

実用化技術に貢献する潤滑剤の役割

Role of Lubricants Contributing to Practical Application

香川大 (名誉) *若林 利明

Toshiaki Wakabayashi*

*Kagawa University

1. はじめに

“相対運動をして相互に影響しあう表面同士、ならびにそれに関連する諸問題と実際についての科学と技術”と定義されるトライボロジーは、いわば摩擦、摩耗と表面損傷、潤滑に関わる種々の現象を扱う科学技術分野であり、それら現象の技術的かつ学術的な理解を駆使して、さまざまな実用途での技術開発に重要な役割を演じている。たとえば相対運動をとともう新しい機構の登場や従来の仕組みの改良に際しては、トライボロジーにまつわる困難や問題に直面することもしばしばで、その解決を図るべく多くが努力を積み重ね、実用化を成し遂げたり、一層の効率化を実現したりといった成果につなげてきた。そして、そうした成果をもたらす取り組みの中で、潤滑剤が貢献する場面に遭遇したトライボロジストも少なくないと思われる。

このような観点で著者らは、これまでニアドライ加工における油剤の作用機構の解明や潤滑技術が抱える課題の克服などを目的に検討を行ってきた。そこで本報では、実用化技術に貢献する潤滑剤の役割について、必ずしも最新のものにはこだわらず、著者らが行ってきたニアドライ加工、エンジン油による低摩擦化、金属新生面によるグリースの分解と水素発生挙動などの研究内容を整理し、紹介する。

2. MQL 加工と切削油剤

2.1 MQL 方式によるニアドライ加工

完全なドライ切削ではなく、それに近い状態を維持しつつ切削油の使用量を最小化する方法を総称してニアドライ (Near-dry) 加工と呼び、その代表例が極微量潤滑油供給 (Minimal Quantity Lubrication) 方式を用いた MQL 加工である。MQL 加工は、毎時数〜数十 ml 程度の切削油をミスト状に微粒化し、これを搬送するための多量の気体 (キャリアガス、通常は圧縮空気) とともに加工点へ供給するもので、油剤が潤滑を行い、キャリアガスが切りくずの排出と加工点の冷却を部分的に担当する。この加工は、大量の切削油を使用する従来型の湿式加工に比べると数千から数万分の1程度と油剤量が極めて少ないにもかかわらず、切削抵抗の低減、工具摩耗の抑制、製品精度の向上等の点で遜色がなく、とくに鋼の加工を対象に生産現場への適用が進められてきた^{1,2)}。

MQL 加工用油剤として当初は、環境適合性の観点から植物油ベースのものが主流であったが、植物油は酸化安定性に劣り、長期の使用で粘着性劣化物質を生成するなど作業環境に悪影響を及ぼす。この対策として、より安定性が高く、生分解性を有する合成系ポリオールエステルをベースに、安全かつ切削性能に優れる画期的な MQL 加工用潤滑剤 (以降、PE) が開発され^{3,4)}、これも後押しして MQL 加工技術の普及が進んだ。

2.2 MQL 加工におけるエステル油剤の作用機構^{5,6)}

エステルは金属表面に吸着膜を形成し、潤滑効果を発揮する。そこで、 10^{-4} Pa まで切削室を真空にした後、目的とする化合物の気体を所定圧力で一定となるように導入し、この化合物が、金属の切削新生面にどのように吸着するかを質量分析計で定量的に測定できる雰囲気制御切削試験機を用いて、エステルなどの吸着挙動を調べた。ただし、導入可能な蒸気圧の制限から、実際の加工に用いる潤滑剤ではなく、エステルのモデル化合物としてプロピオン酸メチルを使用した。その導入圧は 10^{-1} Pa である。Figure 1は、被削材に JIS SCM435 鋼を用い、切削を開始する前の酸素の存在量 (横軸の質量分析計で検出されるイオン強度) を変化させ、森らの方法⁷⁾を適用してエステルと酸素両者の吸着活性を求めた結果である。酸素の量が増えるほどエステルと酸素のいずれも吸着活性が上昇することから、互いの吸着挙動は相補的であり、酸素がエステルの吸着膜形成を促進することがわかる。

以上の実験事実から、周囲に酸素が存在するとエステルの吸着能が向上し、より強固かつ良好な潤滑膜形成につながると推測される。そしてこの現象は、実際の MQL 加工でも生じている可能性が高い。すなわち、Fig. 2に示すように、加工部近傍は、通常給油の場合、主として切削油に囲まれた状態であるのに対し、MQL 供給の場合には、酸素を含む大量の空気と切削油であるエステル粒子が共存する環境にある。したがって、エステルの吸着能が空気中の酸素

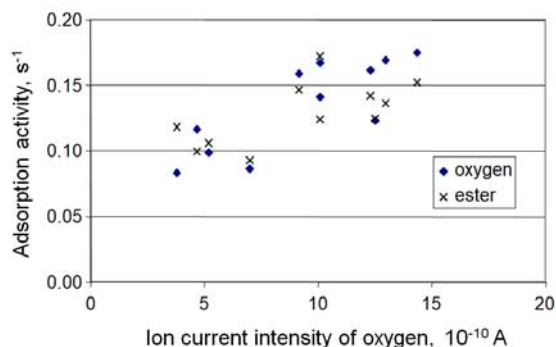


Fig. 1 Influence of ion current intensity of oxygen on adsorption activity

の助けで一段と向上するため、極微量にもかかわらず、優れた切削性能を与えると推定できる⁸⁾。

3. チタン合金のニアドライ加工

3.1 切削性能に及ぼす潤滑方式の影響^{9, 10)}

硬度が高く熱伝導率が低いといった難削性を持つチタン合金のニアドライ加工に関しては、オイルミストのみを供給する MQL 加工に加え、そこに少しでも冷却性を付与しようと、水溶性切削油剤のミスト、すなわちクーラントミスト (Coolant Mist: CM) による加工も同時に行うことができる複合ミスト (Hybrid Mist: HM) 供給装置を用いて検討した。この装置では、CM 供給を止めれば MQL 加工単独、逆にオイルミスト供給を止めれば CM 加工単独となり、乾式 (DRY) 加工、切削油剤を大量に使用する従来型の湿式 (WET) 加工も加えた5種類の潤滑方式について切削性能を比較した。

実験としては、チタン合金 (Ti-6Al-4V) を対象に、切削速度80m/min, 送り0.15mm/rev., 切込み0.5mm/radiusの旋削加工を行い、工具の逃げ面摩耗 (Flank wear) が0.2mmに達した時の切削距離を工具寿命として切削性能を評価した。MQL 加工では専用油 PE を50または100ml/h, CM 加工では潤滑剤の脂肪酸エステル、可溶化剤のポリエチレングリコール、防錆剤のジエタノールアミンを主成分とする市販 CM 加工用クーラント (10倍希釈) を200ml/h 供給し、WET 加工には JIS A1種第2号に規定される一般的なエマルジョンタイプの水溶性切削油 (10倍希釈) を用いた。

各潤滑方法で求めた工具寿命の測定結果を Fig. 3に示す。

DRY 加工と比較して、油剤を供給した場合はどの潤滑方法においても工具寿命が伸びており、とくに CM 加工では WET 加工にほぼ近い切削距離が得られている。すなわち、ミスト化した微量の水溶性切削油剤でも効果的に工具を冷却できたと判断される。一方で、HM 加工に関しては、CM 単独供給と比較してほぼ同等であり、CM に MQL 供給を加えても、さらなる切削性能の向上は認められなかった。

チタン合金の場合、CM 加工が単独で良好な切削性能を示したことから、CM 供給量の影響を調べたところ、この量が増加するほど切削距離が伸び、CM 供給量400ml/h では4000m と WET 加工より1000m 程度という、かなりの工具寿命延長効果が得られた。これは CM の供給量を増やすことで、冷却効果が向上したためと理解できる。しかしながら、冷却効果に関していえば、WET 加工の方が優れているはずであり、それを凌駕する CM 供給量400ml/h の結果は、冷却性能が高ければ高いほど工具寿命が延長するとは限らないことも意味しており、興味深い。

3.2 MQL 加工に対する液状ラノリンの効果¹¹⁾

切削加工は連続切削と断続切削に大別される。前者は工具が継続して被削材を削る方式で、その代表が旋削加工である。一方、後者はフライス加工やエンドミル加工に代表される多刃工具を用いた方式で、個々の工具切れ刃が切削と空転を繰り返す加工形態になり、その刃先の負荷は条件によって連続切削より高まる傾向を持つ。

チタン合金のニアドライ加工では、連続切削である旋削加工の場合、上述のとおり MQL より冷却性に優れる CM 加工の方が有効である。ところが断続切削では、切削時に極めて高温になった切れ刃が空転時に過度に冷却されることを繰り返す熱衝撃に起因して刃先の負担が増すため CM 加工が不利になり、熱衝撃抑制の点では、むしろ冷却性に劣る MQL 加工の方が有利と予想される。そこで、チタン合金の断続 MQL 加工を念頭に、その専用油 PE の性能を高めるように働く添加剤を探索した。

この探索で浮上したのが、羊毛に付着する脂質を精製した環境に優しい天然素材の液状ラノリンで、異なる構造の脂肪酸、 α -ヒドロキシ酸などと各種脂肪酸アルコールやステロール類などからなるエステルを主成分としている。これらは金属表面への化学吸着の起点となる極性基を有することから潤滑膜を形成しやすく、とくに α -ヒドロキシ酸は OH 基と COOH 基の両方を具備するため、より強い吸着による潤滑作用が期待される。実験としては、丸棒の側面を最外周から所定の厚みで軸方向に切削面が向かい合うように2ヶ所を削り落とし、これに円柱外周旋削を行うことで、模擬的な断続切削を実施した。その他の実験条件は3.1項で行った旋削加工と同様である。

Figure 4に実験における工具刃先の観察結果を示す。この図の(a)は油剤 PE のみを用いて断続 MQL 加工を行い、工具寿命に達したときの刃先であり、前逃げ面先端部には大きな欠けが認められた。一方、PE に液状ラノリンを10%添加した油剤 PE+L を用いた場合の刃先が Fig. 4(b)で、(a)の PE のみで工具寿命の判定となった切削距離と同じにもかかわらず、工具摩耗はほとんど進行していないことから、液状ラノリンのかなり優れた潤滑効果が実証できた。さらに、含有する α -ヒドロキシ酸をできるだけ少なくした液状ラノリン疑似エステルの NH を入手し、それを PE に10%添加した油剤 PE+NH も用いて、切削距離に対する逃げ面摩耗幅の変化、いわゆる工具摩耗曲線を求めた結果が Fig. 5で、 α -ヒドロキシ酸の潤滑作用が距離400m 以降の切削後半でも維持され、工具摩耗が抑制されたことを裏付けている。

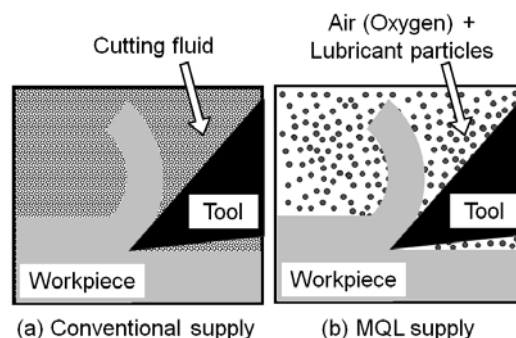


Fig. 2 Schematic illustration of the difference between (a) conventional supply and (b) MQL supply

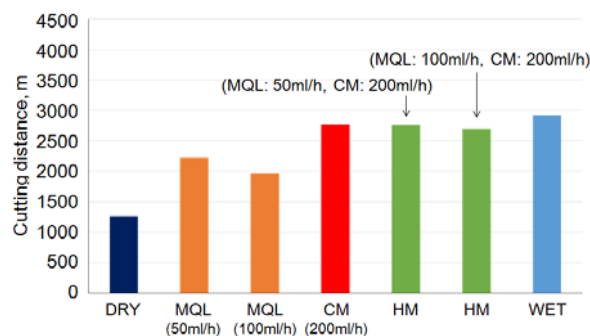


Fig. 3 Results of cutting distance after tool life judgment under various lubricating conditions

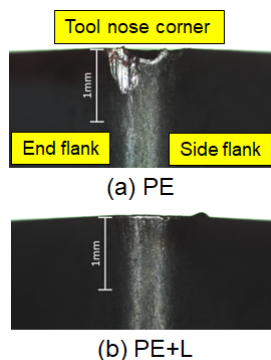


Fig. 4 Photographs of tool noses (a) with PE and (b) with PE+L, both at the cutting distance equivalent to that after tool life judgment with PE

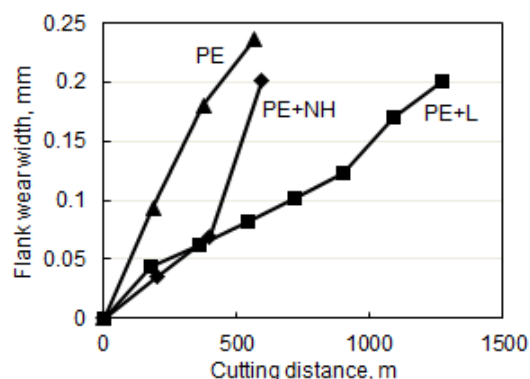


Fig. 5 Tool wear curves obtained by MQL machining with various cutting fluids

4. MoDTC と各種金属系清浄剤の併用によるリン系化合物の摩擦特性¹²⁾

ジアルキルジチオリン酸亜鉛 (ZDDP) は、摩耗防止剤として働き、自動車用エンジン油に長年使用されてきた必須の添加剤である。これに対して近年、ZDDP に代わり硫黄を含まないジアルキルリン酸亜鉛 (ZDP) やこれら二つの中間構造を持つジアルキルモノチオリン酸亜鉛 (ZDMP) も開発、実用化されている¹³⁾。一方、モリブデンジチオカーバメイト (MoDTC) は、良好な摩擦低減効果を発揮する摩擦調整剤として省燃費エンジン油に用いられている。さらに、金属系清浄剤も油剤の摩擦特性に影響を及ぼすことが知られている。したがって、これら添加剤を併用した場合の摩擦特性を把握し、その知見にもとづいてエンジン油による低摩擦化を図ることは、環境への配慮に不可欠な自動車の燃費向上に大きく寄与すると思われる。

4.1 試料油および実験方法

検討した試料油には、基油にポリ- α -オレフィン (100°C 動粘度 1.7mm²/s) を用い、ZDDP, ZDMP, ZDP といった各種リン系化合物は P 量が 800massppm, MoDTC は Mo 量が 500massppm となるように添加した。なお、これらリン系化合物のアルキル基は n-octyl である。金属系清浄剤には、一般的に広く用いられている炭酸 Ca サリシレート (CC-SA), 炭酸 Ca スルホネート (CC-SU) に加えて、近年実用化されてきているホウ酸 Ca サリシレート (CB-SA), ホウ酸 Ca スルホネート (CB-SU) の 4 種類を選定し、Ca 量は 2200massppm となるように調製した。各試料油の摩擦係数を 3 ローラー・オン・リング方式の摩擦試験機で測定し、試験片はローラーとリングいずれも JIS SUJ2 鋼で、実験条件は温度 100°C, すべり速度 1.05m/s, 荷重 98N とした。

4.2 摩擦特性の測定結果

添加剤化合物を 3 元併用した場合の摩擦係数を Fig. 6 に示す。CC-SA や CB-SA といったサリシレート系清浄剤を併用した場合の摩擦係数は ZDDP > ZDMP > ZDP の順に値が下がり、リン系化合物分子中の S の数が少ないほど低摩擦を示す結果となった。一方、CC-SU や CB-SU といったスルホネート系清浄剤を併用した場合、サリシレート系清浄剤で見られた摩擦係数の序列とは逆に、リン系化合物分子中の S の数が少ないほど値は高くなってしまったことも確認された。

金属系清浄剤にサリシレートを用いるか、スルホネートを用いるかによって、リン系化合物分子中の S 数による摩擦係数の値の大小関係が逆になる現象については、清浄剤のセッケン基がカルボン酸由来か、スルホン酸由来かの違いが、たとえば、清浄剤とリン系化合物との競争吸着に起因して、MoS₂ と MoO₃ の組成比に対するリン系化合物の下地膜の作用に何らかの影響を与え、それがサリシレートとスルホネートとの間における摩擦係数の序列の違いを生じた可能性がある。ただし、この議論についてはまだ不明な点も残り、さらに詳しく吟味する必要がある。

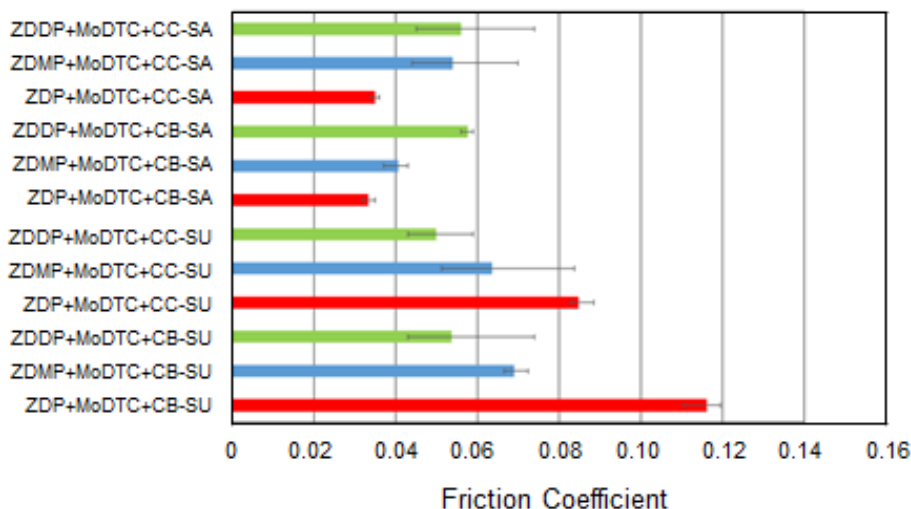


Fig. 6 Friction coefficient for sample oils using three kinds of additives

5. 金属新生面によるグリースの分解と水素発生挙動¹⁴⁾

自動車エンジン電装・補機軸受において軸受内部の白色組織変化をとまなう早期はく離の問題が顕在化して久しいが¹⁵⁾、その原因としては、厳しい摩擦によって生じた金属新生面でグリースが分解し、そこで発生した水素が鋼中に侵入して引き起こす水素脆化によるとの説が有力視されている¹⁶⁾。このとき添加剤が、反応性に富む金属新生面の露出を妨げる表面被膜を形成できれば、炭化水素の分解が抑制されるため水素の発生も低下するはずであり、これを検証するための実験を行った。

5.1 試料グリースおよび実験方法

Table 1 に検討した試料グリースの処方を示す。表面に対して、不動態化剤の亜硝酸ナトリウム (NaNO_2) が不動態被膜を、極圧剤のポリサルファイド (PS) と摩耗防止剤の ZDDP が反応膜を、さび止め剤の Ba スルホネート (BS) が吸着膜を形成すると想定し、これらを添加剤として選んだ。なお、各添加剤の配合量は、実用的な添加量範囲の中で、ちょう度が 300 程度となるように調製したため異なっている。

Table 1 Composition and cone penetration of urea greases tested

Sample name	Base oil	Additive		Thickener	Penetration
	PAO	Type	Amount	Di-urea (Alicyclic)	60W
GU-0	88%	-	-	12%	255
GU-1	85%	NaNO_2	3%		273
GU-2	87%	PS	1%		277
GU-3	87%	ZDDP	1%		320
GU-4	86%	BS	2%		368

新生面を強制的に生成するため、ここでも雰囲気制御切削試験機を用い、2枚の JIS S45C 鋼の試験片にグリースをサンドイッチ状に挟む形で塗布した後、切削室内に取り付け、室内を 10^{-4}Pa 程度まで真空にしてから切削を行った。同時に、切削室内の各質量数のイオン強度の増減を質量分析計で検出した。切削前10秒間のイオン強度の平均値を I_0 、切削中のイオン強度を時間積分し、切削時間で除したものを I_1 とし、この I_1 と I_0 の比 I_1/I_0 で定義した発生量比を質量数1～120の間の質量数に対し個別に求めて評価した。また、切削開始前10秒間および終了前10秒間の水素イオン強度の平均値をそれぞれ H_0 および H_1 とし、 H_1 と H_0 の差で定義される水素発生量 ΔH を測定した。

5.2 グリースの分解挙動と水素発生量

Figure 7 に、添加剤を含まないベースグリース GU-0 を塗布した試験片で求めた質量数 1～105 の発生量比 (generation amount ratios, I_1/I_0) を示す。なお、グリース未塗布の場合、質量数 1～105 のほぼ全般にわたって発生量比は 1 程度であり、切削の前後でイオン強度はあまり変化しないことを確認している。したがって、Fig. 7 で認められる発生量比の 1 以上への上昇は、切削によるグリース由来の分解生成物 (フラグメント) の量的な増加を意味することになる。すなわち、この発生量比の質量数ごとの変化度合いを精査することで、グリースの新生面による分解挙動が評価できると考えた。たとえば、質量数 2 での発生量比は 50 以上であり、これは鋼中にトラップされていた水素の放出とグリースの分解による水素の発生によると思われる。さらに、図中へ付した矢印のように質量数 15, 29, 43, 57, 71, 85, 99 といったアルキル基に相当する質量数付近において、発生量比にピーク状の上昇が鮮明に認められることから、新生面によるグリースの主な分解形態は、その成分である炭化水素の炭素鎖の分断であると推測できる。

Figure 8 に、ベースグリース GU-0 の水素発生量 (平均イオン強度 $=1.40 \times 10^{-7}\text{A}$) を基準とした各グリースの相対水素発生量 (Relative ΔH) を示す。いずれの添加剤もベースグリースより水素の発生を低減し、とくに PS を添加したグリース GU-2 が最も低減する結果となった。一方、白色組織変化と早期はく離を防ぐとの報告^{17, 18)}がある NaNO_2 は予期したほど水素発生抑制に有効ではなかった。ちなみに、PS を添加すると NaNO_2 の場合より厚い被膜が切削後の表面に形成されることも観察でき、これも PS による高い水素発生低減効果と符合していた。

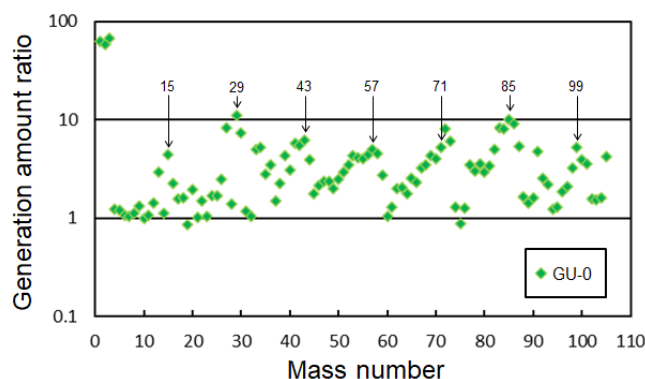


Fig. 7 Result of generation amount ratios for individual mass numbers: grease GU-0 applied

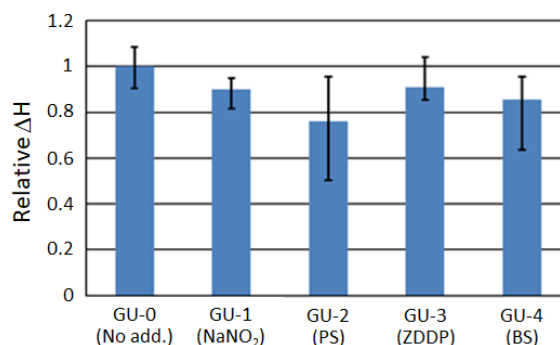


Fig. 8 Results of hydrogen generation amount ΔH with different additives

6. おわりに

実用化技術に貢献する潤滑剤の役割を踏まえて、これまで著者らが携わってきた研究内容を整理し、紹介した。環境に配慮したニアドライ加工に関しては、その代表的な方式の MQL 加工に最適な切削油として、合成系ポリオールエステルをベースにした専用油が開発され、この油剤の作用機構を検討した結果、エステルの吸着能が空気中の酸素の助けで一段と向上するため、極微量にもかかわらず、優れた切削性能が得られることを見出した。さらに、難削材であるチタン合金のニアドライ加工では、切削性能の指標である工具寿命の延長に対して、連続切削の場合、クーラントミスト加工が有効な一方、断続切削の場合、MQL 加工専用油への天然素材である液状ラノリンの添加が効果的なことを実証した。

エンジン油による低摩擦化に関わる事例としては、MoDTC を主要な添加剤にして得られる摩擦特性が、各種の金属系清浄剤やリン系化合物とどう組み合わせるかに大きく左右されるという実験事実を把握した。また、軸受内部の白色組織変化をとまなう早期はく離の問題にも関心をもち、金属新生面によるグリースの分解と水素発生挙動を調べ、表面被膜を形成する化合物をグリースに添加することの有用性を示し、とくに PS の添加効果が高いことを明らかにした。こうした知見が、今後のエンジン油やグリースの処方開発において有益な形で活かされることを望みたい。

謝辞

日本精化株式会社殿には、研究を遂行するにあたり液状ラノリンを提供いただいた。ここにお礼申し上げる。

文献

- 1) 稲崎一郎: MQL 切削の技術動向, トライボロジスト, 47, 7 (2002) 519.
- 2) K. Weinert et al.: Dry Machining and Minimum Quantity Lubrication, Annals of the CIRP, 53, 2 (2004) 511.
- 3) 須田聡: MQL 切削用油剤の動向, トライボロジスト, 47, 7 (2002) 550.
- 4) 須田聡: 環境に優しく高性能なセミドライ加工用切削油の開発, 潤滑経済, 482, 3 (2006) 20.
- 5) S. Min et al.: Investigation of Adsorption Behavior of Lubricants in Near Dry Machining, Proc. IMechE (B): J. Eng. Manufacture, 219, (2005) 665.
- 6) 藤村智志ほか: ニアドライ加工の潤滑機構に関する研究, 日本機械学会論文集(C), 73, 730 (2007) 1883.
- 7) S. Mori et al.: Chemisorption of Organic Compounds on a Clean Aluminum Surface Prepared by Cutting under High Vacuum, ASLE Transactions, 25, 2 (1982) 261.
- 8) T. Wakabayashi et al.: Tribological Characteristics and Cutting Performance of Lubricant Esters for Semi-dry Machining, Annals of the CIRP, 52, 1 (2003) 61.
- 9) T. Wakabayashi et al.: Near-dry Machining of Titanium Alloy with MQL and Hybrid Mist Supply, Key Eng. Materials, 656-657 (2015) 341.
- 10) 若林利明: チタン合金のニアドライ加工性能に及ぼす切削油剤の影響, トライボロジスト, 62, 9 (2017) 550.
- 11) 三村悠祐ほか: チタン合金の MQL 加工における切削性能に及ぼす液状ラノリンの効果, トライボロジー会議2020 秋 別府 予稿集, B6, 84.
- 12) 若林利明ほか: MoDTC と各種金属系清浄剤の併用によるリン系化合物の摩擦特性, トライボロジー会議2018 春 東京 予稿集, C29, 219.
- 13) 八木下和宏ほか: 摩擦特性に及ぼすジアルキルリン酸亜鉛系添加剤と金属系清浄剤の共存効果, トライボロジスト, 56, 12 (2011) 770.
- 14) T. Wakabayashi et al.: Influence of Additives on Grease Decomposition and Hydrogen Generation Caused by Nascent Clean Steel Surface, Tribol. Online, 20, 1 (2025) 26.
- 15) K. Tamada et al.: Occurrence of Brittle Flaking on Bearings Used for Automotive Electrical Instruments and Auxiliary Devices, Wear, 199 (1996) 245.
- 16) 東根泰葉: 自動車用エンジン電装品・補機軸受のはく離について, ENEOS Technical Review, 51, 2 (2009) 19.
- 17) 磯賢一ほか: 電装品軸受用亜硝酸ナトリウム未添加グリースの開発, NSK Technical Journal, 672 (2001) 51.
- 18) 三上英信: グリースの長寿命化技術, トライボロジスト, 53, 4 (2008) 248.