希薄な有機極性物質を塗布したアルミニウムの切削抵抗 に及ぼす被削面温度の影響*

池田 慎一** 田頭 孝介*** 中津 正志**

The Effect of Cutting Surface Temperature on the Cutting Force of Aluminum Coated
with Dilute Organic Polarity Substances

Shin-ichi IKEDA, Kohsuke TAGASHIRA and Masashi NAKATSU

Cutting force and surface roughness are decreased by a thin coating of dilute carboxylic acid whose number of carbon is more than 7. It is presumed that these phenomena are caused by the chemisorption of organic polarity substance molecules to Al atoms near by the dislocation. In this experiment, the coating materials are liquid paraffin containing 0.2mass% carboxylic acid ($C_8H_{16}O_2$, $C_{10}H_{20}O_2$ and $C_{14}H_{28}O_2$) or various kinds of 0.2mass% organic polarity substances whose number of carbon is 18. Cutting surface temperature T is controlled between 15 to 60°C by Peltier thermo module elements. Cutting speed and depth are 1.67mm/s and 0.05mm, respectively. The following results were obtained. 1) Cutting force (F_{Tmax} and F_{Nmax}) and surface roughness R_y are decreased by the coating of carboxylic acid at the cutting surface temperature under the acid's melting point. 2) From the relation between $\ln(F_{Tmax})$ and $1/T$, activation energy is calculated at 120 to 200kJ/mol at the effective surface temperature for each acid. These values correspond to the formation energy of chemisorption between carboxylic acid molecules and Al atoms. 3) In the case of organic polarity substances except for carboxylic acid, these coating effects are not observed at the substance's melting point.

Key words: carboxylic acid, chemisorption, organic polarity substance, dislocation, cutting surface temperature

1. 結 言

通常、金属の精密切削では、極圧添加剤である塩素系化合物が含まれる加工液を使用することが多い。しかし、この塩素系化合物はダイオキシンの発生をはじめ、人体への悪影響が懸念されている。そのため乾式切削が可能であれば、加工液に起因する諸問題は改善されるであろう。

著者らは焼きなましたアルミニウムの被削面の転位密度を予備切削により制御し、各種濃度のオレイン酸流動パラフィン溶液を約 1 μ m の厚さで塗布し乾式切削した。その結果、転位密度の大きな被削材では 0.1 mass% という低濃度パラフィン溶液でも、切削抵抗、切削面粗さおよび切りくず厚さが無塗布に比べて大きく減少することを見出した。しかし、予備切削しなかった被削材ではオレイン酸の原液を塗布しても切削抵抗などに塗布効果が現れなかった¹⁾。

また、同じアルミニウムを予備切削した後に各種炭素数の直鎖飽和カルボン酸を塗布し切削すると、炭素数 7 以上で上記の効果が現れることも確認した²⁾。著者らはこれらの効果をオレイン酸 ($C_{17}H_{33}-COOH$) などのカルボン酸分子が工具前方の盛り上がり部で転位近傍の Al 原子と化学吸着する転位の固着効果であると説明した。さらに、カルボン酸の化学吸着に関しては、盛り上がり部および切りくず自由表面における赤外スペ

クトル測定によりオレイン酸分子と Fe, あるいは Cu 原子の化学吸着を確認している³⁾⁴⁾。

一方、軟質金属表面に有機極性物質を塗布し切削したときの効果を Rehbinder 効果⁵⁾と関連づけた考察や潤滑効果で説明している例も多い^{6)~9)}。しかしながら、有機極性物質の塗布効果には不明な点も多い。特に、前報²⁾において直鎖飽和カルボン酸を塗布し切削したときの切削抵抗と炭素数の関係については詳細が不明であった。このカルボン酸は金属表面で潤滑皮膜を形成し、金属間の摩擦を減少させることは知られている¹⁰⁾¹¹⁾。しかし、この被膜が潤滑効果として機能するのではなく転位の固着効果として機能するためには、環境温度以下の融点を有するカルボン酸を塗布しなければならない²⁾。

そこで、本報では前報²⁾で不明であった塗布効果に及ぼす炭素数の影響を詳細に調べるために、焼きなましたアルミニウム被削面に希薄な有機極性物質を塗布し切削したときの切削抵抗に及ぼす被削面温度の影響を調べた。

2. 実 験 方 法

2.1 塗布剤

表 1 の上段と下段に本切削時に 0.2mass% 希薄溶液として塗布する直鎖飽和カルボン酸と炭素数が 18 である直鎖アルキル基を有する有機極性物質を示す。上段のカルボン酸は炭素数が偶数の 8, 10 および 12 のオクタン酸、デカン酸およびラウリン酸である。これらの塗布剤を室温で塗布し切削すると、十分に塗布効果があることは確認されている²⁾。また、塗布剤の濃度は予備切削で導入された転位密度に見合った値とするために

* 原稿受付 平成 14 年 5 月 9 日

** 正 会 員 苫小牧工業高等専門学校 (苫小牧市字錦岡 443 番地)

*** 正 会 員 室蘭工業大学 (室蘭市水元町 27 番 1 号)

Table 1 Coated organic polarity substance in liquid paraffin or ethanol

Materials	Formula	Melting point
Octanoic acid	$C_7H_{15} - COOH$	17°C
Decanoic acid	$C_9H_{19} - COOH$	32°C
Lauric acid	$C_{11}H_{23} - COOH$	44°C
Stearylamine	$C_{17}H_{35} - CONH_2$	109°C
Methyl stearate	$C_{17}H_{35} - COOCH_3$	39°C
Ethyl stearate	$C_{17}H_{35} - COOC_2H_5$	33°C
Stearyl alcohol	$C_{18}H_{37} - OH$	58°C

Fig.1 Schematic drawing of experimental cutting apparatus

流動パラフィンに溶かし 0.2mass% とした。

表 1 の下段は炭素数 18 の有機極性物質で、ステアリン酸メチル、ステアリン酸エチルおよびステアリンアルコールである。これらの塗布剤の濃度もカルボン酸と同様に 0.2mass% とした。ただし、ステアリンアルコールは流動パラフィンには不溶であるため、溶媒としてエタノールを用いた。それぞれ溶媒として用いた流動パラフィンおよびエタノールは切削抵抗および切削面粗さには直接影響を及ぼさない。また、表 1 には示していないが、予備切削時に塗布剤として 1.0mass% オレイン酸パラフィン溶液を用いた。

2.2 切削条件および装置

素材は前報¹⁾²⁾と同じ工業用純アルミニウム冷間圧延板 (JIS A1100 相当、板厚 2mm) である。これを 100×35mm に切断し、被削面となる端面 (100×2mm) を研削した後、真空中で 625°C、4h 焼きなました。平均粒径は約 0.1mm、平均硬さは約 23HV である。

まず、本切削の前に、焼きなました試料の端面を予備切削し加工硬化層を形成させ被削面を仕上げた。このとき試料の側面に放熱用両面テープでペルチェ素子を取り付け、電流値により被削面温度を制御した。被削面温度の測定には熱電対を用いた。

予備切削は所定の被削面温度 (15~60°C) になってから、1.0mass% オレイン酸パラフィン溶液を約 1μm の厚さで被削面に塗布し、切削速度 1.67 mm/s、切込み量 0.03 mm で二次元切削した。図 1 に二次元切削装置の概要を示す。その後、切込み量 0.02mm で同様に切削した。最終的に切込み量 0.01mm で数回切削し、本切削用の被削面に仕上げた。本来、予備切削時の被削面温度は全ての条件で同一であるのが望ましい。しか

Fig.2 Relation between the cutting surface temperature and cutting force

Coated carboxylic acid in liquid paraffin:

(a) Octanoic acid (C=8), (b) Decanoic acid (C=10), (c) Lauric acid (C=12)

し、予備切削時の被削面温度を室温 25°C、本切削時の温度を 60°C とし、試料切込み方向の膨張量を Al の線膨張係数 ($23.6 \times 10^{-6}/^{\circ}C$) より見積もると約 0.03 mm となり、本切削時の切込み量 0.05 mm に対し 60% 増加し無視できない量となる。そのため本実験では予備切削時と本切削時の被削面温度を同一とした。

本切削は表 1 の塗布剤を 0.2mass% 溶液とし約 1μm の厚さで塗布してから、切削速度 1.67 mm/s、切込み量 0.05 mm で行った。使用工具はすくい角 5°、刃先丸味半径 5μm の超硬工具 (K-10) である。

以上の条件で被削面温度を 15~60°C に定温保持し、切削抵抗 (主分力 F_T 、背分力 F_N) を測定した。切削面粗さ (R_y) は触針式万能表面形状測定器で測定し、切りくず自由表面は SEM で観察した。

Fig. 3 Relation between the cutting surface temperature and surface roughness Ry
Coated carboxylic acid in liquid paraffin: Decanoic acid (C=10)

Fig. 5 Adsorption models of decanoic acid molecules to the dislocations
(a) Physisorption, (b) Chemisorption, (c) Desorption

Fig. 4 SEM micrographs of the free surface of chip
Coated carboxylic acid in liquid paraffin: Decanoic acid (C=10)
Cutting surface temperature: (a) 28 °C, (b) 36 °C

3. 実験結果および考察

3.1 直鎖カルボン酸塗布部の切削抵抗に及ぼす被削面温度の影響

本節では、炭素数 8 のオクタン酸（融点 17 °C）、10 のデカン酸（融点 32 °C）および 12 のラウリン酸（融点 44 °C）塗布部

の切削抵抗に及ぼす被削面温度の影響に絞って述べる。図 2(a), (b) および (c) に炭素数 8, 10 および 12 の直鎖カルボン酸を 0.2 mass% 含むパラフィン溶液を被削面に塗布したときの切削抵抗の最大値（主分力 F_{rmax} , 背分力 F_{Nmax} ）を示す。

無塗布や塗布しても効果が現れないときは工具が約 30 mm 進むごとに 1 ブロックの切りくずが排出される。それに連動して切削抵抗の値は大きく変化するため、前報²⁾と同様に最大値で示している。まず、炭素数 8 のカルボン酸塗布部の主分力は被削面温度が 18 °C 以下は約 150 N であるが、19 °C で約 180 N、20 °C 以上では約 200 N に増大している。炭素数 10 および 12 では被削面温度がそれぞれ 32 °C および 45 °C 以下のとき約 150 N の低い値を示している。これらの傾向は背分力も同様である。

図 3 に炭素数 10 の 0.2 mass% デカン酸パラフィン溶液を塗布したときの被削面温度と切削面粗さ R_y の関係を示す。切削面粗さは被削面温度が 32 °C までは $1 \mu m$ 以下で切削面には光沢が観察された。しかし、34 °C 以上では約 $15 \mu m$ に増大し切削面に過切削の跡が観察された。

図 4 に炭素数 10 の 0.2 mass% デカン酸溶液を塗布し、被削面温度を (a) 28 °C および (b) 36 °C としたときの切りくず自由表面の SEM 写真を示す。図 (a) の切りくずはせん断型で、切りくず自由表面の形状はのこ歯状にとがっており、細かなクラックが確認できる。これは著者らが従来述べてきた塗布効果の特徴の一つである。一方、図 (b) は (a) と異なり、延性の大きな材料に見られるむしろ型で、表面形状は丸く、無塗布のときと同じ形状を示している。

このように炭素数 8, 10 および 12 の直鎖カルボン酸を塗布したとき、切削抵抗と切削面粗さが減少し、切りくず表面形状がのこ歯状となる塗布効果は被削面温度がそれぞれ 18, 32 および 45 °C 以下で確認できる。これらの温度は各種直鎖カルボン酸の融点に対応している。つまり、被削面温度より高い融点を持つ直鎖カルボン酸であれば、安定した化学吸着を保つことができ塗布効果が現れると考えられる。これらのことから、炭素数 8, 10 および 12 では、前報²⁾で詳しく述べなかった切削抵抗と直鎖カルボン酸の炭素数の関係が説明できる。

Fig. 6 Relation between $1/T$ and $\ln(F_T \max)$
Coated carboxylic acid in liquid paraffin: Decanoic acid (C=10)

Fig. 7 Relation between the cutting surface temperature and cutting force
Coated carboxylic acid in liquid paraffin: Stearylamine

しかし、金属表面にカルボン酸を塗布し摩擦係数を測定した研究では、摩擦低減効果がカルボン酸の融点まで現れる場合は物理吸着で、化学吸着であればカルボン酸の金属石鹸の融点までその効果は持続することが知られており、先に示した結果と矛盾する。

確かに、炭素数 12 のラウリン酸（融点 44°C）およびその金属石鹸であるラウリン酸銅（融点約 100°C）を銅表面に塗布したときの摩擦低減効果は、ラウリン酸の融点よりはるかに高い約 100°C まで持続する。さらに、化学吸着しないとされている白金の表面にラウリン酸銅を塗布したときも約 100°C までその効果は持続する。ただし、ラウリン酸銅パラフィン溶液を塗布したときはその効果は 60°C までしか持続しない。これはカルボン酸の金属石鹸がパラフィン溶媒に溶解するためであると言われている¹²⁾。

一方、Kramer は、炭素数 18 のステアリン酸パラフィン溶液中でアルミニウムの引張り試験を行っている。それによると、約 0.1mass% の濃度でアルミニウムの機械的性質が最も低下し、ステアリン酸アルミニウムでステアリン酸パラフィン溶液を飽和させるとその効果が消滅することを見出している。この結果について、ステアリン酸分子が表面で化学吸着し生じた金属石

鹸分子がパラフィン溶媒に溶解したためにステアリン酸の効果が消滅したと説明している¹³⁾。

ここで、本研究で使った塗布剤が低濃度の 0.2mass% カルボン酸パラフィン溶液であることを考慮する必要がある。すなわち、盛り上がり部でカルボン酸分子が転位近傍の Al 原子と化学吸着しカルボン酸アルミニウム石鹸を生成したとき、金属石鹸の融点以下の温度であってもかなりの頻度で金属石鹸分子は溶媒であるパラフィン中に溶解する可能性がある。従って、塗布剤が低濃度のとき金属石鹸の融点より低い温度で塗布効果が消滅したとしても、必ずしも摩擦実験の結果と矛盾するとは限らない。

3.2 吸着に要するエネルギー

本節では、炭素数 8, 10 および 12 の直鎖カルボン酸塗布部の主分力 $F_T \max$ と被削面温度 T の関係から、吸着に要するエネルギーの見積もりを試みる。

図 5(a), (b) および (c) に炭素数 10 のデカン酸分子の物理吸着、化学吸着および脱離の模式図を示す。図 (a) はデカン酸分子が極性を駆動力としてポテンシャルエネルギーの高い転位に近づいた状態で、(b) は転位近傍の Al 原子と化学吸着し H^+ を解離した状態である。(c) は被削面温度がデカン酸分子の融点以上となり母材表面より脱離した状態である。

もし、これら一連のデカン酸分子の動きが把握できれば、化学反応におけるアレニウスの式にならない、吸着に要する活性化エネルギーを求めることが可能である。しかし、吸着する分子の動きを把握することは困難である。そこで、速度因子に当たる項、つまり、単位時間あたりの化学吸着量に当たる項を盛り上がり部で化学吸着し転位の固着に寄与するカルボン酸分子の数と考える。この分子の数に大きく影響を受ける因子として切削抵抗値が考えられるため、速度因子に当たる項を主分力 $F_T \max$ の値に置き換えて近似的に考えると、

$$F_T \max = Ae^{-\frac{Q}{RT}}$$

と示すことができる。ただし、 A : 振動数因子を含む定数、 Q : 活性化エネルギー、 R : 気体定数、 T : 被削面の絶対温度である。この式は $\ln(F_T \max)$ と $1/T$ に関する一次式になる。図 6 に図 2(b) のデータを縦軸 $\ln(F_T \max)$ 、横軸 $1/T$ として再整理した結果を示す。 $1/T$ が 32.6×10^{-4} 以下（被削面温度：34°C 以上）の塗布効果が現れない範囲と、 32.8×10^{-4} 以上（被削面温度：32°C 以下）の現れる範囲では傾きはほぼ 0 とみなせる。 $1/T$ が $32.6 \sim 32.8 \times 10^{-4}$ の範囲ではほぼ直線とみなせる。その直線部分の傾き Q/R から活性化エネルギーを求めることができる。

$1/T$ が 32.6×10^{-4} 以下あるいは 32.8×10^{-4} 以上ではデカン酸分子が母材から脱離しているか、あるいは吸着しているため温度に依存しない。そこで、 $1/T$ が $32.6 \sim 32.8 \times 10^{-4}$ の範囲の直線の傾きから活性化エネルギーを求めると、約 120 kJ/mol となる。求めた値が 42 kJ/mol 以下であれば物理吸着に要するエネルギーに相当し、42~630 kJ/mol であれば化学吸着に相当する¹⁴⁾ と考えてよいので、この場合は化学吸着であると推定される。同様に、オクタン酸分子およびラウリン酸分子の吸着エネルギーを求めると、それぞれ 120 kJ/mol および 200 kJ/mol となり、これらの吸着も物理吸着ではなく化学吸着であると推定される。

3.3 炭素数 18 のアルキル基を有する有機極性物質塗布部の切削抵抗に及ぼす被削面温度の影響

図 7 に 0.2mass% ステアリン酸（融点 109°C）パラフィ

ン溶液を被削面に塗布し、被削面温度の範囲が 15~45℃における切削抵抗の最大値を示す。主分力は被削面温度が 30℃以下で約 150N と低い値を示しているが、33℃以上では約 230N に増大している。この傾向は背分力も同様である。

0.2mass% 直鎖カルボン酸溶液では塗布効果が確認できる被削面温度の上限が融点に対応していたが、ステアリンアミドでは融点よりも約 80℃低い温度であった。ステアリンアミド分子の吸着エネルギーを直鎖カルボン酸と同様の方法で求めると約 130 kJ/mol となった。他の有機極性物質による塗布効果の上限温度は、ステアリン酸メチル（融点 39℃）およびステアリン酸エチル（融点 33℃）が 17℃、ステアリンアルコール（融点 58℃）が 19℃であり、いずれも融点より低い温度であった。

このように直鎖カルボン酸以外の有機極性物質では、塗布効果の上限温度が融点に対応しない。しかし、塗布効果はその有機極性物質の融点以下のある温度で現れ、その温度以下では -CO-, -COO- あるいは -O- が転位近傍の Al 原子と安定した化学吸着を保つことができると考えられる。

4. 結 言

焼きなました純アルミニウムの被削面温度 T を 15~60℃に制御し、被削面に各種有機極性物質を 0.2mass% 含む流動パラフィンを約 1 μ m の厚さで塗布して乾式二次元切削したときの切削抵抗、切削面粗さおよび切りくず表面形状を測定・観察した結果、以下の結論を得た。

- (1) 炭素数 8, 10 および 12 の直鎖カルボン酸を塗布したとき、被削面温度がそれぞれ 18, 32 および 45℃以下で塗布した効果は確認できた。これらの温度はそれぞれのカルボン酸の融点に対応した。
- (2) $\ln(F_{rmax})$ と $1/T$ の関係は $1/T$ が $32.6 \sim 32.8 \times 10^{-4}$ の範囲では直線とみなせ、その直線の傾きから活性化エネルギーを求めると 120~200 kJ/mol となり、直鎖カルボン酸の化学吸着エネルギーとはほぼ一致した。
- (3) 直鎖カルボン酸以外の炭素数 18 のアルキル基を有する有機極性物質では、塗布効果の上限温度が融点に対応しないが、塗布効果はその有機極性物質の融点以下のある温度で現れた。

謝 辞

本研究を遂行するに当たり、苫小牧工業高等専門学校技官藤川昇氏に終始技術的なご協力を頂いた。また、当時室蘭工業大学大学院生の佐藤謙司（現在、信越化学(株)）、苫小牧工業高等専門学校学生の逢坂誠（現在、北海道エスレン(株)）、木村嘉之（現在、サッポロ産機(株)）の諸君にご協力頂いた。ここに心から感謝の意を表します。なお、本研究の一部は苫小牧工業高等専門学校協会の助成により実施されましたので、記して謝意を表します。

参 考 文 献

- 1) 池田慎一, 田頭孝介, 中津正志, 佐藤謙司: アルミニウムの切削挙動に及ぼす流動パラフィン塗布剤中のオレイン酸濃度の影響, 精密工学会誌, **66**, 7 (2000) 1103.
- 2) 池田慎一, 田頭孝介: 炭素数の異なるカルボン酸の塗布によるアルミニウムの切削抵抗の減少, 精密工学会誌, **67**, 7 (2001) 1150.
- 3) 田頭孝介, 池田慎一, 米川賢: 希薄なオレイン酸を塗布した純鉄の切りくず生成機構, 精密工学会誌, **66**, 12 (2000) 1917.
- 4) 佐藤謙司, 田頭孝介, 池田慎一: 微量の有機極性物質を含むパラフィン溶液を塗布した純銅の乾式切削挙動, 2000 年度精密工学会北海道支部学術講演会講演論文集, (2000) 22
- 5) P.Rehinder: New Physico-Chemical Phenomena in the Deformation and Mechanical Treatment of Solids, Nature, **159**, 4052 (1947) 866.
- 6) 榊田勝実, 渡辺善次郎, 益子正巳: 被削材表面に及ぼす影響 (第 1 報, 銅の切削における切削力, 切削比, 仕上面あらさについて) 日本機械学会論文集(第 3 部), **38**, 316 (1972) 3246.
- 7) 大島郁也, 石渡秋二, 鈴木正光: 切削油剤のレベンダー効果について, 茨城大学工学部研究集報, **23** (1975) 17.
- 8) 金枝敏明, 河坂博文: 軟質金属における塗布効果 (第 1 報) - 発生条件ならびに塗布剤の境界潤滑特性の影響 -, 精密工学会誌, **61**, 5 (1995) 702.
- 9) 金枝敏明, 野口浩二: 軟質金属における塗布効果 (第 2 報) - 切込ならびに切削速度の影響と塗布効果機構 -, 精密工学会誌, **66**, 1 (2000) 74.
- 10) 小西誠一, 上田亨: 潤滑油の基礎と応用, コロナ社, (1992) 57.
- 11) F.P.Bowden and D.Tabor 著, 曾田範宗訳: 固体の摩擦と潤滑, 丸善, (1961) 173.
- 12) 同上 193.
- 13) I.R.Kramer: The Effect of Surface-Active Agents on the Mechanical Behavior of Aluminum Single Crystals, TRANS. MET. SOC. AIME, **221** (1961) 989.
- 14) 渡辺信淳, 渡辺昌, 玉井康勝: 表面および界面, 共立出版, (1973) 72.