塩素フリー水溶性研削油剤の開発*

—— 地球環境に優しい水溶性研削油剤の開発 ——

飯 井 基 彦** 江 田 弘*** 今 井 堯 一†

Development of Grinding Fluids with Non-Chlorine Extreme-Pressure Agents
— Development of Grinding Fluids Soft for Environment —

Motohiko II, Hiroshi EDA and Takaichi IMAI

This paper describes the development of grinding fluids that contain extreme-pressure agents of non-chlorine type and are soft for environment. The grinding performance of grinding fluids is measured by cylindrical plunge grinding in this case. The following experimental results are confirmed: (1) Grinding fluids excel in grinding performance when the content of lubricating component are more than 72wt% in prescription. (2) It is confirmed that grinding fluids soft for environment obtain used sulfured sorbitan oleic acid ester instead of chlorine derivatives as extreme-pressure agent.

Key words: grinding fluid, cylindrical plunge grinding, grinding force, extreme-pressure agent, lubricating component, sulfured sorbitan oleic acid ester

1. 緒 言

最近の切削・研削加工では、ブローチなどの重切削加工を除いては、防災や資源の有効利用などの観点から、通常は水溶性の切削・研削油剤が使用されている。これら水溶性切削・研削油剤の構成成分の中で、加工性に大きな影響を与えるものとして極圧剤がある。

この極圧剤としては、塩素系や硫黄系、りん系など各種のものが実用に供されている。その中でも塩素系極圧剤は、活性に富み低温で摩擦・摩耗を下げる優れた特性があり、単独または他の極圧剤と併用して広く使用されてきた。しかし欧米では塩素系有機化合物を含んだ廃油・廃液を焼却処理する際に、発がん性物質であるダイオキシンが発生する¹⁾こと、また特定の塩素化パラフィンの発がん性が指摘されたことなどを背景に、有機塩素化合物に関する規制の強化が進んでいる。

日本でも平成 8 年から厚生省が全国の焼却処理施設に対して、排ガス中のダイオキシン類濃度の暫定基準値を 80ng/m³以下、最終目標値を 0.1ng/m³以下とするように指導、切削油剤などの廃油・廃液処理業者の間でも塩素を含んだ廃油に対する自主規制²⁾が進んでいたが、大気汚染防止法の政令改正で平成 9 年 12 月 1 日から正式に法規制されることになった。

このような規制の動きを踏まえ塩素系極圧剤を含まない塩素フリーの水溶性切削・研削油剤の開発がクローズアップされてきた。しかし塩素系以外の極圧剤についても、後述するように地球環境への影響が懸念されるものが多い。そこで本研究では、塩素系極圧剤を全く含まない水溶性研削油剤として、環境への影響が少ない硫黄系極圧剤を使用した油剤を試作し、円筒ブラ

ンジ研削で塩素系極圧剤を含んだ市販油剤との比較実験を行い検討した。その結果、硫黄系極圧剤の有効活用で十分実用性のある水溶性研削油剤の開発に成功したので報告する。

2. 極圧剤の得失と選出

水溶性研削油剤に使用されている極圧剤のタイプとしては、塩素系、りん系、硫黄系および有機金属化合物が代表的である。

これらの極圧剤はいずれも加工金属の表面で、金属と反応して合金を形成し、その合金の膜が加工材の表面を活性化し、摩擦・摩耗を低減させ仕上面を滑らかにするなど加工性の向上に寄与している。研削加工では、極圧剤の添加が研削抵抗を下げ研削割れを防止する等の効果を発揮している。

極圧剤のタイプによって、金属との反応性が異なりかつ形成した合金の融点も異なるため、使い方によっては耐熱性や腐食性などで問題を生じやすい。また地球環境への影響も様々である。なおタイプの異なる極圧剤を併用すると、相乗効果が期待されるため 2 種類以上が併用されることも多い。これら各種タイプの極圧剤の例と、その金属への作用の特長と地球環境への影響を表 1 に整理した。本研究では地球環境への影響が最も少なく、法的規制の動きがない硫黄系極圧剤の活用に絞った。

3. バルキー型硫黄系極圧剤活用の化学的検討

従来からの硫黄系極圧剤は、鉱物油や油脂、脂肪酸および脂肪酸エステル硫化物で、例えば脂肪酸や脂肪酸エステルの硫化物は式 (1) に示されるオレイン酸エステルの硫化物のよう

* 原稿受付 平成 10 年 1 月 14 日

** 学生会員 茨城大学大学院 (日立市中成沢町 4-12-1)

*** 正 会 員 茨城大学工学部

† 三洋化成工業(株)研究本部 (京都市東山区一橋野本町 11-1)

Table 1 Type of extreme-pressure agents and influence upon environment

Extreme-pressure agents	Chlorine derivatives	Phosphor derivatives	Sulfur derivatives	Organo-metal derivatives
Typical examples	Chlorinated paraffin Chlorinated fatty acid	Phosphoric acid ester Phosphorous acid ester	Sulfurised fats Sulfurised fatty acid ester	Organo-molybdenum compound Organo-zinc compound
Feature	Form alloy and decrease abrasion effective at the temperature 200-400°C	Form alloy and decrease abrasion effective at the temperature 100-200°C	Form alloy and decrease abrasion effective at the temperature 400-1000°C	Form solid lubricating film on surface of metal, and abrasion is decreased.
Influence upon environment and legal regulation	Regulated, because they form dioxine when incinerated.	Regulation, because they cause eutrophication of rivers and lakes and red tide.	No regulation. Influence upon environment is small.	Might be regulated in the near future, because they may cause pollution as heavy metals do.

Fig.1 Dehydration of Sorbit

に、直鎖状の脂肪酸の二重結合部分に硫黄が付加した平面的な構造をしている。

そのため金属表面に生成する極圧膜も平面的で薄く、高荷重下では油膜が破壊されやすく極圧性が十分でなかった。鉱物油系硫化物も同様に平面的構造で、やはり高荷重下での極圧性が十分でなかった。一方油脂の硫化物は、油脂が立体的なトリグリセライド構造であり、それだけ油膜が厚く高荷重下での極圧性に優れているが、潤滑性では立体的構造が影響して、鉱物油や脂肪酸系よりも劣る傾向があった。

そこで本研究では、従来から知られた硫黄系極圧剤の欠点をカバーした、高荷重下での極圧性が高くかつ潤滑性にも優れた硫黄系極圧剤の探索から開始した。筆者らは油性防錆剤として著名なソルビタンの脂肪酸エステルが、バルキーな構造でかつ潤滑性にも優れていることに着目、このソルビタンの脂肪酸エステルを硫化すれば、高荷重下でも優れた極圧効果を発揮するのではないかと推定した。

ソルビタンはソルビットから1分子の水が分子内脱水したもので、通常は脱水反応するOH基の位置により図1に示すようにソルビタン-1やソルビタン-2など種々の異性体の混合物がある。説明しやすいようにソルビタン-2の構造で代表させると、ソルビタンのオレイン酸エステルの硫化物は

式(2)のように、疎水基のオレイン酸とソルビタンの異性体がエステル結合したバルキーな構造である。

このバルキーな構造部分の共有結合の長さ(距離)を、Paulingによって割り振られた共有結合半径の和として計算すると図2のようになる。なお計算は表2⁴⁾の各原子の共有結合半径の値を基に行った。

硫黄が一つ結合している場合は図2(a)で、CとSの結合距

Fig.2 Distance of each covalent bond

Table 2 Radius of covalent bond ⁴⁾

Atom	Radius (Å)	Atom	Radius (Å)
C	0.77	H	0.3
O	0.66	S	1.04

離(共有結合の長さ) a は、S の共有結合半径 1.04 と C の共有結合半径 0.77 の和で示され、その距離は 1.81 Å、同様に b は 0.77 Å であり、ピタゴラスの定理によって c は 1.64 Å となる。

図2(b)から d+f の距離は 2.97 Å であり、式(1)の構造より式(2)の構造の方がソルビタンが結合した部分だけ、1.33 Å バルキーな構造となっている。

ソルビタン-1 のタイプが結合したときは、さらにバルキー性が増すことは明らかである。このバルキー性によって金属表面での油膜が厚くなり、高荷重下での極圧性向上に寄与すると考え、ソルビタンのオレイン酸エステルに硫黄を反応させて硫化物を得た。このような検討から得た硫化物と既存の各種硫化物などについて、高速シェール四球試験機での極圧性と曾田振り子式での摩擦係数を測定した結果を表3に示す。

予想通りソルビタンのオレイン酸エステルの硫化物は、極圧性では測定開始 10 分後の四球の摩耗痕が 1.10 と最も小さく、摩擦係数も 0.110 と一番低く好ましい結果を得た。なお有機モリブデン化合物は摩擦係数が非常に高く潤滑性不足で、他成分との併用が必要なことを示唆していた。

4. 実験供試研削油剤

前記検討結果を踏まえて本研究では、極圧剤としてソルビタンのオレイン酸エステルの硫化物を使用した2種類の水溶性研削油剤 S-1 と S-2 を試作した。この S-1 と S-2 は全く同一の成分で構成したが、S-1 は活性剤の比率を多くしてソリュブルタイプに、S-2 は活性剤の比率を少なくしてエマルジョンタイプになるよう設計した。また極圧剤抜きで、研削油剤が設計可能かを見極めるため、全く極圧剤を含まない水溶性研削油剤として S-3 を試作した。

さらに比較のために実績のある、塩素系極圧剤を使用した2種類の市販水溶性研削油剤を実験に加えた。なお市販の水溶性研削油剤 R-A の組成分析は、通常の液体クロマトグラムを用いて分離した各油剤成分について、FT/IR (フーリエ変換赤外線吸収スペクトル)、GC/MS (ガスクロマトグラフィ/マススペクトル)、NMR (核磁気共鳴スペクトル) などの機器分析を駆使して組成を確定した。

また R-B についても同様の方法で組成を確定した。
実験に供した各水溶性研削油剤の組成を表4に示す。

5. 実験装置と実験方法

5.1 実験装置と工作物

本研究での研削実験は円筒プランジ研削で行った。

研削油剤の注液は普通注液法で行い、砥石と工作物の接点に安定して注液できるようにノズルを調整した。

また研削液の清浄化装置として、回転ドラム型のマグネティング・クーラント・セパレータを付設し、切りくずはもちろん砥粒などの非磁性物体もある程度除去し、研削液成分の変化がないように監視しながら行った。

砥石の目立ては、単粒ダイヤモンドドレッサを使用、テープ

ル送り速度を 0.02 mm/rev に設定し、切込みを $5\mu\text{m} \times 2$ として普通注液のまま行った。工作物の材質は、JIS の SUS420, S45C, FC25 および AHS (T6 treatment) の4種類で、各長さ 100 mm, 外径 45 mm のものを使用して実験した。

5.2 実験方法の概略

本実験での円筒プランジ研削は、表5に示した研削条件で工作物を 2.0μm/s の一定プランジ速度で研削し 300~600μm まで連続的に切込みを与えた。

この研削方法でサンプル3種と市販2種の研削油剤につき実験し、各油剤の研削抵抗、研削比、比研削エネルギーおよび砥石摩耗量の測定を行い比較検討した。

6. 実験結果と考察

6.1 工作物材種と研削油剤

SUS420 についての実験結果を図3の(a)と(b)に示す。グラフ中で研削抵抗は F_n , 研削比を G_r , 砥石摩耗量を G_w , 比研削エネルギーは U で表示した。なお研削抵抗には法線方向と接線方向の2力があるが、実験では油剤差が比較的良好に現れる法線方向の研削抵抗値を F_n として表示した。

図から切込み深さの影響を見ると、 G_r と G_w は各油剤とも研削距離が進むと増加する傾向を示した。

一方 F_n と U については、各油剤とも数値的な変化は小さく、研削距離増大の影響は少ない。

油剤別では、比較油剤 R-A が各項目の数値とも良好で、特に U の値は研削距離に関係なく、380J/mm³ 前後と安定しており、塩素系極圧剤が有効に作用していると考えられ、この結果から比較油剤 R-A は SUS のような難削加工に適した油剤と言える。

比較油剤 R-B は R-A に比べて F_n は高く、 G_r および G_w についてはほぼ同等であるが、 U 値が研削距離に関係なく 650J/mm³ 前後と高く接触面での研削性は劣る。詳細は総括的考察で述べるが、塩素系と硫黄系極圧剤の併用効果がでておらず総合的には R-A より劣ると判断される。

硫黄系極圧剤としてソルビタンエステル硫化物を使用したサンプル S-1 と S-2 では、総合的に S-2 が R-A に次いで良好な値を示した。S-1 は G_r と G_w 値が S-3 に次いで劣った。この相違については詳細を後記するが両者の潤滑成分(鉱物油・塩素

Table 3 Performance of several components

Components	Extreme- pressure property (mm)	Friction coefficient (μm)
Sulfurised mineral oil	1.37	0.210
Sulfurised oleic acid	1.31	0.123
Sulfurised oleic acid ester	1.25	0.118
Sulfurised fat	1.21	0.120
Sulfurised sorbitan oleic acid ester	1.10	0.110
Organo-molybdenum compound	1.25	0.202
Phosphoric acid ester	1.38	0.142
Chlorinated paraffin	1.20	0.115

Each component diluted to 1 wt% by mineral oil
Extreme-pressure property: SHELL 4-ball lubricant tester
Rotation : 600 rpm, Load : 3 kg/sq. cm, Time : 10 min
Friction coefficient : SODA lubricant tester at 30°C

Table 4 Composition and performance of grinding fluids applied

Grinding fluids (Type)		* Measured by SODA lubricant tester				
		S-1 (Soluble)	S-2 (Emulsion)	S-3 (Emulsion)	R-A (Emulsion)	R-B (Emulsion)
Components (wt%)	Mineral oil	25	53	50	55	52
	Fatty acid ester	20	9	15		6
	Sulfurised oleic acid ester					4
	Sulfurised sorbitan oleic acid ester	11	11			
	Soap	38	23	20	7	18
	Chlorinated paraffin				10	10
	Petroleum sulfonate Na				28	
	Nonionic surfactant	3	3	15		7
	Rust inhibitor and others	3	1			3
Surface tension mN/m (2wt% aq solution)		24.8	27.8	29.6	30.0	28.5
Friction coefficient (μ) *		0.110	0.105	0.125	0.115	0.110

Table 5 Conditions of cylindrical plunge grinding

* T6 treatment	
Wheel speed	1520 m/min
Workpiece speed	10.5 ~ 13.7 m/min
Total depth of cut	300, 400, 500, 600 μ m
Plunge velocity	2.0 μ m/s
Dressing feed rate	0.02 mm/rev
Dressing depth of cut	5 μ m $\times$ 2
Wheel type	GC60LmV
Workpiece	SUS420, S45C, FC25, AHS *

(a) Total depth of cut 300 μ m (b) Total depth of cut 600 μ m

Fig.3 Grinding performance of SUS

化パラフィンと脂肪酸エステルおよび硫化脂肪酸エステルの和)と、潤滑性で劣る脂肪酸石けんとの配合割合の差に起因すると判断している。

極圧剤を全く使用しなかった S-3 は、各項目で他の油剤より劣り SUS420 のような難削加工には不適と考える。前記結果を踏まえて、工作物 S45C, FC25 および AHS について試作油剤と市販油剤 R-A の比較研削実験を行った。切込み深さ 600 μ m の場合の各油剤の Gr 値を図 4 に U 値を図 5 に示す。

図 4 の Gr 値では、R-A が S45C, FC25 および AHS いずれの工作物に対しても 142, 160, 164 と最も高く好ましい数値を示した。ソルビタンエステルの硫化物を使用した S-1 と S-2 では、S-2 の方が各工作物に対して S-1 より高く好ましい値を示し、極圧剤を全く使用していない S-3 は、どの工作物に対しても他油剤に比べて低く劣る値を示した。

切れ味を示す図 5 の U では、R-A が S45C, FC25 および AHS の各工作物に、それぞれ 210, 220, 430 と最も低い値で好ましく、次に S-2 がそれぞれ 350, 270, 500 と低く好ましい値を示した。

Fig. 4 Grinding ratio Gr of various workpieces
(Total depth of cut 600 μ m) Fig.5 Specific grinding energy U of various workpieces
(Total depth of cut 600 μ m)

S-1 は S45C, FC25, AHS いずれの工作物に対しても S-2 と S-3 の中間的値を示し、S-3 はどの工作物に対しても高い数値で切れ味が最も劣ると判断できる。

図 4 と図 5 の結果から、S45C, FC25, AHS の各工作物に対しても、比較油剤の R-A が優れた数値を示し、これら工作物の研削加工にも適しており、S-2 は R-A より若干劣るが各工作物に対して好ましい挙動を示した。次いでは S-1 で極圧剤を使用しない S-3 が最も劣ると判断できる。

6.2 油剤別の実験結果の総括的考察

前述の工作物別の実験結果から、実験に供した各油剤について以下に総括的な考察を加える。

本研究では、比較に入れた市販油剤 R-A が各工作物に対して良好な研削性を示した。この油剤の組成は分析結果を表 4 に示したように、極圧性に優れた塩素化パラフィンを 10% 含有しており、この塩素化パラフィンが工作物中の鉄と比較的低温で反応して塩化鉄となり、強い極圧膜を工作物表面に形成し摩耗を低減させるからである。

また潤滑成分である鉱物油と石油スルホネート中の鉱物油 (石油スルホネート Na 中の鉱物油量を 30% と仮定し加算) と塩素化パラフィンおよび脂肪酸エステルの合計が 73 % と多く、各工作物に対して十分な潤滑性を発揮しているからである。さらに石油スルホネートや脂肪酸石けんなどの界面活性剤の洗浄作用と浸透作用の効果で、油剤を研削局部まで浸透させ、砥粒を微小破碎し新生切れ刃の自生発現現象を促進させるなどの効果で、研削比を高め比研削エネルギーを小さくし、優れた研削性を発揮していると考えられる。

同じく実績のある市販油剤 R-B は、塩素系と硫黄系極圧剤の併用で相乗効果を狙った油剤と推定するが、SUS に対して R-A よりも劣る結果となった。その原因は、塩素系極圧剤と硫黄系極圧剤を併用すると、結合のエネルギー³¹⁾が、C-S 結合で 65kcal/mol、C-Cl 結合で 81kcal/mol であることから、まず C-S 結合が切れて、硫黄と鉄が反応して硫化鉄となり、さらに硫化鉄と塩素化合物が反応する。この硫化鉄の影響が強く低温領域で有効な塩素系極圧剤の効果を減じてしまうからである。

また硫黄系極圧剤が硫化オレイン酸エステルで、平面的な構造のために生成する極圧膜が薄く弱いことも一因である。さらに潤滑性が劣る脂肪酸石けんの使用量が R-A の 7%に対し、18%と高かったことも大きな要因である。このため Gr と Gw が R-A とほぼ同レベルながら、潤滑性の不足から接触面での応力が大きくなり、切れ味を示す U 値が R-A より著しく高くなったと

Table 6 Raito of lubricating components and soaps

Grinding fluids	Lubricating components %	Soaps %	Grinding test result
S-1	56	38	F
S-2	73	23	G
S-3	65	20	P
R-A	73	7	E
R-B	72	18	G

E:Excellent, G:Good, F:Fair, P:Poor

考える。

本研究の主目的である、塩素フリーの水溶性研削油剤の開発を狙って、ソルビタンエステルの硫化物を使用した2種類の油剤は、全く同一の成分を使用し配合比率を調整することで、S-1 はソリュブルタイプに、S-2 はエマルジョンタイプに設計した。

そのため S-1 は、潤滑成分である鉱物油と硫化脂肪酸エステルを含めた脂肪酸エステルの合計を 56%と低く抑さえ、脂肪酸石けんを 38%と多く使用した。その結果は潤滑性不足となり、どの工作物に対しても S-2 より明らかに劣った。一方 S-2 は潤滑成分の合計が 73%と高く、かつ脂肪酸石けんの使用量も 23%と低いため、各工作物に対して S-1 より優れた結果が得られ、実用に供し得る研削油剤のレベルであった。

R-A と S-2 では潤滑成分の使用比率が各 73%で同一レベルでありながら、研削性で差が認められ R-A の方が各工作物ともよい結果を示した。

その理由としては、塩素化パラフィンの方が硫化脂肪酸エステルより、比較的低温領域で極圧剤としての効果が高いことと、潤滑性で劣る脂肪酸石けんの使用量が S-2 の 23%に対して、R-A では 7%と低く潤滑性への影響が少なかったものと考えられる。

従って S-2 については、脂肪酸石けんの使用量を減じればさらに改良は可能と考える。

サンプル S-3 は、極圧剤を全く使用しない場合の可能性を探るため作成したが、各工作物に対してよい結果は得られず、特に SUS などの難削材の加工には不適で、塩素フリーの水溶性研削油剤の開発は、極圧剤の使用なしには考え難い。各油剤の潤滑成分の合計と、脂肪酸石けんの使用量および実験のマクロな評価結果をまとめると表 6 のようになる。

表 6 から、円筒フランジ研削での研削性と潤滑成分の比率との間にはマクロな相関性が認められ、R-A、S-2、R-B など研削性良好で実用性の高い油剤は、いずれも潤滑成分を 72%以上含

Table 7 Application examples of grinding fluid S-2

Ex No.	User	Grinding or cutting conditions	
		Workpiece	Machine
1	Ironworks A	SUS304 FC25	Machining center
2	Car parts maker B	SCr420	Gear grinding machine
3	Carparts maker C	SUS304 SCM45	Gear hobbing machine
4	Ironworks D	SKH50	NC lathe
5	Carparts maker E	SCr415	Gear shaver

有していた。

また R-A と S-2 の性能差から、潤滑成分が同量の場合は、脂肪酸石けんの使用割合が低い方が研削性は良好と言える。なお本研究での研削性と表 4 の供試油剤の表面張力および摩擦係数との間には、正負いずれの相関性も認められなかった。

6.3 開発した油剤の市場追跡

本研究で開発した水溶性研削油剤 S-2 は、その後表 7 に示すように数社のユーザで、切削用途も含めて順調に使用されており実用性の高いことを証明した。

7. 結 言

地球環境保護の観点から、塩素を含有しない水溶性研削油剤の開発を試みた結果、現用では最高の実績を誇る R-A に比べ研削性能では若干劣るが、ダイオキシン対策に最も有効な研削油剤を開発したので、以下にその精査結果をまとめる。

- (1) 円筒フランジ研削での研削性と、鉱物油と脂肪酸エステルをあわせた潤滑成分の合計との間にマクロな相関性が認められ、潤滑成分を 72%以上含有しているものが実用性の高い水溶性研削油剤と言える。かつ潤滑成分量が同じ場合は、脂肪酸石けんの使用量が少ない方が好ましい。
- (2) 塩素系極圧剤を用いずとも、硫黄系極圧剤でバルキー性に富む、ソルビタンのオレイン酸エステル硫化物を使用し、かつ潤滑成分を 72%以上含有させることで、実用性の高い水溶性研削油剤の開発ができた。
- (3) 極圧剤を全く使用しないで、塩素フリーの水溶性研削油剤を開発することは困難と考える。

参 考 文 献

- 1) 志垣政信編著：廃棄物の焼却技術、オーム社、(1995) 82.
- 2) 山中雅巳：精密機械工場から見た切削油剤選定のポイント、潤滑経済、359 (1996) 17.
- 3) 岸 裕次：切削油剤の用途と効果、潤滑経済、355 (1995) 32.
- 4) 玉虫文一編著：化学(構造とエネルギー)、岩波書店、(1971) 153.
- 5) 山口達明：有機化学の理論 (第2版)、三共出版、(1997) 44.
- 6) 小原正男、野上祐司：高能率研削における研削油剤の効果、精密工学会誌、58, 4 (1992) 28.
- 7) 高沢孝哉：研削液の役割と効果(2)、機械技術、14, 5 (1966) 117.
- 8) 江田 弘、今井 亮一：難削材用水溶性研削・切削油剤の開発、潤滑、30, 3 (1985) 161.
- 9) T.Imai, M.Ii and H.Eda: The Fundamental Study of Machining Fluids for Prevention of Ground Surface Crack and Cutting Tool Crack, Pro. JSLE Int. Tribology Conf., (1985) 729.