

界面制御技術を用いた水溶性切削油の高性能化

Improving Performances of Water Soluble Cutting Oil Using Interface Control Technologies

出光興産（株） （正）*岡野 知晃 （正）浅田 佳史 （正）服部 秀章

Tomoaki Okano*, Keiji Asada*, Hideaki Hattori*

* Idemitsu Kosan Co, Ltd.

1. はじめに

近年、金属加工油や作動油等の分野において、潤滑油の漏洩・発熱の防止や飛散による火災の発生を未然に防止する目的で水系潤滑剤が広く使用されており、特に金属加工の一種である切削加工の分野においては、水溶性切削油が広く普及している。水溶性切削油の要求性能は、工具・被加工材間の潤滑性、消泡性、防錆性などの水系潤滑剤特有の性能に加え、近年では工場における作業者の安全性を意識した作業環境性など多岐にわたり、これらの異なる性能を高い次元で実現する必要がある。中でも、水溶性切削油の主要な要求性能である潤滑性および消泡性は、主成分である界面活性剤（脂肪酸アミン塩）の種類に大きく依存する。これら潤滑性および消泡性は相反する関係にあり、両立することは非常に困難とされていた。本研究では、周波数変調原子間力顕微鏡（FM-AFM）および中性子反射率測定（NR）を用いた固／液界面における吸着特性評価手法および、動的表面張力測定を用いた気／液界面における吸着特性評価手法を、それぞれ新たに確立した。これら手法を相補的に用いることで、各種界面における脂肪酸アミン塩の吸着性の制御が可能となり、脂肪酸アミン塩の最適な分子構造選定が可能となったため、報告する。

2. 固／液界面における脂肪酸の吸着挙動解析^{1,2)}

水溶性切削油に主として配合されている脂肪酸アミン塩は、金属表面に吸着することで潤滑性や防錆性等の性能を発揮すると考えられている。これら性能は、脂肪酸アミン塩の構造や極性の違い、また適用する金属種や表面状態の違いが影響することがこれまでの研究で示され、固／液界面における吸着状態によって大きく変化すると考えられているものの、その吸着状態は未だ不明点が多い現状である。これら固／液界面における吸着挙動を明らかにすべく、FM-AFM および NR の 2 つの手法を相補的に用いることで、詳細な把握を試みた。

脂肪酸の構造が固／液界面における吸着挙動に及ぼす影響を検討すべく、モデル化合物として、同炭素数で片末端に脂肪酸構造を有するデカン酸ナトリウム（分子鎖長約 1.7nm）を、両末端に脂肪酸構造を有するセバシン酸二ナトリウム（分子鎖長約 2.0nm）をそれぞれ選定し、評価を実施した。Fig. 1 に、FM-AFM を用いて測定した、デカン酸ナトリウム水溶液-鉄界面およびセバシン酸二ナトリウム水溶液-鉄界面における断面画像をそれぞれ示す。Fig. 1 より、デカン酸ナトリウムの断面画像は鉄表面と平行に明暗の線が観測され、吸着層の存在が明確に認められた一方で、セバシン酸二ナトリウムの断面画像は明暗の線が観測されず、吸着層の存在が明確には認められなかった。本結果に加え、NR による測定を実施した結果、デカン酸ナトリウムとセバシン酸二ナトリウムでは、散乱長密度が異なる吸着層が形成されていることが確認された。

デカン酸ナトリウムの水中における分子鎖長が約 1.7nm であることを考慮すると、FM-AFM で観測された 3.5nm の吸着膜は分子が鉄表面に平行に 2 層配列して構造化された吸着層であると示唆される。一方セバシン酸二ナトリウムは FM-AFM で周波数シフトが観測されなかったが、NR より鉄表面に吸着膜が形成していることが確認できた。2 層配列に構造化された吸着膜を形成するデカン酸ナトリウムは、セバシン酸二ナトリウムと比較して摩擦係数低減効果を有していることから、固／液界面における吸着状態が大きな影響を及ぼしており、低摩擦化には構造化された吸着膜が有効であることが明らかとなった。

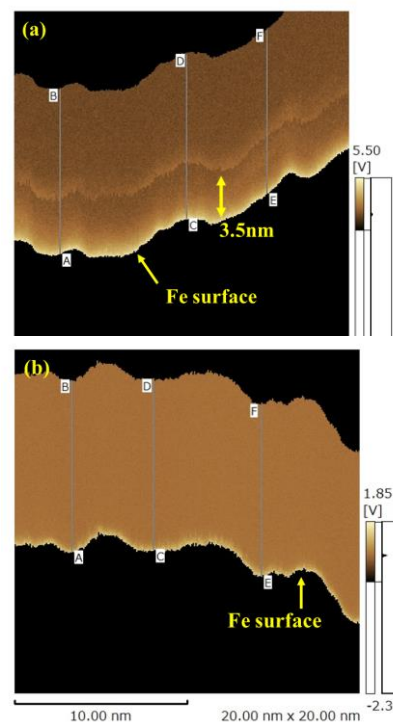


Fig. 1 Cross-sectional images of the interface by FM-AFM

(a) Sodium decanoate / Fe
(b) Disodium sebacate / Fe

3. 気／液界面における脂肪酸の吸着挙動解析

水溶性切削油に主として配合されている脂肪酸アミン塩は、気／液界面に吸着することで泡を安定化させる働きを有しており、主に消泡性に大きく影響を及ぼす。固／液界面における吸着挙動と同様に、脂肪酸アミン塩の構造や極性が気／液界面における吸着挙動に大きな影響を及ぼすと考えられているものの、未だ体系化されていない。これら気／液界面における吸着挙動を明らかにすべく、動的表面張力測定を用いることで、詳細な把握を試みた。

脂肪酸アミン塩の構造、特に脂肪酸のアルキル鎖長が気／液界面における吸着に及ぼす影響を把握すべく、様々な

アルキル鎖長の脂肪酸アミン塩を調整し、評価を実施した。動的表面張力測定による評価には、以下の Hua and Rosen の経験式によって導出される、最大動的表面張力低下速度 (V_{\max}) を用いた。³⁾ ここで、 $\gamma(t)$ は各表面寿命における動的表面張力値を、 t は表面寿命を、 γ_0 は水の表面張力を、 γ_m は動的表面張力のメソ平衡値を、 t^* は $(\gamma_0 - \gamma_m)$ が 1/2 になる時間を、 n は定数をそれぞれ示している。

$$\gamma(t) = \gamma_m + \frac{\gamma_0 - \gamma_m}{1 + \left(\frac{t}{t^*}\right)^n} \quad (1)$$

$$\frac{d\gamma(t^*)}{dt} = \frac{n(\gamma_0 - \gamma_m)}{4t^*} = V_{\max} \quad (2)$$

Fig. 2 に各種脂肪酸アミン塩におけるアルキル鎖長と V_{\max} 算出結果の関係性を示す⁴⁾。Fig.2 より、脂肪酸アミン塩のアルキル鎖長が増加するに従い V_{\max} が大きくなる傾向があり、強い相関も認められた。また、 V_{\max} と消泡性の間にも強い相関が認められ、 V_{\max} が消泡性の定量化パラメータと成り得ることが示唆された⁵⁾。この V_{\max} を用いて脂肪酸アミン塩の探索を実施した結果、脂肪酸のアルキル鎖に特殊な官能基を導入することによって、鎖長を長くしても V_{\max} が小さい、つまり気/液界面への吸着を抑制可能（消泡性に優れる）であることを見出した。

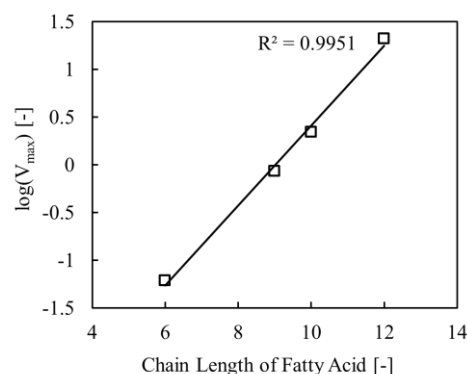


Fig. 2 Relationship between $\log(V_{\max})$ and chain length of fatty acid

4. 水溶性切削油開発への適用

上記にて確立した固/液界面および気/液界面での吸着制御技術を駆使することで、固/液界面では緻密な吸着膜を形成しながら、気/液界面での吸着を抑制可能な、特殊脂肪酸アミン塩を見出した。本研究で見出した脂肪酸アミン塩を適用した水溶性切削油（開発油）を用いて、イオン交換水にて5%に希釈した条件で、アルミ合金（A6061）におけるタップ加工時のトルク測定を実施した結果を Fig. 3 に示す。Fig.3 より、開発油はアルミ合金に対して従来油対比で高い潤滑性を示した。また、消泡剤を抜いた開発油・従来油における動的表面張力測定結果および V_{\max} 算出結果を Fig. 4 に示す。Fig. 4 より、開発油の V_{\max} は従来油対比で小さい値を示しており、消泡性に優れることがわかった。このように、固/液界面および気/液界面における脂肪酸アミン塩の吸着を分子構造から制御することで、潤滑性および消泡性を高い次元で両立した水溶性切削油の開発に成功した。

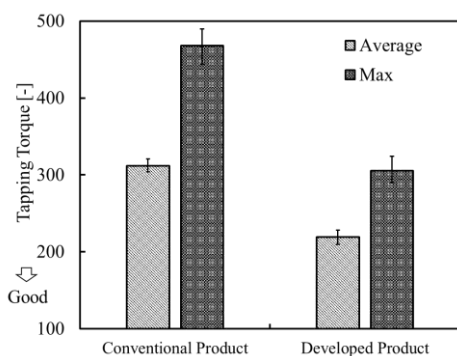


Fig. 3 Tapping torque test result of developed product

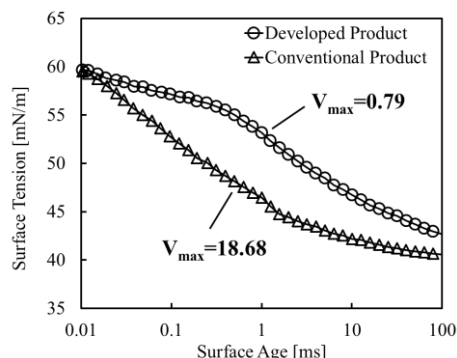


Fig. 4 Experimental and calculated Dynamic surface tension results of developed product

5. まとめ

脂肪酸アミン塩の固/液界面および気/液界面における吸着挙動に着目し、水溶性切削油の性能向上検討を行った。

- (1) FM-AFM および NR を駆使し、固/液界面における脂肪酸アミン塩の吸着挙動把握を試みた結果、低摩擦化には構造化された吸着膜の方が有効であることが明らかとなった。
- (2) 動的表面張力測定から算出されるパラメータ（最大動的表面張力低下速度（ V_{\max} ））を用いることで、気/液界面における脂肪酸アミン塩の吸着挙動を解析可能であることを新たに見出した。

本研究にて得られた知見を活かし、従来相反する性能であった潤滑性および消泡性を両立可能な特殊脂肪酸アミン塩を見出した。また本特殊脂肪酸アミン塩を採用した水溶性切削油「ダフニー アルファクール EX-1（エマルジョンタイプ）, WX-1（ソルブルタイプ）」をそれぞれ新たに開発し、上市した。

6. 参考文献

- 1) 服部秀章, 平山朋子, 山田悟史: トライボロジー会議 2016 春東京 予稿集 B37.
- 2) 服部秀章, 平山朋子, 山田悟史: トライボロジー会議 2016 秋新潟 予稿集 E31.
- 3) XY Hua, MJ Rosen, Journal of Colloid and Interface Science, 124, 2, 652-659(1988).
- 4) 岡野知晃, 服部秀章: トライボロジー会議 2017 秋高松 予稿集 F47.
- 5) 特開 2020-034458 消泡性評価方法、水系潤滑剤の製造方法、水系潤滑剤、及びクーラント