

アルミニウム加工に対するオレフィン類の作用メカニズム Lubrication mechanism of olefins in aluminum forming

ENEOS（非）*三浦 亮 （正）柴田潤一 （正）八木下和宏
 UACJ（正）深津明弘 （正）村松秀敏
 ENEOS HD （正）小野寺拓 （非）辻本浩行 香川大 （名誉）若林利明
 Ryo Miura*, Junichi Shibata *, Kazuhiro Yagishita*,
 Akiriho Fukatsu**, Hidetoshi Muramatsu**
 Tasuku Onodera***, Hiroyuki Tsujimoto***, Toshiaki wakabayashi****
 *ENEOS Corp, **UACJ Corp, ***ENEOS HD, ****Kagawa University

1. はじめに

アルミニウムは鋼材と比べると柔らかく加工が容易だが工具への凝着を生じやすいなどの性質があり，加工での不具合が発生する場合がある．その不具合を防止するため，一般的にはアルコール，脂肪酸エステル，脂肪酸などの含酸素系の油性剤が，それぞれ異なる特性において使い分けられている¹⁾．一方，これら油性剤の他にも，アルミニウムの加工にはオレフィンの添加が効果的であると古くから知られている^{2,3)}．しかし，この効果の発現メカニズムは，油性剤分子の吸着にもとづく一般的な概念では説明が難しい．例えば猪狩ら^{4,6)}はオレフィンを用いたアルミニウムの摩擦試験を行い，アルミニウムの摺動面で生成したオレフィンの重合物が潤滑性の向上に寄与していることを示し，重合物の分子量は2,000に及ぶとしている．ただ，こうしたオレフィンの潤滑機構については，いまだ不明な点が多いことから，本研究では，アルミニウムの実圧延によって評価するとともに，分子シミュレーションの手法を用いてオレフィンの潤滑挙動の検証を行い，興味ある知見を得たので報告する．

2. 評価方法

2.1 加工試験の条件

圧延試験は2段式評価用圧延機を用い，Table 1に示す条件でアルミニウム材（JIS A5052-H32）の圧延加工を行った．使用した圧延油をTable 2に示した．アルミニウム用圧延油として一般的な低芳香族タイプの鉱油系基油に油性剤として高級アルコールを添加したもの，および鉱油系基油に炭素数や二重結合の位置の異なる各種オレフィンを添加したものを評価油として用い加工性を比較した．なお，油剤の供給は圧延前の材料に塗布することで行った．

Table 1 Experimental conditions of rolling

Rolling speed		34m/min
Reduction rate		40% ~70%
Work roll	Material	5% Cr Steel
	Diameter	157 mm
	Roughness	0.4 μm Ra
Test temperature		R.T.
Material	Aluminum (JIS A5052-H32)	

Table 2 Composition of sample coolants

	S1	S2	S3	S4	S5
Mineral type base oil	95	50	50	50	50
1-Dodecanol	5	-	-	-	-
1-Dodecene	-	50	-	-	-
1-Hexadecene	-	-	50	-	-
1-Octadecene	-	-	-	50	-
Internal olefin (C16)	-	-	-	-	50

2.2 分子シミュレーション

オレフィンの潤滑効果の作用機構とされる重合物，いわゆるフリクションポリマーの生成に関し，汎用原子レベルシミュレータ MatlantisTM⁷⁾を用いて分子動力学（MD）計算を行った．MatlantisTMは，第一原理計算の結果を学んだ機械学習ポテンシャルに基づき，高精度かつ超高速に表面や界面の現象を追跡できる^{7,8)}．計算モデルをFig. 1に示す．2枚の金属板の間に所定の数のおレフィン分子をはさみこみ，上側から面圧を与え摺動させるMDシミュレーションを行い，反応に関与するパラメータとしての圧力，温度，摺動速度の影響や金属板の材料組成の影響を検討した．

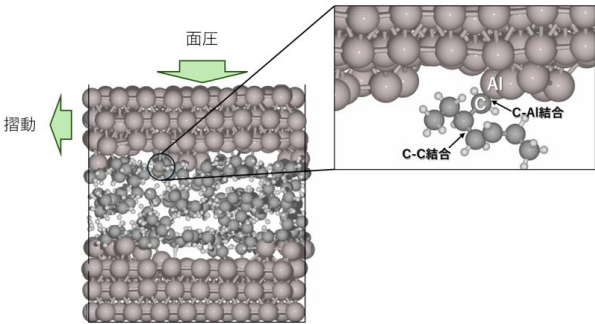


Fig.1 Molecular dynamics(MD) simulation demonstrating the formation of a new C-C bond

3. 結果と考察

3.1 実圧延による結果

評価用実圧延機にて圧下率に対する荷重の比較を行った。結果を Fig. 2 に示した。

一般的なアルミニウム用圧延油である鉱油系基油＋アルコールの S1 に比べて、オレフィンを追加した S2～S5 はいずれも等しい圧下率を取るために必要な荷重が低く良好な加工性を示し、オレフィンのアルミニウム加工に対する有効性が確認できた。

また、オレフィンの炭素鎖の比較では、S2, S3, S4 の順に炭素鎖が長くなるほど荷重が低い傾向となり加工性に優れていた。一方、二重結合が分子内部にあるオレフィンを用いた S5 は同じ炭素数である 1-ヘキサデセンの S3 と比べて荷重が高く、二重結合は内部よりも末端に位置する方が加工性としては好ましいことが分かった。

3.2 シミュレーションによる結果

上述のとおり実圧延でのオレフィンの有効性が確認できたことから、MD 法を用いてアルミニウムの加工におけるオレフィンの挙動をシミュレートした。初期モデルとして、オレフィンに 1-ブテンを選定し、その 60 分子をアルミニウム面間に挟み込み圧力を加えて摺動させたところ、1-ブテンとアルミニウムとの結合を起点とした重合現象を確認した(Fig.3)。そこで、この重合に対するパラメータ（圧力、温度、摺動速度）の寄与度を詳細に分析したところ、圧力の影響が最大であることが判明した。

さらに、工具材を模した鉄、酸化鉄面とアルミニウム面を摺動させた際のオレフィンの反応挙動を解析した。その結果、上記のアルミニウム面同士の結果と異なり、アルミニウム-鉄、アルミニウム-酸化鉄での摺動では、それぞれ最初に鉄、酸化鉄表面でオレフィンの分解が生じ、それを起点とした重合物も確認された。なお、鉄-鉄での摺動条件ではオレフィンの分解は起こるものの重合は認められなかった。

一方、1-ドデセン、2-ドデセン、6-ドデセンをモデルに用い、二重結合の位置が重合に及ぼす影響を調べた。これらオレフィンについて、圧力 10GPa、温度 1,000K、摺動速度 300m/min の条件における 50ps 後の重合モノマー数を Table 3 に示すと、二重結合が分子内部より末端に位置する場合に重合は促進されることが分かる。この結果は、オレフィンの重合物によって加工性が向上するという作用メカニズムを前提にすると、C16 のオレフィンについて実圧延で得られた、二重結合が分子内部にある S5 より末端にある S3 の方が加工性としては好ましいという Fig.2 の実験事実とも一致する。

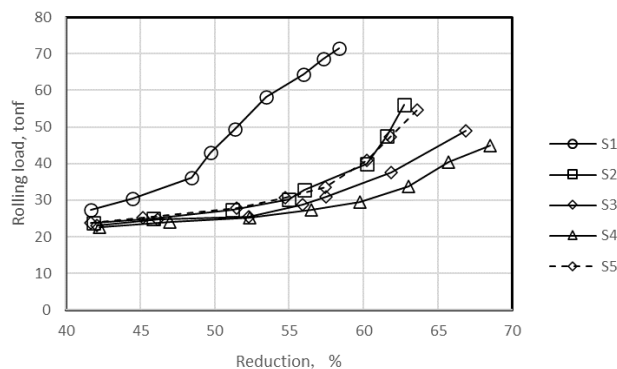


Fig.2 Relationship between reduction and rolling load

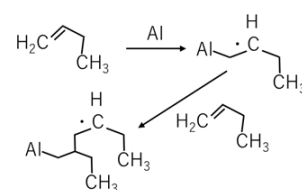


Fig.3 Reaction of olefin with aluminum

Table 3 Comparison of number of polymerized monomers

	1-Dodecene	2-Dodecene	6-Dodecene
Number of polymerized monomers	14	4	2

4. おわりに

- (1) アルミニウムや鉄表面でのオレフィンの重合挙動に関するシミュレーションによって、アルミニウム同士の表面ではアルミニウムとの反応が、アルミニウムと鉄あるいは酸化鉄との表面ではオレフィンの分解物が、重合の起点となっていた。
- (2) シミュレーションによる検討では、オレフィンの重合に関与する因子として圧力の影響が大きかった。
- (3) オレフィンは、二重結合が分子内部より末端にあった場合に加工性が良好となり、かつ重合しやすいことが示唆された。

文献

- 1) 柴田・関・小倉・若林：トライボロジスト 47, 4 (2002) 313.
- 2) L.E.ST. Pierre, R.S.Owens & R.V.Klint : NATURE, 202 (1964) 1204.
- 3) R.S.Owens, L.E.ST.Pierre & R.V.Klint: WEAR, 9 (1966) 160.
- 4) 猪狩・森：トライボロジスト, 37, 7 (1992) 605.
- 5) 猪狩・森：トライボロジスト, 38, 7 (1993) 644.
- 6) 猪狩・滝川・森・芳本：トライボロジスト, 38, 12 (1993) 1083.
- 7) S. Takamoto et al.: Nature Communications, 13, 2991 (2022).
- 8) 小野寺：トライボロジスト, 367 (2022) 821-829.