

# 塑性加工油における油性剤の吸着特性に与える基油組成の影響

## Influence of base oil structures on adsorption properties of oiliness additives in metal forming fluids

ENEOS (正) \*山岸 純也 (正) 小野寺 拓 (正) 置塩 直史 (非) 眞名井 康

(正) 柴田 潤一 (正) 八木下 和宏

Junya Yamagishi\*, Tasuku Onodera\*, Tadashi Oshio\*, Yasushi Manai\*, Junichi Shibata\*, Kazuhiro Yagishita\*

\* ENEOS Corporation

### 1. 緒言

潤滑油を設計する際は、化学構造に基づく基油の特性を理解した上で要求性能に合った基油を選定することが重要である。同じ炭化水素系基油であっても、その組成によって油性剤の効能が異なることが知られており、例えば、塑性加工油では、炭化水素系基油の組成が油性剤の吸着特性に大きな影響を与えることが報告されている<sup>1-2)</sup>。しかしながら、基油組成と油性剤の吸着特性の関係について、詳細なメカニズム解明には至っていない。そこで本研究では、塑性加工試験による各種基油における油性剤の効能評価およびニューラルネットワークポテンシャル (NNP)<sup>3-4)</sup>に基づく分子シミュレーションによる吸着特性の評価を実施し、組成の異なる各基油中での油性剤の吸着メカニズムを検討した。

### 2. 研究方法

#### 2.1 評価油

本検討では、化学構造が異なる 3 種類の基油 (ノルマルパラフィン, イソパラフィン, ナフテン) を用いた。それぞれの基油に 1-dodecanol (純度 98.0 %, NACALAI TESQUE 製) を 53.7 mmol/kg (1.0 mass%) 添加して評価油を調製した。各基油の粘度性状と組成比を Table 1 に示した。

Table 1 Base oil compositions and kinetic viscosities at 40°C

Hydrocarbon type		unit	Normal paraffin	Isoparaffin	Naphthene
	Straight	%	99.6	0.0	0.0
	Branch	%	0.2	99.9	0.1
	Ring	%	0.2	0.1	99.9
Kinetic Viscosity (40°C)		mm <sup>2</sup> /s	1.495	1.235	1.858

#### 2.2 加工試験の条件

Figure 1 に示した平板摺動試験を実施し、各評価油における加工性能を評価した。同試験では、評価油を塗布した試験片の上端をチャックで固定して、試験片を一定荷重で挟み込み、上方向に引き抜く際の荷重の最大値 (最大引拔荷重) を室温下で測定した。試験条件の詳細を Table 2 に示す。

Table 2 Experimental conditions of the flat sliding friction test

	unit	
Material	-	A1050P (Aluminum)
Test specimen size	mm	0.8×30×300
Load	kN	1.5
Drawing velocity	mm/min	100
Drawing distance	mm	100

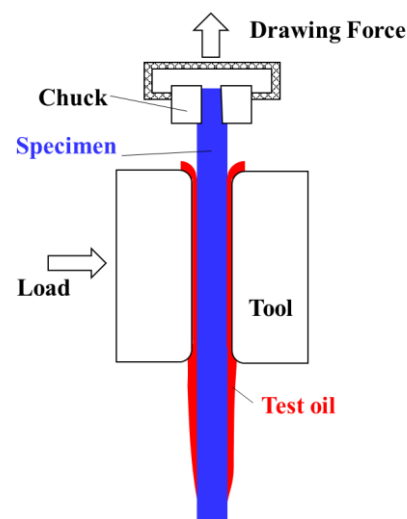


Fig.1 Schematic diagram of the flat sliding friction test.

### 2.3 分子シミュレーション

油性剤の拡散・吸着挙動を明らかにするため、汎用原子レベルシミュレータ Matlantis<sup>TM3</sup>を用いて分子動力学 (MD) 計算を行った。Matlantis<sup>TM</sup>は、第一原理計算の結果を機械学習した NNP に基づき、高精度かつ超高速に表面・界面の現象を追跡できる<sup>4)</sup>。計算モデルを Fig. 2 に示す。2 枚のアルミニウム板の間に基油層をはさみ、上側から真実接触を模した面圧を与えた。基油の中央付近に、油性剤として 1-dodecanol を 1 分子配置した。摺動試験と類似の炭素数 12 の基油 3 種 (ノルマルパラフィン, イソパラフィン, ナフテン) を検討した。温度 60°C, 面圧 0.5 GPa, 積分時間 1 fs とし、最大で  $5 \times 10^6$  ステップの MD 計算を行った。なお、分子配置・速度を変更し、各基油を含むモデルそれぞれについて 3 パターンの MD 計算を行った。

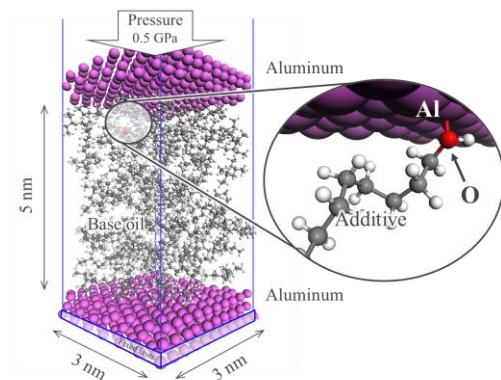


Fig.2 MD simulation model.

## 3. 結果と考察

### 3.1 加工試験の結果

平板摺動試験における各評価油の最大引拔荷重を Fig. 3 に示す。最大荷重の序列は低荷重順にイソパラフィン, ナフテン, ノルマルパラフィンとなり、イソパラフィンを基油に用いた評価油が最も優れた性能を示した。油性剤としてドデカノールを同一濃度で添加しているにも関わらず、基油の組成によって加工性能が異なる結果であった。既報と同様<sup>1)</sup>、基油の組成で大きく異なる結果が得られた。

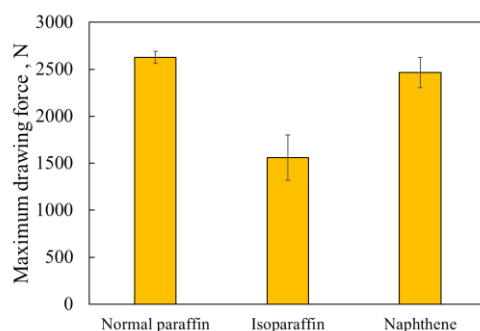


Fig.3 Maximum drawing force in flat sliding friction tests.

### 3.2 油性剤の拡散・吸着シミュレーション

次に、MD 計算を行って、各基油中における油性剤挙動を追跡した。時間経過に伴い、油性剤は基油分子の間を泳動し、やがて上下どちらかのアルミニウム板表面に吸着した。Fig. 2 中の丸枠内に示した図のように、油性剤の水酸基 O 原子と Al 原子との間の化学結合によって吸着した。油性剤の吸着にかかった時間を Fig. 4 に示す。吸着時間は、分子配置・速度の異なる MD 計算 3 回分の平均である。図より、イソパラフィン中において油性剤が最も早く吸着し、ナフテン, ノルマルパラフィンの順に吸着時間が長くなった。これは 3.1 節で述べた最大引拔荷重の序列と一致する。油性剤が即座に加工対象物の表面に吸着できれば、低摩擦化が進みやすく、加工性能の高さに直結するものと推察される。

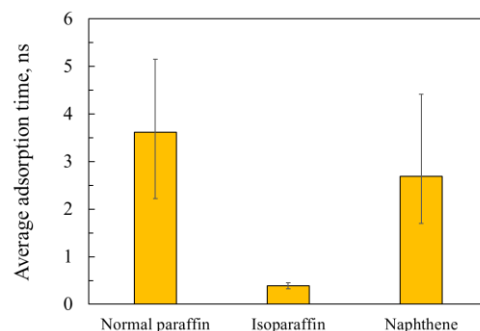


Fig.4 Average adsorption time of 1-dodecanol additive.

### 3.3 油性剤の吸着メカニズム

基油の分子構造が、油性剤の吸着時間を決定するメカニズムについて考察した。Fig. 5 には、MD 計算から得られた密度の分布を示す。図の縦軸は、Fig. 2 のモデルにおいて上側アルミニウム表面を 1, 下側アルミニウム表面を 0 とした相対位置である。図より、位置 0 や 1 の表面近傍では高密度化した基油吸着層を形成したことが示された。この中で、特に 2 層目の基油吸着層において基油種による明確な差異が生じた。ノルマルパラフィンやナフテンに比べ、イソパラフィンでは密度が低く、かつ表面から離れた位置に密度のピークが存在する。これは、イソパラフィンは分岐があることで油膜のパッキングが抑制され「疎な」基油吸着層を形成することを意味する。基油吸着層が疎であれば、油性剤の通り道ができ、容易に加工対象物の表面へ辿り着くことができる。一方、ノルマルパラフィンやナフテンの場合には「密な」基油吸着層を形成するため、油性剤の表面到達を妨げる。以上の考察から、イソパラフィンベースの加工油は油性剤が吸着しやすい状態をつくり出し、高い加工性能を発揮すると考えられる。

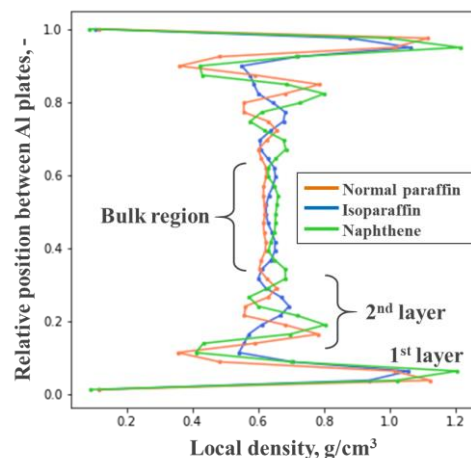


Fig.5 MD-obtained local density distribution for each oil film.

#### 4. 結言

- (1) 平板摺動試験を用いて、加工性能に与える基油組成の影響を評価した。その結果、イソパラフィンを適用した油剤が優れた加工性能を示した。
- (2) NNP に基づく MD 計算を行い、各基油中における油性剤分子の拡散・吸着挙動を解析した。基油構造の違いは油性剤の吸着時間に大きく影響し、イソパラフィン基油の場合に吸着時間が最も短い結果となった。
- (3) 油性剤の吸着時間は加工対象物の表面における基油吸着層のパッキングが影響する。ノルマルパラフィンやナフテンと比較して、イソパラフィンは疎な基油吸着層を形成するため、加工性能が向上したものと推測される。

#### 文献

- 1) J. Shibata, T. Wakabayashi & S. Mori, Tribology International. 40 (2007) 748-753.
- 2) M. Konishi & H. Washizu, Tribology International. 40 (2007) 748-753.
- 3) MATLANTIS, <https://matlantis.com/>.
- 4) 小野寺, 入口, 矢山, 渡邊, 高本, 品川, ニューラルネットワークポテンシャルに基づく汎用原子レベルシミュレータの開発と表面・界面系材料探索への応用, フロンティア, 3 (2021) 161-170.