱</sup> با توسعه مدل جذب سطحی به تفسیر اصولی مکانیسم کمک بسیاری نموده است [۲۴]. مینامی<sup>۲</sup> مدلی پیشنهاد داده است که بر مبنای آن، سطح سایشی به عنوان یک منطقه واکنش عمل می‌کند [۲]. پیشنهاد داده شده که روان‌کننده در میان سطوح سایشی متحمل فشار بسیار زیاد تا چندین گیگا پاسکال گردیده است. بنابراین واکنش‌هایی که به فشارهای بالا نیاز دارند، ممکن است در این شرایط انجام شود. تنش مکانیکی در جامدات بلورین باعث ساطع شدن الکترون‌ها از نقاط برجسته روی سطح فلز می‌شود. در نتیجه بار مثبت روی این سطح تشکیل شده و منجر به افزایش و تقویت جذب سطحی می‌شود. به طور قاطع، آنیون‌ها در مایعات یونی می‌توانند به آسانی جذب سایت‌های بار مثبت یک سطح فلزی سائیده شده گردند. برعکس کاتیون‌ها به طور متوالی، بر اساس اصل خنثی‌سازی الکترونی<sup>۳</sup>، تجمع می‌یابند [۶]. شکل ۸ مدل یک سطح سایشی را به عنوان منطقه واکنش نشان می‌دهد.



شکل ۸. مدل سطح سایشی به عنوان منطقه واکنش [۲]

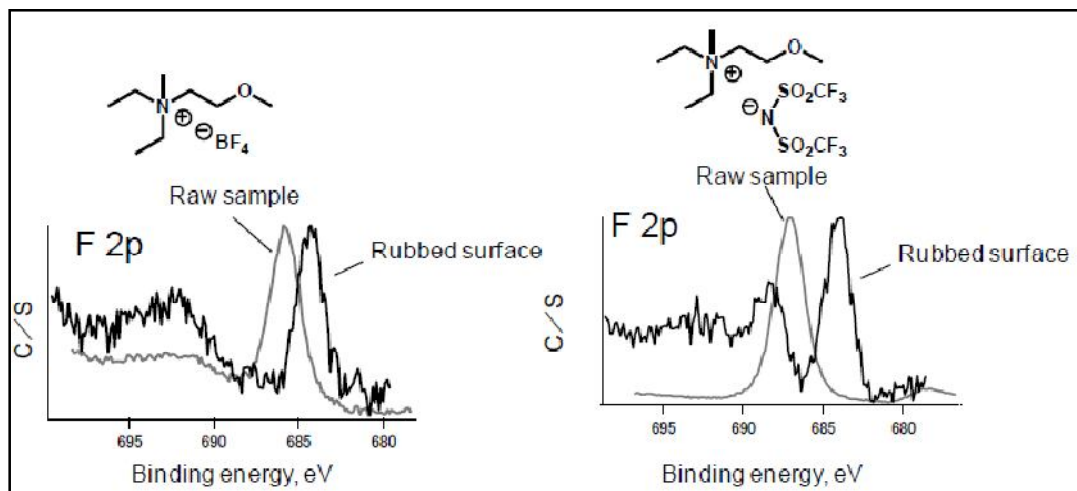
<sup>1</sup>Kajdas

<sup>2</sup>Minami

<sup>3</sup>Electro neutrality principle

به علت گرمای اصطکاک روی سطح نمونه و تشعشع الکترون در شرایط فشار بالا، واکنش‌های اصطکاکی-شیمیایی پیچیده توسط مایعات یونی صورت پذیرفته و یک فیلم محافظ متشکل از  $B_2O_3$ ،  $FeB$  و  $FeS$  و  $FePO_4$  روی سطوح روان‌کاری شده فلزی تشکیل می‌شود. فیلم محافظ از افزایش بیش‌تر سایش روی سطح فلزی جلوگیری می‌نماید [۸]. همچنین مدل جذب سطحی می‌تواند نقش طول زنجیر آلکیل را روی ویژگی‌های اصطکاکی-شیمیایی مایعات یونی توضیح دهد. آلکیل‌هایی با طول زنجیر بلندتر، باعث تشکیل ساختاری با دانسیته زیاد ناشی از افزایش آنتالپی می‌شوند. بنابراین موجب بهبود چشم‌گیر خواص اصطکاکی-شیمیایی می‌گردند. در شرایط سخت لغزشی، حتی حضور یک لایه جذب سطحی ممکن است سبب آسیب مکانیکی یا شعله‌ور شدن ناگهانی به دلیل افزایش دما گردد [۶].

طیف سنجی فوتوالکترون اشعه ایکس<sup>۱</sup>، یکی از مهم‌ترین روش‌های کاربردی در شیمی اصطکاکی می‌باشد. با استفاده از این روش می‌توان حالت شیمیایی عناصر را در مقیاس نانومتری مطالعه نمود [۲]. طیف فوتوالکترون اشعه ایکس یک سطح سایشی از جنس استیل که با نمک  $BF_4$  و  $TfSA$  روانکاری شده است در شکل ۹ نشان داده شده است [۱۰]. مقدار قابل توجهی فلئور روی سطوح سایشی شناسایی گردید. انرژی پیوند در  $686$  eV و  $688$  eV به ترتیب متناظر با فلئور در  $BF_4$  و  $TfSA$  می‌باشد. طیف یک تغییر در ساختار شیمیایی فلئور را پس از سایش نشان می‌دهد. در هر دو نمودار آنیون‌ها از طریق واکنش اصطکاکی-شیمیایی در انرژی پیوند  $684$  eV به فلورید فلزی تبدیل شده است. فلورید آبی در انرژی پیوند  $689$  eV با نمک  $TfSA$  روی سطح سایشی روانکاری شده باقی می‌ماند [۱۰]. مستندات محکمی از واکنش اصطکاکی-شیمیایی بخش کاتیون در این شرایط موجود نمی‌باشد. مکانیسم روان‌کنندگی و ضد سایشی مایعات یونی هنوز شناخته نشده و نیازمند مجموعه اطلاعات منظم و با قاعده می‌باشد که آزمایش‌های کنترل شده‌ای نیز بایستی انجام شود.



شکل ۹. طیف سنجی فوتوالکترون اشعه ایکس سطح سایشی [۱۰]

<sup>۱</sup> X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)

## مایعات یونی به عنوان افزودنی روانکارها

مایعات یونی می‌توانند به عنوان افزودنی‌ها در روغن‌های روانکار معمول مورد استفاده قرار گیرند. برای مثال مایعات یونی می‌توانند به پلی‌اترها، پلی‌استرها و حتی روغن‌های معدنی افزوده شوند و بهبود چشم‌گیری در عملکرد ضد سایشی روغن‌های پایه و کاهش هزینه‌ها ایجاد نمایند [۸]. از آنجا که افزودنی‌ها دارای قیمت بالایی هستند بنابراین جایگزینی افزودنی‌های معمول با مایعات یونی باید امکان‌پذیر و اقتصادی باشد.

### مایعات یونی در آب

فیلیپس<sup>۱</sup> و همکارانش برای اولین بار خواص اصطکاکی-شیمیایی مایعات یونی را به عنوان افزودنی به آب در روان‌کنندگی سرامیک‌های سیلیکون نیتريد مورد ارزیابی قرار دادند. این محققین دریافتند که افزودن مقدار کمی آب (کمتر از ۵ درصد وزنی) به مایعات یونی موجب کاهش فعالیت دوره‌ای<sup>۲</sup> سطوح لغزشی سرامیک-سرامیک از ۱۰۰۰ چرخه به فقط ۱۰۰ چرخه شده است [۲۵]. مکانیسم پیشنهادی آنها بر مبنای صاف شدن اولیه سطح توسط سایش مکانیکی، تشکیل فیلم‌های  $BF_x$  و  $PF_x$  بر روی سطح و ایجاد دو لایه الکتریکی از مولکول‌های مایع یونی بوده است. تغییرات حاصل باعث افزایش ویسکوزیته موضعی نزدیک سطح، افزایش توانایی تحمل فشار، کاهش اصطکاک و سایش گردیده است.

### مایعات یونی به عنوان افزودنی روغن‌های معدنی

خواص سایشی سطوح تماسی استیل SAE52100/آلومینیم ASTM 2011 تحت روانکاری روغن‌های معدنی پارافینی/نفتنی با افزودن یک درصد وزنی مایعات یونی بر پایه کاتیون ایمیدازولیوم مورد بررسی قرار گرفت [۲۶، ۲۷]. کلیه مایعات یونی بکار برده شده در این مطالعه به عنوان افزودنی، خواص روان‌کنندگی و ضد سایشی به مراتب بهتری نسبت به مایعات یونی خالص دارا بودند که به دلیل تشکیل لایه‌های روان‌کننده جذب سطحی شده در فصل مشترک استیل/آلومینیم می‌باشد. کو<sup>۳</sup> و همکارانش خواص روان‌کنندگی مایعات یونی بر پایه آمونیاک و ایمیدازولیوم را به عنوان یک روان‌کننده خالص و همچنین به عنوان افزودنی‌های روغن موتور 15W40 در روان‌کاری حلقه پیستون روکش‌دار شده با کروم در برابر سطح چدنی ارزیابی نمودند [۲۸]. این محققین مشاهده نمودند که مایعات یونی خالص باعث کاهش ۱۷ تا ۵۵ درصدی اصطکاک و ۲۱ تا ۳۴ درصدی سایش در مقایسه با روغن موتور دیزل 15W40 شده‌اند. همچنین افزودن ۵ درصد حجمی مایع یونی به روغن معدنی، موجب کاهش ۴۵ درصدی سایش شده است. این نتایج حاکی از توانایی شگرف مایعات یونی در استفاده از آنها به عنوان روان‌کننده یا افزودنی برای موتورهای دیزلی شده است.

<sup>1</sup>Phillips

<sup>2</sup>Running-in period

<sup>3</sup>Qu

## مایعات یونی به عنوان افزودنی روغن‌های سنتتیک

تعدادی از مایعات یونی بر پایه کاتیون آلکیل ایمیدازولیوم به عنوان افزودنی در گریس پلی‌اوره برای تماس استیل/استیل مورد مطالعه قرار گرفته است [۲۹]. نتایج نشان می‌دهد افزودن ۱ درصد وزنی مایع یونی می‌تواند موجب کاهش قابل توجه اصطکاک و بهبود خواص ضد سایشی گریس پلی‌اوره در مقایسه با گریس پایه محتوی ۱ درصد وزنی دی‌آلکیل دی‌تیوفسفات روی<sup>۱</sup> شود. همچنین موجب کاهش اصطکاک و بهبود خواص ضد سایشی در دمای بالاتر از دمای اتاق گردیده است. نتایج حاصل شده به تشکیل یک فیلم محافظ سطحی محتوی  $FeF_2$  و ترکیبات نیتريد محتوی پیوندهای P-O و نیز امتزاج‌پذیری خوب مایعات یونی با گریس پایه نسبت داده می‌شود.

## چالش‌های روان‌کنندگی مایعات یونی و راه‌حل‌ها

### اصطکاک و خوردگی

به طور کلی واکنش‌های اصطکاکی-شیمیایی مایعات یونی با سطوح فلزی، فیلم ضد سایشی خوبی را روی سطوح در حال اصطکاک تحت فشار بسیار زیاد ایجاد می‌کنند. از طرفی یک واکنش بسیار قوی منجر به خوردگی شدید در زیر لایه<sup>۲</sup> خواهد شد. خوردگی ناشی از مایعات یونی اغلب ناشی از آنیون‌های محتوی فلئوئور یعنی  $PF_4^-$  و  $BF_4^-$  می‌باشد. آنیون‌های ذکر شده به رطوبت بسیار حساس بوده و در اثر آب‌کافت، تولید می‌نمایند و در نتیجه باعث فرسایش زیرلایه‌ها و آلودگی محیط زیست می‌گردند [۶]. همچنین قطبیت بالای مایعات یونی، قابلیت جذب آب را در آن‌ها افزایش می‌دهد. کاهش میزان آب، به طور چشم‌گیری خوردگی را کاهش خواهد داد. همچنین به کمک یک روش آب‌زدایی مخصوص، می‌توان محتوی آب را تا چند ده ppm کاهش داد. جایگزینی آنیون‌های  $PF_4^-$  و  $BF_4^-$  با آنیون‌های آب‌گریز یا با آنیون‌های فاقد فلئوئور، یک روش ممکن برای کاهش آب‌کافت می‌باشد [۶].

### اکسایش

تغییر رنگ شدید مایعات یونی در آزمون‌ها، بیانگر رخ دادن یک واکنش اکسایشی می‌باشد [۶]. تحقیق در مورد آزمون حرارتی-اکسایشی و فراریت مایعات یونی توسط مینامی و همکارانش صورت پذیرفته است [۲۱]. تغییرات در ویسکوزیته و رنگ نمونه‌ها در  $200^\circ C$  بعد از مدت زمان ۱۰۰۰ ساعت مشاهده شده است. در تحقیق انجام شده، مایع یونی  $[C_{12}im]Tf_2N$  و دو مایع یونی آمونیاکی با اعمال تنش حرارتی رقیق شده و همه آن‌ها به رنگ تیره تغییر یافتند. همچنین ویسکوزیته روغن PFPE و روغن سیلیکون افزایش یافته و روغن PAO حتی در مدت زمان کوتاهی به شدت دچار تغییرات حرارتی و اکسایشی گردید. مکانیسم اکسایشی نیازمند مطالعه بیش‌تر در آینده می‌باشد. دانشمندان عقیده دارند که پیوند C-H کربن نوع دوم در کاتیون ایمیدازولیوم پایدار نبوده و می‌تواند در واکنش اصطکاکی-شیمیایی شرکت نماید

<sup>1</sup> Zinc dialkyldithiophosphate(T204)

<sup>2</sup>Substrate

[۳۰]. پروتون زدایی از این کربن نوع دوم، منجر به تشکیل بازهای کربنی خنثی خواهد شد که می‌توانند در واکنش حرارتی-اکسایشی شرکت کنند. جایگزینی هیدروژن این کربن با گروه متیل، موجب بهبود پایداری اکسایشی می‌گردد [۳۲،۳۱]. با به‌کارگیری مایعات یونی مقاوم در برابر خوردگی در روانکاری زیر لایه‌های خنثی، خوردگی و واکنش اکسایشی-کاتالیستی زیر لایه را می‌توان به حداقل رسانید. به طور ذاتی این زیر لایه‌ها، دارای موادی به شکل توده بوده و در برابر خوردگی مقاوم می‌باشند. به‌طور مثال می‌توان به ترکیبات پلیمری یا سرامیک‌های فلزی، ترکیبات بین‌فلزی<sup>۱</sup> یا موادی با سطح پوشش‌دار شده از ضد خوردنده‌ها مثل پلاسمای ازت‌دهی اشاره نمود [۳۳،۶].

### نتیجه‌گیری و چشم‌انداز آینده

مایعات یونی دارای خواص منحصربه‌فرد زیادی شامل فراریت ناچیز، غیرقابل اشتعال بودن، پایداری حرارتی بالا، نقطه ذوب پایین و هدایت حرارتی بالا می‌باشند. مایعات یونی حتی بدون هر نوع ماده افزودنی، خواص روانکاری و ضد سایشی بسیار بهتری نسبت به روغن‌های سنتتیک معمولی داشته و گزینه بسیار مناسبی جهت کاهش هزینه‌ها خواهند بود. طراحی مولکولی درست مایعات یونی نه تنها سبب بهبود امتزاج‌پذیری آن‌ها با سایر روغن‌ها شده و آن‌ها را کاملاً منطبق با محیط‌های مختلف می‌سازد، بلکه موجب بهبود قابل توجه خواصی مانند خاصیت ضد سایشی، ضد خوردگی و افزایش قابلیت تشکیل فیلم روان‌کاری محافظ خواهد شد. یکی از ویژگی‌های مهم روان‌کننده‌های خوب پایداری حرارتی-اکسایشی بالا می‌باشد. مایعات یونی پایداری حرارتی بالاتری نسبت به روغن‌های سنتتیک دارند. مایعات یونی می‌توانند به عنوان افزودنی‌ها در روغن‌های روانکار معمول مورد استفاده قرار گیرند. از آنجایی که افزودنی‌ها دارای قیمت بالایی هستند بنابراین جایگزینی افزودنی‌های معمول با مایعات یونی باید امکان‌پذیر و اقتصادی باشد. واکنش‌های اصطکاکی-شیمیایی مایعات یونی با سطوح فلزی، فیلم ضد سایشی خوبی را روی سطوح در حال اصطکاک تحت فشار بسیار زیاد ایجاد می‌کنند. به طور کلی در استفاده از مایعات یونی به عنوان روانکارها مشکلاتی وجود دارد که اغلب آن‌ها با طراحی مولکولی و بررسی مکانیسم عملکرد آن‌ها حل خواهند شد.

### منابع

1. Jost H.P., Lubrication: Tribology, Education and Research, Report on the Present Position and Industry's Needs (submitted to the Department of Education and Science by the Lubrication Engineering and Research) Working Group, H.M. Stationery Office, 1966.
2. Minami I., Ionic Liquids in Tribology, *Molecules*, 14(6), 2009, 2286-2305.
3. Somers A. et al., A Review of Ionic Liquid Lubricants, *Lubricants*, 1(1), 2013, 3-21.
4. Ye C. et al., Room-Temperature Ionic Liquids: A Novel Versatile Lubricant, *Chem Commun (Camb)*, 21, 2001, 2244-2245.
5. Welton T., Room-Temperature Ionic Liquids, Solvents for Synthesis and Catalysis, *Chemical Reviews*, 99(8), 1999, 2071-2084.

<sup>1</sup>Intermetallic

6. Zhou F. Liang Y. and Liu W., Ionic Liquid Lubricants: Designed Chemistry for Engineering Applications, *Chemical Society Reviews*, 38(9), 2009, 2590-2599.
7. Fox M.F. and Priest M., Tribological Properties of Ionic Liquids as Lubricants and Additives, Part 1: Synergistic Tribofilm Formation Between Ionic Liquids and Tricresylphosphate, *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part J: Journal of Engineering Tribology*, 222(3), 2008, 291-303.
8. Mohammad A., *Green Solvents II: Properties and Applications of Ionic Liquids*, Springer, 2012.
9. Rudnick L.R., Summary of Lubricant Standard Test Methods and Some Product Specifications, in *Lubricant Additives: Chemistry and Applications*, CRC Press, 2003.
10. Kamimura H. et al., Effect and Mechanism of Additives for Ionic Liquids as New Lubricants, *Tribology International*, 40(4), 2007, 620-625.
11. Kamimura H. et al., Effects of Carboxylic Acids on Friction and Wear Reducing Properties for Alkylmethyl Imidazolium Derived Ionic liquids, *Tribology Online*, 1(2), 2006, 40-43.
12. Bowden F.P. and Tabor D., *The Friction and Lubrication of Solids*, Clarendon Press, 1958.
13. Itoh T. et al., Design of Alkyl Sulfate Ionic Liquids for Lubricants, *Chemistry Letters*, 38(1), 2009, 64-65.
14. Minami I. et al., The Tribological Properties of Ionic Liquids Composed of Trifluorotris(pentafluoroethyl) Phosphate as a Hydrophobic Anion, *Tribology Letters*, 30(3), 2008, 215-223.
15. Pirro D.M. and Wessol A.A., *Lubrication Fundamentals*, Taylor & Francis, 2001.
16. Reich R.A. et al., Base Oil Properties of Ionic Liquids, *Lubrication Engineering*, 2003, 16-20.
17. Liu X. et al., Benzotriazole as the Additive for Ionic Liquid Lubricant: One Pathway Towards Actual Application of Ionic Liquids, *Tribology Letters*, 23(3), 2006, 191-196.
18. Yu B. et al., Tribological Evaluation of  $\alpha,\omega$ -Diimidazolium Alkylene Hexafluorophosphate Ionic Liquid and Benzotriazole as Additive, *Tribology International*, 41(8), 2008, 797-801.
19. Minami I. et al., Improvement in the Tribological Properties of Imidazolium-Derived Ionic Liquids by Additive Technology, *Journal of Synthetic Lubrication*, 25(2), 2008, 45-55.
20. Rounds F.G., Some Effects of Nonhydrocarbon Base Oil Constituents on the Friction and Surface Coating Formation Obtained with Three Additives, *ASLE Transactions*, 11, 1968, 19-30.
21. Minami I. Kamimura H. and Mori S., Thermo-Oxidative Stability of Ionic Liquids as Lubricating Fluids, *Journal of Synthetic Lubrication*, 24(3), 2007, 135-147.
22. Booser E.R., *CRC Handbook of Lubrication and Tribology, Volume III: Monitoring, Materials, Synthetic Lubricants, and Applications*, Taylor & Francis, 1993.
23. Pawlak Z., *Tribochemistry of Lubricating Oils*, Elsevier Science, 2003.
24. Kajdas C., Importance of Anionic Reactive Intermediates for Lubricant Component Reactions with Friction Surfaces, *Lubrication Science*, 6(3), 1994, 203-228.
25. Phillips B.S. and Zabinski J.S., Ionic Liquid Lubrication Effects on Ceramics in a Water Environment, *Tribology Letters*, 2004, 17(3), 533-541.
26. AE J. et al., Room Temperature Ionic Liquids as Lubricant Additives in Steel–Aluminium Contacts: Influence of Sliding Velocity, Normal Load and Temperature, *Wear*, 261, 2006, 347–359.





27. AE J. et al., 1-N-Alkyl-3-Methyl Imidazolium Ionic Liquids as Neat Lubricants and Lubricant Additives in Steel–Aluminium Contacts, *Wear*, 260, 2006, 766–782.
28. Qu J. et al., Ionic Liquids as Novel Lubricants and Additives for Diesel Engine Applications, *Tribology Letters*, 35(3), 2009, 181-189.
29. Cai M. et al., Alkyl Imidazolium Ionic Liquids as Friction Reduction and Anti-Wear Additive in Polyurea Grease for Steel/Steel Contacts, *Tribology Letters*, 40(2), 2010, 215-224.
30. Amyes T.L. et al., Formation and Stability of N-Heterocyclic Carbenes in Water: The Carbon Acid  $pK_a$  of Imidazolium Cations in Aqueous Solution, *Journal of the American Chemical Society*, 126(13), 2004, 4366-4374.
31. Yao M. et al., High-Temperature Tribological Properties of 2-Substituted Imidazolium Ionic Liquids for  $Si_3N_4$ -Steel Contacts, *Tribology Letters*, 32(2), 2008, 73-79.
32. Yao M. et al., Bis Imidazolium Ionic Liquids as the High-Performance Antiwear Additives in Poly(ethylene glycol) for Steel–Steel Contacts, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 1(2) 2009, 467-471.
33. Xia Y. et al., Tribological Properties of Plasma Nitrided Stainless Steel Against SAE52100 Steel under Ionic Liquid Lubrication Condition, *Tribology International*, 39(7), 2006, 635-640.