

解 説 1

環境配慮型プレス油

潤滑油研究所 工業用潤滑油グループ たかき ともひろ
高木 智宏



1. はじめに

プレス加工は金属加工の一種で、材料に弾性限界以上の応力を与えて変形させ、任意の形状に成形する加工である。プレス加工には、絞り・しごき加工、打抜き（せん断）加工、曲げ加工、鍛造加工などがある（図1）。プレス加工のメリットとして、切りくずを排出しないため材料の無駄が少ないことや短時間で大量生産に適していることが挙げられる。プレス加工の成形品には、例えば飲料缶（絞り・しごき加工）、電子コネクタ部品や自動車のスプロケットやディスクブレーキ（打抜き加工）などがあり、身近な製品から工業製品まで多岐にわたる。

プレス加工の際に金型や材料に塗布される潤滑油がプレス油と呼ばれている。プレス油の役割は、金型や工具と材料の間の摩擦低減や焼付きの防止である。プレス油は、潤滑油基油と要求性能に応じて配合した各種添加剤から成り立っている。プレス油の種類は、加工の種類、被加工材の材質やプレス成形後の洗浄や熱処理等の工程によって様々であり、特に添加剤は少ないもので数%、多いものでは50%を超える量が配合されている。動粘度（40℃）についても、 $1\text{mm}^2/\text{s}$ 未満のものから $1000\text{mm}^2/\text{s}$ を超えるものまで、非常に幅広い粘度範囲の油が製造現場で使用されている。このようなプレス油の組成や性状の幅広さは、エンジン油や油圧作動油などにはない特異的な特徴である。

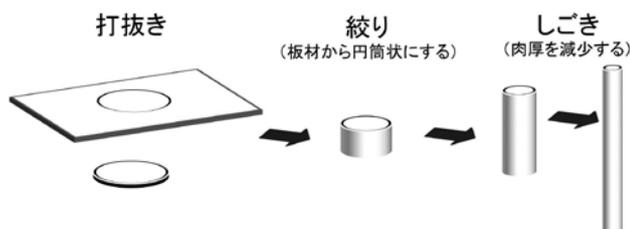


図1 様々なプレス加工

2. プレス油の非塩素化

2.1 非塩素系プレス油の必要性

プレス油には、加工時の高い荷重による金型や工具と材料の焼付きを防止するため、極圧剤と呼ばれる添加剤が配合されている。極圧剤の種類には、塩素系、硫黄系およびリン系などの化合物がある（表1）。その中でも、塩素系極圧剤は焼付き防止性能に非常に優れるため、プレス油をはじめとした金属加工油に広く使用されてきた。代表的な塩素系極圧剤として塩素化パラフィンがある。一部の塩素化パラフィン（短鎖：C10～13）は、国際ガン研究機関（IARC）において発がん性の懸念がある物質に分類されている。さらに、焼却処理時にダイオキシンを発生する恐れがあることも報告されている。欧州では、2004年から短鎖塩素化パラフィンを含む金属加工油は使用禁止となった。日本では、2005年から短鎖塩素化パラフィンが化審法で第一種監視化学物質（現：監視化学物質）に指定されている¹⁾。現在、国内では塩素系油を使用することはできるが、使用後に廃棄する場合、塩素系化合物を使用しない非塩素系油と分別して回収する義務がある。また、塩素系油を廃棄する費用は、非塩素系油に比べて数倍から30倍程度²⁾と極めて高い。さらに、さびを発生させる原因となる場合もある。

これらの理由から、非塩素系油の需要が高まり、硫黄系やリン系の極圧剤を用いた油への切替えが進んでいる。当社は、1990年代から非塩素系プレス油であるユニプレステラミシリーズをラインアップしている。汎用的な加工では非塩素化が加速しているが、一部の難易度の高いプレス加工において、非塩素系プレス油では潤滑性能が不十分のため、現在でも塩素系プレス油が使用されており、製造現場から高性能な非塩素系プレス油が求められている。

表 1 代表的な極圧添加剤例

塩素系極圧剤	<p>塩素化パラフィン</p>
硫黄系極圧剤	<p>硫化オレフィン</p> $R-(S)_n-R$
	<p>硫化エステル</p>
リン系極圧剤	<p>正リン酸エステル</p>
	<p>酸性リン酸エステル</p> $(R-O)_n-P(=O)(OH)_{3-n}$
その他	<p>ZnDTP</p>

2. 2 非塩素化を達成するための技術

リン系極圧剤は金属との反応性が高く、良好な潤滑性能を示す一方で、被加工材や装置を腐食させる懸念があるため、使用には注意が必要となる。当社では、塩素系極圧剤の代替として、主に硫黄系極圧剤を用いてきた。硫黄系極圧剤の作用メカニズムは、金属表面に吸着・反応して硫化鉄（潤滑膜）を形成し、焼付きを防止するものである（図 2）³⁾。市販されている硫黄系極圧剤は、様々な分子構造のものがある（表 1）。著者らは、加工条件によって最適な分子構造が異なることを明らかにしている。例えば、絞り加工において、硫化オレフィンよりも官能基を有する硫化エステルの方が高い潤滑性能を示す⁴⁾。一方、絞り加工より摺動部が高温かつ高面圧となるしごき加工においては、硫化エステルよりも硫化オレフィンの方が高い潤滑性能を示す⁵⁾（図 3 (a)）。しごき加工の後の表面の XPS（X 線光電子分光）分析の結果、硫化オレフィンを用いて加工した方が表面からより多くの硫化物が検出された（図 3 (b)）。

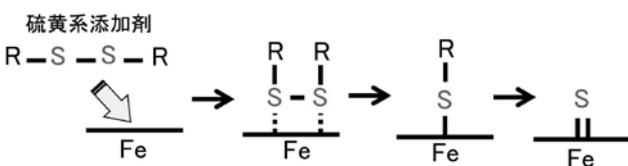


図 2 硫化鉄（潤滑膜）形成のメカニズム

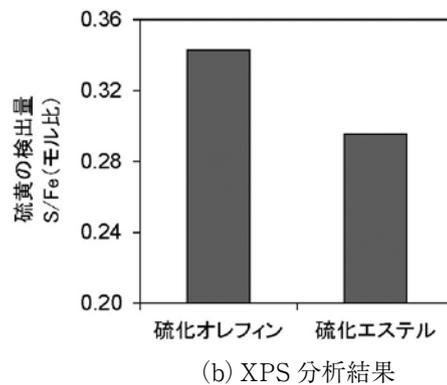
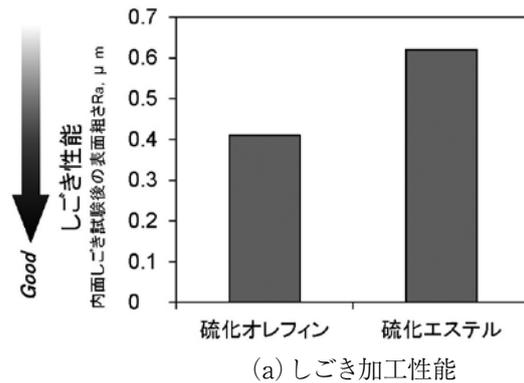


図 3 硫黄系極圧剤のしごき加工における評価結果

さらに、切削油などの金属加工油の分野では、硫黄系極圧剤の性能を高めるために過塩基性カルシウムスルホネートと組み合わせることが古くから知られている^{6) 7) 8)}。過塩基性カルシウムスルホネートは、炭酸カルシウムをセッケン基が囲う逆ミセル構造となっている。プレス加工においても、硫黄系極圧剤との併用効果が認められている^{9) 10)}。プレス油中の硫黄系極圧剤の一部を過塩基性カルシウムスルホネートに置き換えると、潤滑性能（焼付き防止性能）が向上した⁹⁾（図 4 (a)）。潤滑表面の XPS 分析の結果、過塩基性カルシウムスルホネートを併用したプレス油の方が表面から硫化物が強く検出された（図 4 (b)）。したがって、過塩基性カルシウムスルホネートは、硫化鉄形成の促進や均一で強固な硫化鉄を形成する効果があると考えられる。なお、この併用効果はセッケン基構造が異なる過塩基性カルシウムサリシレートでも認められている¹⁰⁾。これらのことから、セッケン基構造よりもミセルコア内包の炭酸カルシウムが併用効果に重要な役割を果たしていると考えられる。

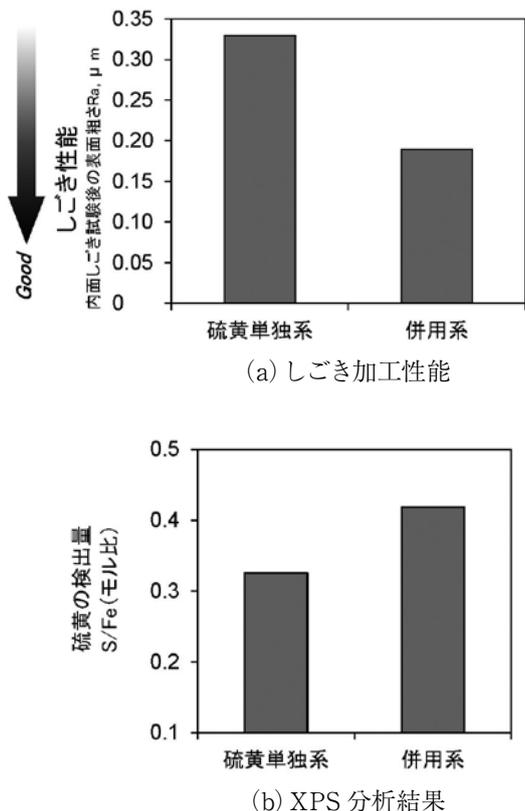


図 4 硫黄単独系と過塩基性カルシウムスルホネート併用系のしごき加工における評価結果

3. リライアプレスシリーズ

当社は、20年近く販売してきた非塩素系プレス油のユニプレステラミシリーズを、2017年からリライアプレスシリーズにリニューアルして販売を開始した。硫黄系極圧剤を中心に最適な添加剤を選定し、加工性能の向上に加えて、低粘度化によりハンドリング性を向上させたグレードもラインアップした。表 2 にリライアプレスシリーズ一覧を示す。RA シリーズは汎用加工用である。一方、RB シリーズは、RA シリーズでは対応できない加工に適用させるため、添加剤をより多く配合している。さらに、RC シリーズは、これまで塩素系プレス油でしか加工できなかった難加工に適したプレス油となっている。それぞれアルファベットの後の数字は、40℃におけるおおよその動粘度 (mm²/s) を示す。

リライアプレス RC150 を、ステンレス鋼の実製造で使用した一例を紹介する。ステンレス鋼はクロムの不動態膜に覆われており、耐食性に優れる鋼材である反面、ステンレス鋼表面と添加剤は反応しにくいいため、硫化鉄などの潤滑膜を形成しにくい¹¹⁾。さらに、ステンレス鋼は加工硬化(金属材料が加工変形によって次第に硬くなる現象)しやすいことから、加工中に焼付きが発生しやすく、難加工材に位置付けられている。図 5 に、円形の板材 (JIS SUS304L) を連続十数段の絞り・しごき加工で成形した例を示す。優れたプレス油は、連続でより多くの最終加工物を成形する

ことができる。塩素系プレス油では、連続 10,000 個の成形ができたのに対して、他社の代表的な非塩素系プレス油では 1,000 個に到達する前に成形不能となった¹²⁾。一方、当社リライアプレス RC150 は塩素系プレス油と同等となる連続 10,000 個の成形を達成し、塩素系プレス油と同等レベルの性能を有している。なお、リライアプレス RC150 を開発する途中段階において、連続 10,000 個の成形を達成するためには 400mm²/s を越える動粘度 (40℃) としなければならず、高い動粘度のため塗布作業などのハンドリング性をはじめとした二次性能に難点があった。しかし、当社は最終的に動粘度を 200mm²/s 未満とすることに成功し、ハンドリング性の問題もクリアすることができた。リライアプレス RC150 を用いて成形した最終加工物を炭化水素系洗浄剤で洗浄した後に熱処理を施したが、変色等の問題も発生しなかった。

以上のように、リライアプレス RC150 は潤滑性能に優れるだけでなく、二次性能も問題ない商品に仕上がっている。

表 2 リライアプレスシリーズ一覧

		動粘度 (40℃), mm ² /s	硫黄量, mass%	加工難易度
RA シリーズ	RA15	14	1.9	低 ↑ ↓ 高
	RA20	20	1.9	
	RA30	31	1.9	
	RA60	55	2.2	
	RA150	151	4.1	
	RA220	220	4.3	
RB シリーズ	RB50	50	11	高
	RB90	90	11	
RC シリーズ	RC100	90	13.5	高
	RC150	140	15	

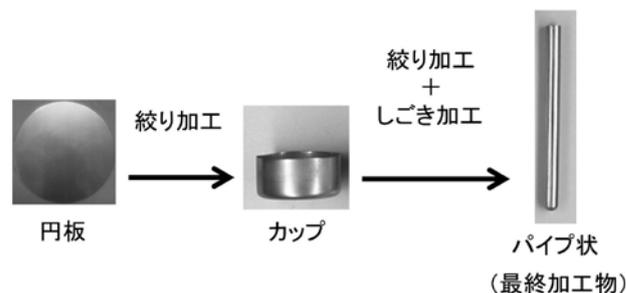


図 5 絞り・しごき加工例

4. おわりに

プレス油の非塩素化技術に関して、過去の文献や最新の評価結果を用いて解説した。現在においても、国内では塩素系プレス油を使用することは可能であるが、今後、規制が進み、欧州のように全面使用禁止となる可能性も否定できない。今般、リライアプレスシリーズを開発し、販売することによって、環境負荷物質の排出低減に寄与し、

社会的な貢献を果たすことができた。今後も研究を重ね、性能と安全性を高い次元で両立させた油剤を提供し続けたい。

－ 参考文献 －

- 1) 社団法人潤滑油協会；潤滑油リサイクルハンドブック (2009) .
- 2) 岡田美津雄；トライボロジスト, 45, 11 (2000) .
- 3) K.G.Allum, E.S.Forbers; ASLE Transactions, 11 (1968) .
- 4) 辻本, 八木下, 高木, 千本木, 若林；第 43 回石油・石油化学討論会 (2011) .
- 5) T.Takaki, K.Kitamura, K.Yagishita, J.Shibata; Key Engineering Materials, 716 (2016)
- 6) H. Hong, A.T. Riga, J.M. Cahoon, J.N. Vinci; LUBRICATION ENGINEERING, 49 (1992) .
- 7) A.T. Riga, H. Hong, R.E. Kornbrekke, J.M. Chahoon, J.N. Vinci; LUBRICATION ENGINEERING, 49 (1992) .
- 8) 若林, 横田, 小倉, 岡嶋；トライボロジスト, 39, 9 (1994)
- 9) T.Takaki, K.Kitamura, K.Yagishita, J.Shibata; Procedia Engineering (2017) Accepted .
- 10) T.Takaki, K.Yagishita, T.Tsujimoto, T.Wakabayashi; Lubricants (2017)
- 11) T.Mang (Ed.) ; Encyclopedia of Lubricants and Lubrication (2014) .
- 12) 牧, 森, 北村, 山本, 村尾；第 57 回塑性加工連合講演会 (2006) .