

層状複水酸化物物合成法を用いたAI冷間鍛造加工潤滑膜の作製

○福垣内暁¹、須賀悠介²、能浦崇太³、北村憲彦⁴、青野宏通²

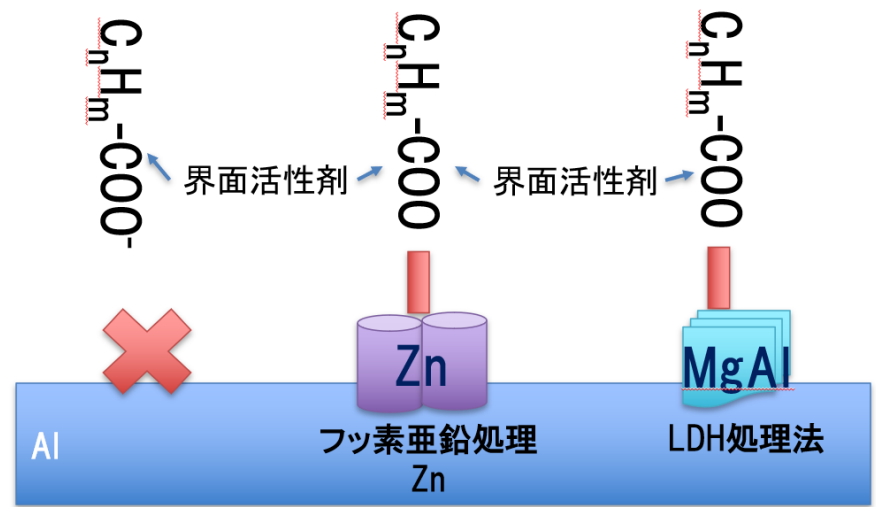
¹愛媛大学紙産業イノベーションセンター、²愛媛大学理工学研究科、³貴和化学薬品(株)、⁴名古屋工業大学

緒言

○AIの冷間鍛造加工では、表面の摩擦を低減させるために、フッ素を用いて潤滑膜(潤滑剤:ステアリン酸ナトリウム)を形成させているが、フッ素を使用することによる排水処理コストや頻繁な薬液交換の課題があり、環境に優しい手法での潤滑膜の作製が求められている。

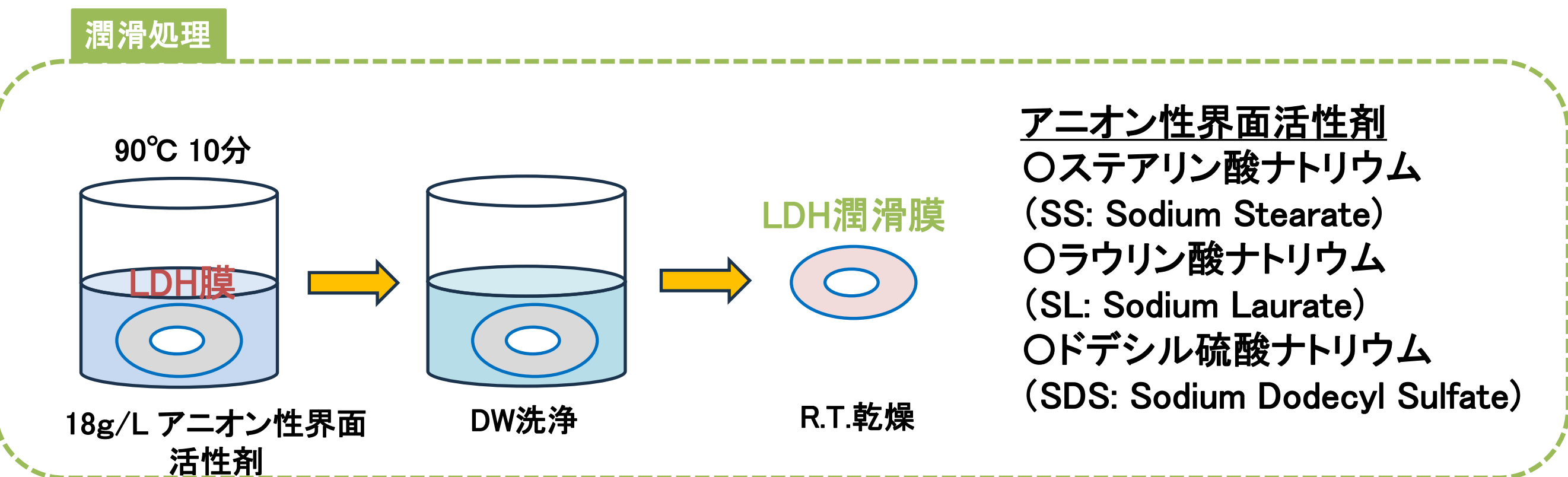
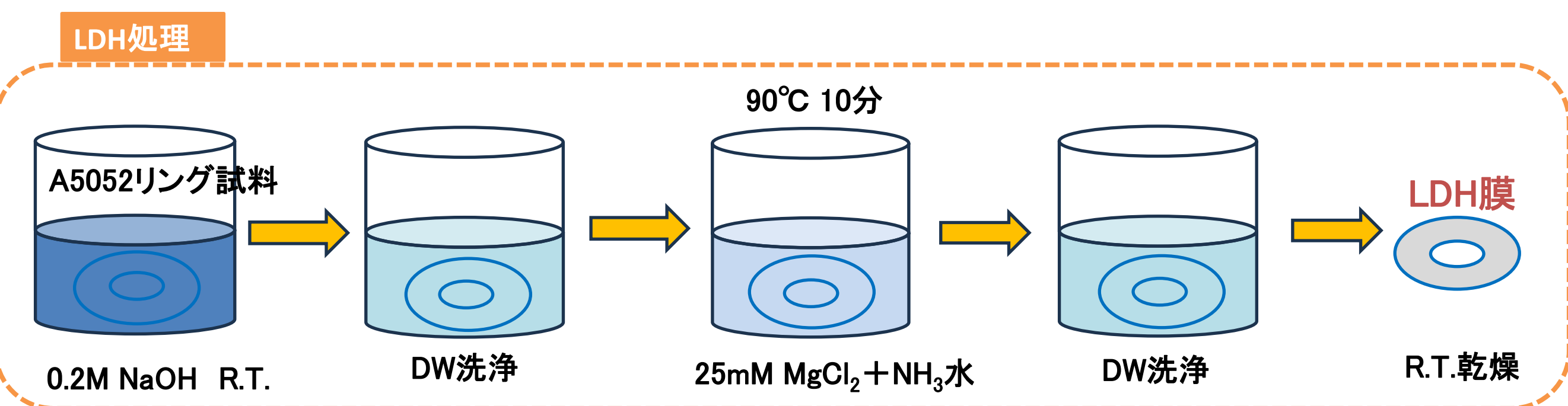
○本研究では、AIの表面に合成されたZnAI LDH膜を冷間鍛造加工前処理潤滑膜へ応用できることを報告している(塑性と加工, 64, 176-181 (2023))。

○しかし、ZnAI LDH膜を合成の際に、Zn水溶液を使用することから、さらに環境に優しい薬品を用いる課題が残されている。そこで、本研究では、Zn水溶液の代わりに、環境に優しいMg水溶液を用いて、MgAI LDH膜を合成し、潤滑膜の作製を試みた。



実験

2.1 LDH潤滑膜合成



2.2 リング圧縮試験

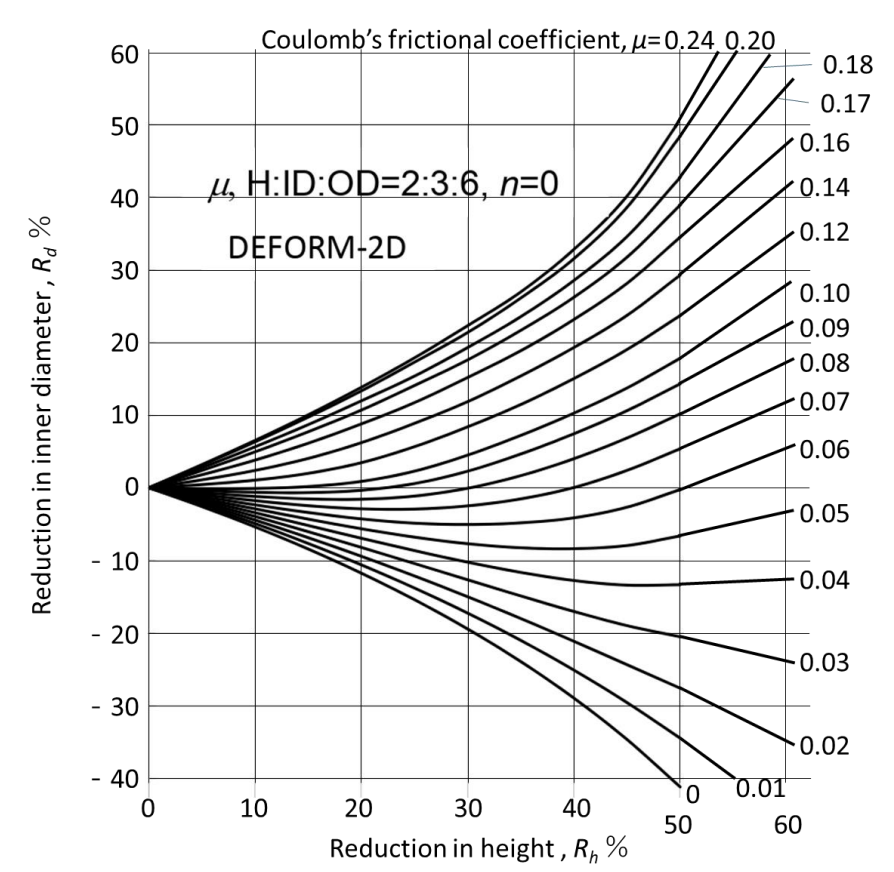
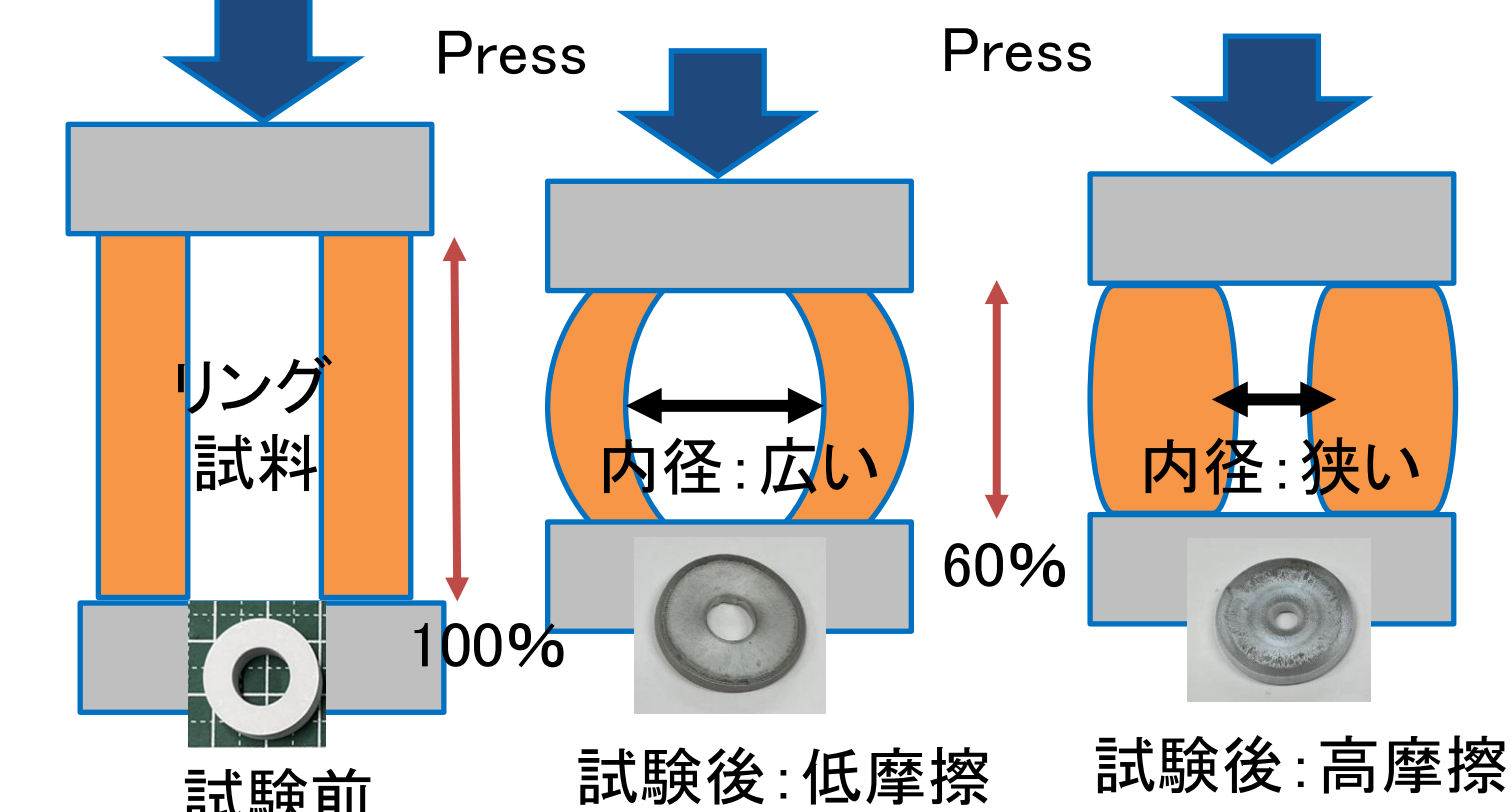


図1 有限要素法により算出された較正曲線

結果・考察

3.1 X線回折分析

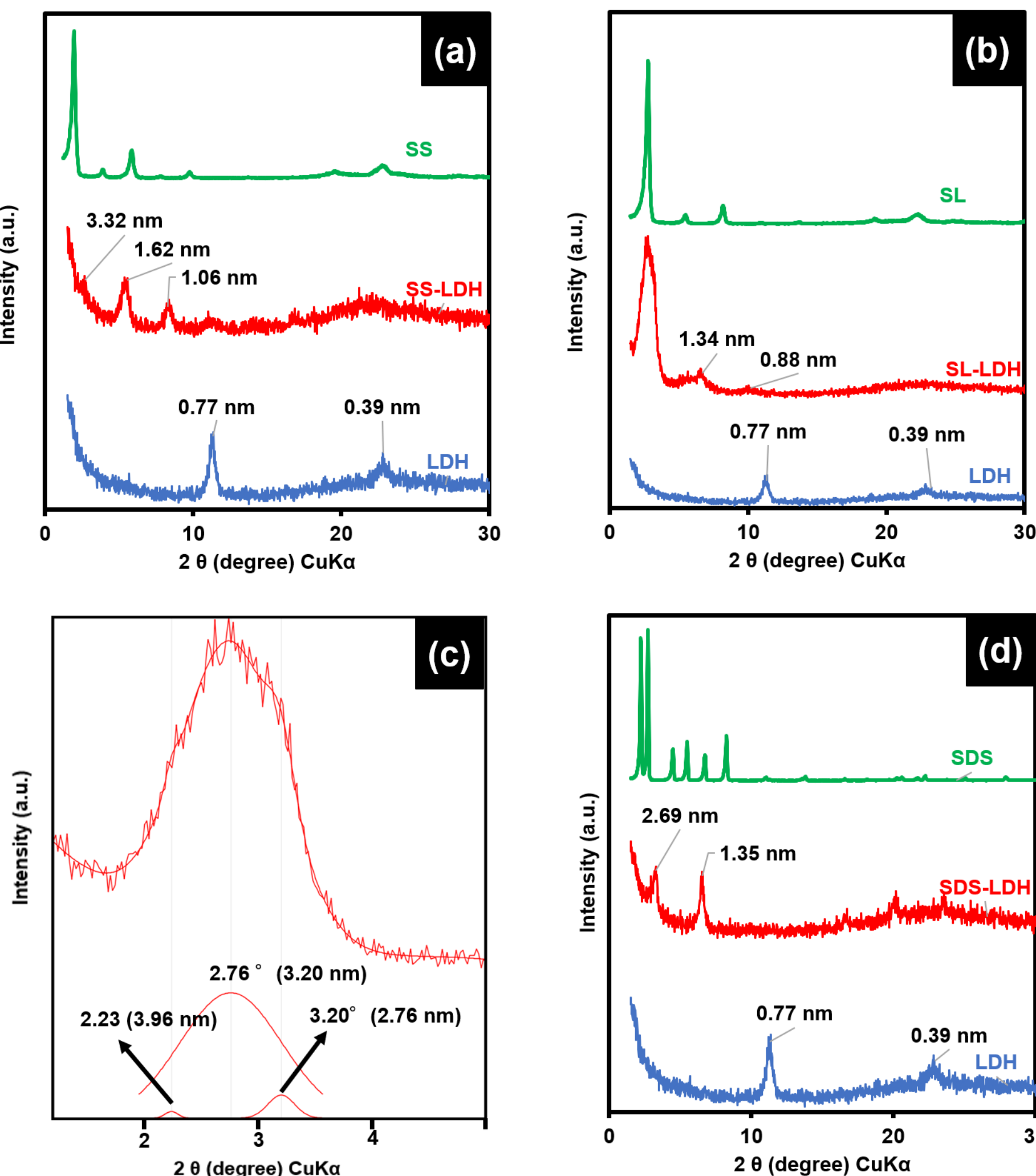


図2 XRD patterns of various samples. (a)ステアリン酸Na処理、(b)ラウリン酸Na処理、(c)ガウス関数によるピーク分離(ラウリン酸Na処理)、(d)ドデシル硫酸Na処理

●LDH処理により、LDHを示す回折ピークが $2\theta = 11, 22^\circ$ 付近に確認され、(003)面を示す回折ピークの 2θ の角度から面間隔 d_{003} を算出したところ、 $d_{003} = 0.77 \text{ nm}$ であった(図2(a))。

●LDHのMg/Alモル比=1.98 (EDS分析より)

●SS-LDHには、 $2\theta = 2.66^\circ$ (3.32 nm), 5.46° (1.62 nm), 8.36° (1.06 nm)に確認され、ステアリン酸のmonolayer挿入が確認された(図2(a))。

●SL-LDHには、 $2\theta = 3.20^\circ$ (2.76 nm), $2\theta = 6.58^\circ$ (1.34 nm), $2\theta = 10.04^\circ$ (0.88 nm)に確認され、ラウリン酸のmonolayer挿入が確認された。また、 $2\theta = 2.76^\circ$ (3.20 nm)のピークは、SLを示しており、SL-LDH表面にはSLも確認された(図2(b)(c))。

●SDS-LDHには、新たに2つの回折ピーク $2\theta = 3.28^\circ$ (2.69 nm), 6.54° (1.35 nm)が確認され、ドデシル硫酸のmonolayer挿入が確認された(図2(d))。

結果・考察(続き)

3.2 FT-IR分析

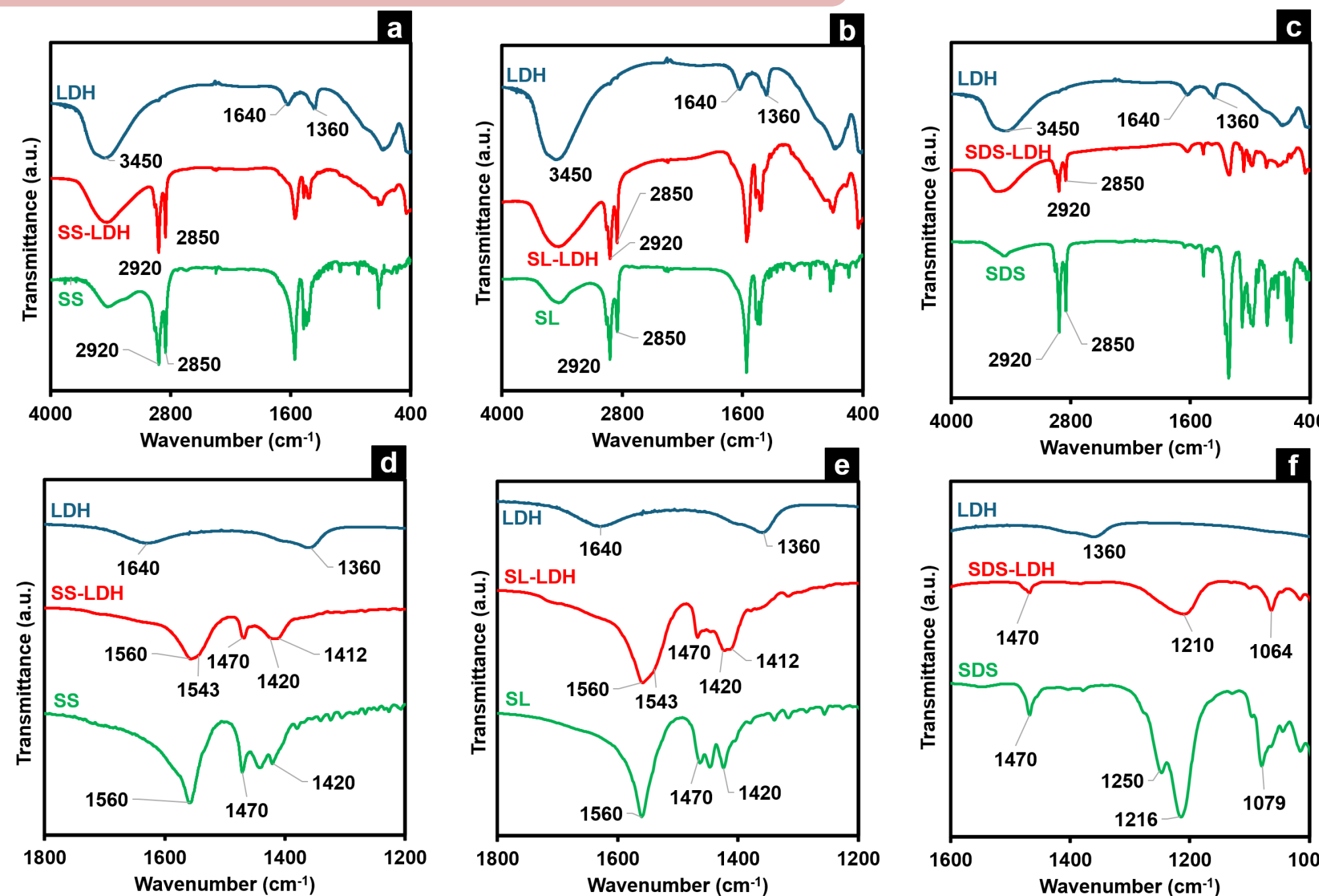


図3 FT-IR spectra of LDH. (a)ステアリン酸Na処理(400-4000cm⁻¹)、(b)ラウリン酸Na処理(400-4000cm⁻¹)、(c)ラウリン酸Na処理(400-4000cm⁻¹)、(d)ステアリン酸Na処理(1200-1800cm⁻¹)、(e)ラウリン酸Na処理(1200-1800cm⁻¹)、(f)ラウリン酸Na処理(1000-1600cm⁻¹)

●3450 cm⁻¹付近にOH伸縮振動、1640 cm⁻¹に水分子を示すピークが確認された。また、1360 cm⁻¹にC-O伸縮振動も確認されたことからLDH膜の層間にはCO₃²⁻が含まれていた。

●SS-LDH及びSL-LDHのスペクトルには、2920 cm⁻¹及び2580 cm⁻¹にCH伸縮振動が確認されたことから、SS-LDH及びSL-LDHにそれぞれSS及びSLが担持された。

●1543 cm⁻¹と1412 cm⁻¹にHの解離したCOO⁻を示すピークも確認されSS及びSLはLDH層間に挿入された状態と、ナトリウム塩として表面に担持されたSS及びSLも存在していた。

●1210 cm⁻¹と1064 cm⁻¹のピークは、有機sulfateであることから、SDSがLDH層間に挿入された。

3.3 TG分析

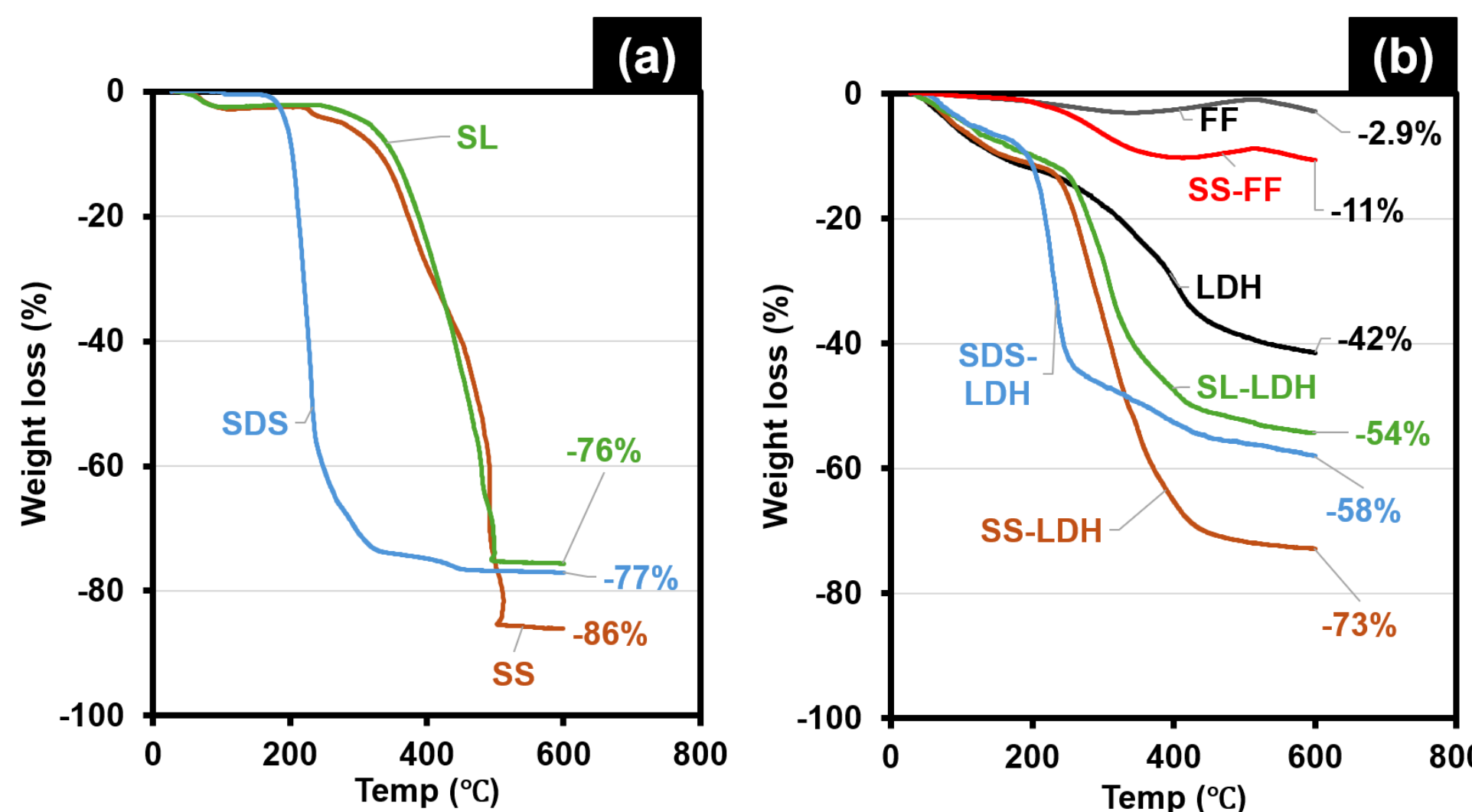


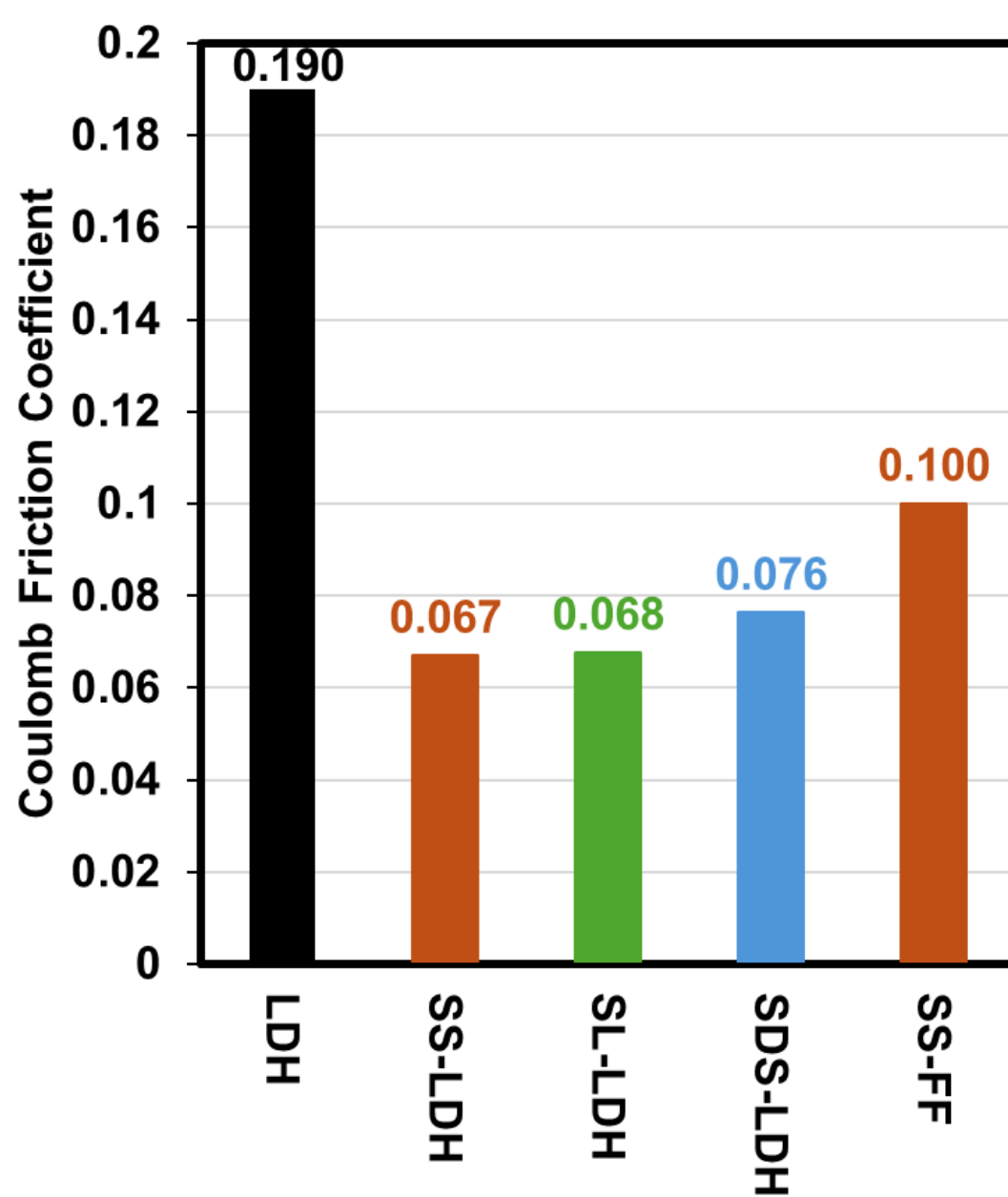
図4 TG分析結果。(a)界面活性剤、(b)LDH膜

●界面活性剤(図4(a))のTG結果から600°C加熱により重量減少は一定となった。

●界面活性剤100%含有量の重量減少割合(SS: -86%, SL: -76%, SDS: -77%)と界面活性剤0%含有量の重量減少割合(FF: -2.9%, LDH: -42%)から、各種潤滑膜に含まれている界面活性剤担持割合(%)を算出した結果、SS-LDH, SL-LDH, SLS-LDHには、それぞれ、67%, 32%, 46%の界面活性剤が、また、SS-FFには、9.0%の界面活性剤が含まれていると想定された。

●界面活性剤の担持量が、LDH膜とFF膜と大きく異なるのは、LDHは層間に界面活性剤が担持されるのに対して、FFは表面のみに担持されたためと考えられた。

3.4 リング圧縮試験



●LDH膜の摩擦係数は0.19と大きく、LDH処理のみでは摩擦低減効果は得られなかった。

●SS-LDHとSL-LDHの摩擦係数がほぼ同等で最小であった。

●TG分析結果から界面活性剤の担持量はSL-LDHよりもSS-LDHのほうが大きく、XRD分析結果では、SS-LDHにはSSの回折ピークは確認されなかった。これはSSの大部分がNaが解離されたマイナス分子としてLDH層間及び表面に取り込まれたためであると考えられた。

●SL-LDHには、SS同様、LDH層間及び表面に、SLからNaイオンが解離されたマイナス分子が担持されたことに加えて、担持に用いたSLの回折ピークも確認されたことから物理的にLDH表面に担持されたSLも存在していると考えられた。従って、SL-LDHのSL担持量はSS-LDHよりも小さいがLDH構造内に取り込まれたSLと、LDHには取り込まれずに物理的に存在するSLの双方が存在しているため摩擦係数が小さくなったと考えられる。

●SL-LDHとSDS-LDHについては、SDSの担持量はSL-LDHよりも大きい、摩擦係数はSL-LDHより大きくなった。XRD及びFT-IR分析結果からも、SDSはSL同様、Naが解離されたマイナス分子の状態ではLDH層間に取り込まれており、LDHに強く結合していると考えられるが、スルホ基を有する界面活性剤はカルボキシル基を有する界面活性剤と比較してLDHでは、摩擦を下げる効果は低いと考えられた。

●SS-FFはTG結果からSS担持量が小さいため、摩擦係数が大きくなったと考えられた。これはFF膜のSS吸着サイトがZnのみであるためであると考えられた。

結論

●3種のアニオン性界面活性剤は、LDH層間に挿入された。

●SS-LDHの摩擦係数が最小になった。

●SL-LDHのSL担持量はSS-LDHよりも小さくなったが、摩擦係数はSS-LDHとほぼ同等であり、SL-LDHは少ない担持量で摩擦係数を低下させることができることも明らかになった。

●LDH処理は、従来のフッ素処理潤滑膜と比較して、環境に優しいMg塩を用いて容易に膜形成が可能であるとともに、摩擦係数を大幅に低減できた。

<謝辞>

本研究は競輪の補助を受けて実施しました。