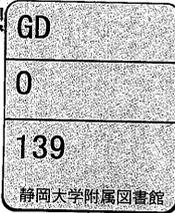


冷間圧延油の環境負荷低減に関する研究

メタデータ	言語: ja 出版者: 静岡大学 公開日: 2012-03-12 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 柴田, 潤一 メールアドレス: 所属:
URL	https://doi.org/10.14945/00006449

理工学研究科：柴



0007507452 R

冷間圧延油の 環境負荷低減に関する研究



2006年12月

柴田 潤一

目次

第1章 研究の背景と従来の研究	1
1. 1 研究の背景と目的	1
1. 2 圧延油の環境負荷低減に関する従来の研究	2
1. 3 圧延油の潤滑性評価に関する従来の研究	3
1. 4 金属新生面の化学的性質に関する従来の研究	8
1. 5 圧延における摩耗粉発生量に関する従来の研究	10
1. 6 水溶性圧延油に関する従来の研究	11
第2章 基油組成による影響	13
2. 1 はじめに	14
2. 2 実験	16
2. 3 結果	20
2. 4 考察	30
2. 5 結論	33
第3章 添加剤組成による影響	34
3. 1 はじめに	34
3. 2 実験	34
3. 3 結果	38
3. 4 考察	45
3. 5 結論	53
第4章 油膜厚さによる影響	54
4. 1 はじめに	54
4. 2 実験方法	54
4. 3 結果	56
4. 4 考察	69
4. 5 結論	71
第5章 摩耗粉発生量に対する検討	72

5. 1	アルミニウム冷間圧延における摩耗粉の発生機構	73
5. 1. 1	はじめに	73
5. 1. 2	実験方法	74
5. 1. 3	結果	76
5. 1. 4	考察	78
5. 1. 5	結論	85
5. 2	油性剤の摩耗粉発生挙動への影響について	86
5. 2. 1	はじめに	86
5. 2. 2	実験	86
5. 2. 3	結果	88
5. 2. 4	考察	91
5. 2. 5	結論	94
第6章	環境配慮型添加剤の銅圧延への適用	95
6. 1	はじめに	95
6. 2	実験方法	95
6. 3	実験結果	98
6. 4	考察	105
6. 5	結論	110
第7章	水溶性圧延油の環境配慮化検討	111
7. 1	ソリューション型圧延油の性能評価	111
7. 1. 1	実験方法	111
7. 1. 2	結果	113
7. 1. 3	考察	117
7. 1. 4	結論	123
7. 2	水溶性ポリマーの熱分離挙動	124
7. 2. 1	はじめに	124
7. 2. 2	実験方法	124
7. 2. 3	実験結果	126
7. 2. 4	考察	132
7. 2. 5	結論	135
第8章	総括	136
	参考文献	141
	謝辞	145

研究の背景と従来の研究

1. 1 研究の背景と目的

金属の加工方法としては圧延，鍛造，絞り，しごき，引き抜き等の塑性加工，および切削，研削，放電加工等の除去加工がある．金属の圧延加工はこの中でも使用する油剤の量がとりわけ多く，また，装置も大きいためそれを稼動させるための動力も大きい．

この圧延油に対する要求性能としては以下のものが挙げられる¹⁾．

- (1) 高圧下率，高速圧延においても良好な潤滑性を保ち，焼付きなどを生じないこと．
- (2) 圧延時の加工熱，摩擦熱によるワークロールの熱膨張および焼付きを防ぐための冷却性が良好であること．
- (3) 圧延後の材料表面に傷やオイルピット（油による押し込み傷）等の表面損傷がなく，均一で良好な光沢を有する表面に加工できること．
- (4) 圧延油がワークロールおよび圧延材に良く拡がり，濡れ性の良いこと．
- (5) 圧延後の洗浄工程において容易に除去可能なこと．
- (6) 圧延後の材料表面に圧延油由来の汚れを生じないこと．また，焼鈍工程においてステイン等の汚れを生じないこと．
- (7) 圧延中に発生する摩耗粉が少ないこと．また，発生した摩耗粉や混入異物の除去が容易なこと．
- (8) 圧延作業者の人体に悪影響がなく，圧延された製品表面に残留しても食品衛生上の問題にならないこと．
- (9) 火災，爆発などの危険性の少ないこと．

これらの要求性能の中でも特に生産性の向上に影響する潤滑性，製品の品質に関わる表面光沢性と摩耗粉発生量の低減，などは直接操業の効率に関わる問題なので重視されるが，これらを十分満足した上で，環境に関わる項目が重要と考えられるようになってきている．たとえば，等しい加工を行う際に要する圧延荷重を低減できれば，それに要する電力を削減でき炭酸ガスの排出量を削減することがで

きる。また、圧延油はろ過を行いながら循環使用されるが、たとえばろ過助剤として珪藻土や白土を使用するタイプのろ過では、これらろ過助剤は再利用することが困難でほとんどが産業廃棄物として処理される。ここで、ろ過を行う主目的の一つである摩耗粉の発生量を減らすことができれば、ろ過工程で発生する廃棄物を削減できる。また、生産性向上のためこの生産現場においても高速度、高圧下率圧延が望まれており、そのため加工部の発熱量が増え圧延中に大量の油剤ミストが発生している。圧延油は開放した状況で使用されるため作業員はこのミストに触れることになり、基油中に芳香族成分が多い場合は臭気や作業員の肌荒れなどの原因となりやすい²⁾。このミストの発生量は特に軽質な留分の基油を使用するアルミニウムの圧延で顕著である。また、1990年にILO（国際労働機関）が化学品取扱者の安全確保のための条約を制定したように³⁾、国際的に化学物質の影響から人体を保護しようとする機運が高まっている。さらに、2006年4月に大気汚染防止法が改正されVOC（揮発性有機化合物：Volatile Organic Compounds）の規制が施行されるが、規制物質にはベンゼン、トルエン、キシレンをはじめとする多くの芳香族化合物が含まれている。これらは、浮遊粒子状物質、およびオキシダントによる大気汚染の原因とされている。アルミニウムは食品や薬品の容器や包装に多用されるため、少しでも有害性の少ない油剤を使用する要望があり、芳香族化合物を多く含む基油の使用は好ましくない。そのため、基油中の芳香族化合物を1mass%以下にまで減らした非芳香族基油は上記した臭気や皮膚刺激性の問題を著しく軽減でき、また、芳香族化合物の大気への放出量を削減できるといった利点も有する。

本研究では、アルミニウム用を始めとした冷間圧延油の環境負荷低減を目的とし、非芳香族基油の特性把握、消費電力削減のための高潤滑性付与、廃棄物削減のための摩耗粉量低減などを目標とし、圧延油の高性能化について検討を行った。

1. 2 圧延油の環境負荷低減に関する従来の研究

金属加工における環境に対する研究は主に以下の項目について行われている⁴⁾。

- ① 環境対応型の新しい油剤の開発
- ② 規制物質、環境負荷性の高い物質の不使用
- ③ 廃液を出さない工夫
- ④ 廃液を出さない潤滑方法
- ⑤ 作業環境の改善

冷間圧延の分野で行われている検討は⑤の作業環境の改善に関わるものが多い。瀬本ら⁵⁾は鉄鋼圧延におけるミル汚れ低減の検討を行っている。それによると、汚れの主体は鉄であり、合成エステル系の油剤を使用することにより、汚れは牛

脂系の圧延油の 1/5 と低減するとしている。合成エステル系は牛脂系に比べて潤滑性に劣るものであったが、守田⁶⁾や浅野ら⁷⁾の報告によると牛脂系と同等の潤滑性を有し、かつ汚れの低減を可能とする合成エステル系圧延油の実用化がなされている。

圧延工程によって生産効率を上げるためには高速度、高圧下率の圧延条件が必要となり、そのような過酷な条件下では塑性加工熱および摩擦熱によって大量の圧延油ミストが発生する。このミストの大部分は圧延油基油の成分であり、圧延油は開放した条件で使用されるため、圧延に関わる作業者はこのミストに曝され、臭気や皮膚刺激性が強い基油の使用は作業環境にとって大変好ましくない。小山内²⁾はマウスを用いて潤滑油基油および添加剤が皮膚障害に及ぼす影響について検討している。その結果、障害作用を示す基油成分は、石油エーテル抽出分であるパラフィン、ナフテンといった飽和炭化水素より、ベンゼン抽出分である芳香族化合物であることを見出している。また、イオウ化合物、スルホネート類、脂肪酸エステル等の添加剤が示す障害作用は、基油成分について確認されたものとは比較にならない程の軽いものであったとしている。

1. 3 圧延油の潤滑性評価に関する従来の研究

圧延では材料とワークロールの間に生じる摩擦が大きく関与し、その部位での摩擦係数によって圧延可能な最小油膜厚さが決まるとされている⁸⁾。したがって、圧延油の潤滑性を論議することは圧延条件や油の組成がこの摩擦に対しいかに影響するかを知ることである。

摩擦面における潤滑状態は一般的に平均摩擦係数 μ_m を境界潤滑領域における摩擦係数 μ_b 、流体潤滑領域における摩擦係数 μ_1 および接触率 X_B により式 (1-1) で表すことができる。

$$\mu_m = X_B \cdot \mu_b + (1 - X_B) \mu_1 \quad (1-1)$$

圧延における潤滑の場合も X_B 、 μ_b 、および μ_1 について多くの研究が行われている。

μ_b と μ_1 に関わる研究としては、小倉ら⁹⁾がアルミニウム、およびステンレスを材料に用い実施している。圧延時における摩擦係数 μ は RLI (圧延潤滑指数: 油膜厚さに対応するパラメータで値が大きいほど厚い油膜が形成されることを意味する。) による影響、すなわち常圧粘度による影響が大きく、アニリン点による違い (パラフィン、ナフテンの含有量の違い) は認められない。また、アルミニウムにおける結果とステンレス鋼の圧延時における摩擦係数を比較すると、ステンレス鋼ではアルミニウムの場合とは異なり常圧粘度よりも組成の影響が大きく、つまり、アルミニウムでは接触弧内における油膜の厚さが、ステンレス鋼では油

の組成（パラフィン，ナフテンの含有量）の差が摩擦係数に大きく影響することがわかる．このアルミニウムとステンレス鋼で圧延潤滑性に対する組成，粘度の影響が異なる理由については以下のように考察している．

アルミニウムは比較的柔らかい金属なので，低い荷重で圧延が可能となり，油に掛かる圧力も低く，その結果 μ_1 の値が μ_b に比べかなり小さくなる．そのため，アルミニウムの圧延では X_B の大小を決める因子である油膜厚さが μ に対して大きく影響を及ぼすことになる．一方，ステンレス鋼はアルミニウムに比べ硬いため μ_1 が高く，吸着膜や極圧皮膜で決まる摩擦係数 μ_b に近い値となる．したがって，油膜を構成する潤滑油の基油組成の差が顕著に現われるものと推測している．

(1) 接触率と油膜厚さ

中島ら¹⁰⁾は接触率 α と等価表面粗度との関係がUppalの基本式¹¹⁾を簡略化した式にて表されることを報告している．

小豆島ら¹²⁾は，油膜厚さを測定する方法として実験用圧延機を用い，滴下した試料油の広がり面積から膜厚を求めている．同様の方法により油膜厚さを求める実験がなされており^{13, 14)}，他の方法としては圧延後の材料に付着した油剤を回収する方法が報告されている^{15, 16)}．また，佐伯ら¹³⁾は，圧延における潤滑状態は流体潤滑が支配的であるとの仮説に基づき，材料を通さずにロール同士を接触させた状態で一定荷重で空転させ，そこに試料油を導入した際に生じる荷重の上昇から油膜厚さを調べている．

左海ら¹⁷⁾は，圧延前の材料とロールの粗さ，および圧延により材料に転写されたロールマークから油膜厚さを半定量的に調べている．小豆島ら¹²⁾も同様な考え方に基づき圧延材料の表面光沢の圧延方向と材料幅方向の差から油膜厚さを推定している．

圧延時における油膜形成のメカニズムとしては，金属表面に対する吸着によるもの¹⁸⁾，機械的捕捉によるもの^{18, 15, 19)}，および流体力学的な捕捉によるもの¹⁵⁾などが考えられている．

山本ら²⁰⁾は，機械的捕捉率，および油膜厚さに対する圧延前の材料とロールの等価表面粗さの関係を求め，等価表面粗さがある程度以上に大きくなると機械的捕捉率は一定値に近づき，それ以上は上昇しないと報告している．

高草木ら²¹⁾は鋼板の実機における圧延後の材料表面顕微鏡写真から接触率を求め，圧延速度の上昇とともに接触率が増加するものの，100m/minを超えるあたりからほぼ80%で一定値を取ったと報告している．

油膜厚さを理論的に求める方法としては，ロール接触弧外部から入り口までにNavier-Stokesの方程式を適用して得られる式(1-2)を用いて油膜厚さを求め

る方法が一般的に行われている。

$$d p / d x = 6 \eta (U_0 + U_1) (t - t_1) / t^3 \quad (1-2)$$

ここで、 x : ロール接触弧外部から入り口方向に測った距離、 η : 流体の粘度、 U_0 : ロール周速、 U_1 : ロール接触弧に入るまでの材料速度、 t : 油膜厚さ、 t_1 : ロール接触弧入り口における油膜厚さ、 p : 圧力、である。

佐伯ら²²⁾は圧延における油膜の形成を二円筒の転がりて代用して解析している。

水野²³⁾はロール接触弧入り口の圧力 p_1 が材料の二次元降伏効力と後方引張応力の差に等しいとの仮定のもとに、ロール接触弧入り口における油膜厚さ t_1 を示す式を求め、圧延時における油膜厚さを定性的に示すパラメータ「油膜厚さ等量」を定義した。

小倉⁹⁾は圧延における潤滑性を定量的に判断することを目的とし、油膜厚さに対応するパラメータ「RLI」を定義した。

Wilson ら²⁴⁾は油膜厚さ方向の温度分布を考慮することによって、油膜厚さを求める近似式を示した。

小豆島ら¹²⁾は、Cheng²⁵⁾による油膜せん断による発熱と油膜厚さ方向の熱伝導を考慮した式と、Dow ら²⁶⁾の油の粘度、圧力、温度の関係を示す式と、レイノルズ方程式を連立し、圧延速度や圧延油の粘度を変えた場合の油膜厚さに対する影響を数値計算により求め、実測値と比較している。

(2) μ_1 について

μ_1 は粘度 η に比例するので、 μ_1 の正確な評価のためには η の正確な把握が必要である。油剤に対して高い圧力がかかる圧延等の場合は、常圧の粘度に加えて高圧下における粘度の把握が重要となる。

1893年 Barus²⁸⁾によって潤滑油の粘度は一般に圧力の上昇に伴い式(1-3)に従い指数関数的に上昇することが見いだされた。

$$\eta = \eta_0 \exp(\alpha \cdot P) \quad (1-3)$$

ここで P は圧力、 η は圧力 P における粘度、 η_0 は常圧粘度($\text{Pa} \cdot \text{S}$)、 α は粘度圧力係数である。

一般に高圧粘度の測定は耐圧容器内で行われるので常圧における通常の測定法、例えば毛細管法、落球法、回転式粘度測定法等をそのまま使用することはできず、高圧に耐える装置を圧力容器内に取り込むか、標準物質による校正を行う相対測定法が用いられる。しかし、測定圧力の範囲を広げることと、測定の精度を高くすることの両立は非常に困難なのが実情である。

現在、高圧粘度の測定によく用いられる粘度計は(1)落体式、(2)キャピラリー式、(3)振動子発振式、(4)ローリングディスクビスコメーター式、(5)レーザー光散乱式など

である。これらの中で最も一般的に用いられているのが(1)落体式と(2)キャピラリー式であり、(3)振動子発振式、(4)ローリングディスクビスコメーター式、(5)レーザー光散乱式はまだ測定例が少ない。

最も測定例の多い落体式粘度計は、液体中を落下する物体の落下速度が液体の粘度に依存することを利用したもので、測定値の誤差が少なく比較的高い圧力下での測定ができる方法とされている。この測定方法は相対的な粘度測定法であり、あらかじめ常圧で粘度と時間に関する検量線を作成し、高圧下における時間よりその圧力下での粘度を求めるものである。

この方式による測定時のせん断速度は 10s^{-1} 以下と低いのに対し、実際の潤滑状態では油のせん断速度が 10^6s^{-1} 以上の場合がある。一方、高圧下における粘度はせん断速度の影響を受けるため、落体式粘度計で得られた粘度を実機に適用する場合は注意が必要である。

一方、キャピラリー式ではせん断をかけることが可能で、より実機の条件に近い状態で粘度の測定ができる。しかし、せん断応力が $10^4\text{N}/\text{m}^2$ 以上になると発熱がおこると言われており^{29,30)}、高いせん断をかける場合は粘度の低下がせん断によるものか温度上昇によるものか区別がつかなくなるので冷却による熱の除去や計算式の補正が必要になる。

一般に、組成の類似した液体では常圧粘度の大小に関わらず、圧力による粘度変化の傾向が類似すると言われている³¹⁾。しかし、桑野ら³²⁾は常圧粘度が大きく異なる場合は粘度圧力係数に影響を及ぼすことを示しており、高圧下(294 MPa)では常圧粘度が高いほど粘度の増加が大きく、粘度圧力係数にも影響を示すことを報告している。

粘度圧力係数はその化学構造によって大きく異なる^{33,34)}。ナフテン系鉱油の方がパラフィン系鉱油に比べて粘度圧力係数が大きく、ポリプテン、合成ナフテン、ポリフェニルエーテルはナフテン系鉱油よりもさらに粘度圧力係数が大きい。一方、ジエステルやポリグリコールの粘度圧力係数はパラフィン系鉱油よりも小さい。

佐伯ら²¹⁾は、炭化水素の高圧粘度に及ぼす影響を調べ、炭化水素の分子構造が、直鎖<飽和環<不飽和環<縮合環の順で高圧粘度が高くなるとしている。このことに関しては Webb³⁵⁾ と Schiessler ら³⁶⁾ も同様の結果を示している。

同様に佐伯ら²¹⁾によれば、芳香族と脂環式化合物の分子中の環数に着目すると、単環、2環、3環の順で粘度圧力係数が高くなる傾向が見られ、このことから、一分子中の環を構成する炭素数の割合(鉱油の場合の% C_A および% C_N に相当)が大きいものほど高い粘度圧力係数を示すとしている。

村木ら³⁷⁾は合成炭化水素の分子量、常圧粘度、粘度圧力係数、枝分かれ度の関

係を詳細に調べた。ここで、枝分かれ度とは、脂肪族化合物については全炭素数に対する側鎖数の割合として、単環式化合物についてはアルキル置換基を構成する炭素数に対する側鎖数の割合として定義されている。枝分かれ度と粘度圧力係数には対応関係があり、枝分かれ度が大きいものほど粘度圧力係数が大きくなっている。

圧力が高くなるに従い油剤分子は結晶化し始め、最終的には異常な粘度上昇を生じ固化に至ると考えられている。Pregman³⁸⁾ や藤城ら³⁹⁾ は、30℃における直鎖パラフィン系炭化水素の結晶化圧を調べ、炭素数が増加するに従い結晶化圧力は低下するが、実際は炭素数や粘度の大小よりも凝固しやすい成分の含有率の差や性質の違いの方が加圧時の凝固に与える影響が大きいことを示している。

(3) μ_b について

アルミニウム、銅、ステンレスの冷間圧延油に関する潤滑性向上のための添加剤検討には以下のような報告がされている。

アルミニウムの圧延において、潤滑性の不良により生じる代表的な表面欠陥の一つがヘリンボーンであり、アルミニウムの表面に光沢部と光沢不良部が縞状の模様となって現われるものである⁴⁰⁾。これは境界潤滑膜の破断により圧延材料であるアルミニウムがロール表面に凝着したために発生するとされており^{44,45)}、戸口ら⁵¹⁾ は潤滑状態が不良の際にヘリンボーンが発生するとしており、志渡ら⁴⁶⁾ は潤滑過多の条件でも発生すると報告している。木村⁴⁷⁾ は摩擦係数が0.1以上の条件でヘリンボーンが発生し、光沢部と光沢不良部の幅の合計がロール接触弧長に一致したとしている。

アルミニウム用圧延油の油性剤に関しては Guminski⁵²⁾ を始めとし、数多くの報告がある⁴¹⁻⁵²⁾。その大部分がアルコール、脂肪酸エステル、脂肪酸に関するものである。

吉岡⁴²⁾ は油性剤としては脂肪酸が有効であり、各種脂肪酸エステルについては、遊離脂肪酸の多いものが有効と報告している。

村田ら⁴⁴⁾ は脂肪酸よりもアルコールの方が効果的としており、一方、松下⁴³⁾ はアルコールの方が脂肪酸よりも効果が大きいとしている。影山⁴¹⁾ は低温ではアルコールの方が脂肪酸よりも有効で高温ではこれが逆転するとしている。また、木原⁴⁵⁾ は低圧下率では脂肪酸の方が有効で、高圧下率ではアルコールが有効としている。

猪狩ら⁶³⁾ はファレックス試験によりアルミニウムに対する α オレフィンの潤滑効果を示している。

Kajdas⁵³⁾ はアルミニウムに対するアルコールの作用機構を調べ、アルコール

の陰イオンラジカルがアルミニウムと反応するとの機構を示している。

ステンレス鋼における潤滑不良による表面欠陥は、「ヒートスクラッチ」、「ヒートストリーク」、「焼きつき」等と呼ばれ、アルミニウムのヘリンボーンと同様、境界潤滑膜の破断による損傷と考えられている⁵⁴⁾。Naganoら⁵⁵⁾は各種りん酸エステル、および亜りん酸エステルを評価し、モノエステル、もしくはジエステルが有効としている。細野ら⁵⁶⁾も同様の化合物の有効性を確認している。

佐藤ら⁵⁷⁾はりん酸エステルよりも脂肪酸の方が高い効果を示すとしており、益田ら⁵⁸⁾はアルコールや脂肪酸エステルが有効としている。

また、小豆島ら⁵⁹⁾は、低炭素鋼の引き抜き圧延において、Zn ジアルキルジチオフォスフェート (ZnDTP) は焼きつき防止に効果があり、一方、脂肪酸であるオレイン酸は効果が無く ZnDTP と併用すると逆に ZnDTP の潤滑性を阻害してしまう、と報告している。Oguraら⁶⁰⁾はステンレス圧延油の高性能化を目的とした油性剤処方に関し、実機による評価結果をまとめている。

一方、基油組成による μ_b への影響としては、志渡ら²⁷⁾は基油として飽和炭化水素、直鎖オレフィン、アルキルベンゼンなどを、圧延材料として純アルミニウム系で比較的柔らかい JIS A1050、および合金系で硬い JIS A5182 を用い、圧延荷重およびヘリンボーン発生限界を測定している。いずれの圧延材料においてもアルキルベンゼンや直鎖オレフィンは直鎖パラフィンと比べ、等しい圧下率を取るのに要する圧延荷重(圧下力)が低く、良好な潤滑性を示している。また、特に A5182 材を圧延材料に用いた場合では圧延荷重のみならずヘリンボーンの発生限界も、アルキルベンゼンおよび直鎖オレフィンを基油に用いることにより、直鎖パラフィンに比べ高くなっている。この理由として、圧延潤滑性の良かったアルキルベンゼンおよび直鎖オレフィンはいずれも双極子モーメントを持つこと、および油性剤として添加したテトラデシルアルコールとのチェーンマッチング効果が期待できることなどを、圧延潤滑性が優れる理由として挙げている。

1. 4 金属新生面の化学的性質に関する従来の研究

固体表面が関与する化学現象は様々な分野において重要な意味を持ち、吸着、触媒作用、電極反応、腐食、付着などに直接関連する。もちろん、トライボロジーの分野においても、その挙動を理解するためには分子論的な、すなわち化学的な立場からの理解が重要となる場合が多い⁶¹⁾。

通常、金属の表面は酸化物や有機物で覆われており、化学的に安定な状態にある。しかし、固体接触や塑性変形などの加工を受けることにより表面の皮膜が除去されて化学的に性質の異なる金属新生面が生成する。この新生面は化学的に活性と考えられており、潤滑油成分との反応により潤滑性皮膜の生成や潤滑油の劣

化が起こるとされている。Pierreら⁶²⁾は新生面のモデルとして高真空中で準備した金属蒸着面を用い、アルミニウム蒸着面に α オレフィンが吸着することを示している。一方、猪狩ら⁶³⁾は高真空中でアルミニウムの切削を行い、生成した新生面に対する α オレフィンの吸着を調べ吸着は認められないと報告し、 α オレフィンの潤滑機構は新生面で潤滑性の皮膜が生成しているためとしている。

Goldblatt⁶⁴⁾は鉄などの遷移金属蒸着面で起こった芳香族化合物の反応をモデルとし、潤滑油の劣化反応を検討している。

Walczakら⁶⁵⁾は高純度の単結晶表面を用い、高真空中で表面分析をしながら金属表面の化学的性質を基礎的に検討している。

森らは真空容器の中で金属の切削を行うことにより生成させた金属新生面の化学的性質を基礎的に調べ、新生面と吸着分子との化学的親和性の強さを表す「吸着活性」を提唱している^{66,67)}。森らによると、遷移金属である鉄系金属新生面には不飽和結合を有するオレフィンとベンゼンが高い活性を示し、潤滑油の油性剤として使用される脂肪酸はあまり活性が高くなく、脂肪酸エステルの方が高い活性を示す。また、極性のアミンの活性も低く、極圧剤として用いられる有機硫黄化合物とリン酸エステルを比較すると、前者が高い活性を示すのに対し、極性のリン酸エステルは活性が低いとしている⁶⁸⁾。これらの結果から、脂肪酸のような極性化合物は遷移金属新生面には吸着しがたく、これに対して、 π 電子を持つオレフィンや芳香族化合物、あるいは非共有電子対を持つ有機硫黄化合物が高い活性を示すと結論している。また、有機硫黄化合物の分子構造と各種遷移金属新生面との吸着活性を比較し⁶⁷⁾、アルキル基の電子供与性が高くなると吸着活性が増加し、硫黄上の非共有電子対が吸着に関与していることを示し、硫黄系極圧剤の作用機構としては“摩擦による熱反応説”に加え添加剤と新生面の直接反応も考慮すべきであるとしている。

森ら⁶⁸⁾は遷移金属と同様に典型元素である非鉄金属に対しても統計的に検討を行っており、アルミニウム新生面にはオレフィンやベンゼンなど π 電子を有する化合物は吸着せず、アルコールやエーテル類は吸着を示したとしている。非鉄金属の中ではスズや鉛の新生面は銅、亜鉛、アルミと比べ化学的に活性が低く、活性の高さの順は周期律表とよく対応しているとしている。また、化合物の官能基のソフト性が高い（電子が動きやすい）ほど吸着しやすくなり属番号に対して右上がり傾向が明確になることを示し、非鉄金属新生面にはソフト性の高い化合物ほど吸着しやすく、属番号が増えるに従い活性が低下することを報告している。

さらに、森ら⁶⁹⁾は鉄系—非鉄系の合金の性質を調べるため、銅—アルミニウム合金を用い検討を行っている。銅新生面は遷移金属的性質を示したが、銅にアルミニウムを10mass%添加することによりベンゼンやオレフィンがまったく吸着し

なくなり、非鉄金属的性質を示すとしている。この理由は遷移金属的性質を示す銅にアルミニウムから電子が供与されたためと考察している。

1. 5 圧延における摩耗粉発生量に関する従来の研究

省エネルギーのための軽量化やリサイクルを目的として多用されるアルミニウム材は板、箔ともにその表面品質に対しても要求が厳しいものとなっている。アルミニウム、特に純アルミニウム系材料の冷間圧延の場合、圧延中に多量の摩耗粉が発生し、それが圧延後の材料表面に付着すると表面傷や焼鈍後のホワイトステインの原因となり、また、箔の場合ではピンホールといった表面品質に直接関わる問題となる⁷⁰⁾。さらに、摩耗粉が圧延油中に多量に混入すると、圧延油の黒化や摩耗粉除去のため使用されるフィルタの目詰まり、油中の金属セッケン分増加による泡立ちなどさまざまな問題を引き起こす。したがって生産性と圧延製品の表面品質を両立させるためには、摩耗粉への対策が非常に重要な課題となっている。

アルミニウムの摩耗機構および潤滑機構に対する潤滑油の影響については、これまで多くの基礎的研究が行われてきている。Laemmleら⁷¹⁾によると、耐摩耗性は潤滑油粘度の上昇と共に向上する傾向にあり、粘度の異なるエステル、アルコールを使用してアルミニウム合金の耐摩耗性を調べた結果、40℃における動粘度が2~18mm²/sの範囲では粘度と共に摩耗量が減少する。Nautiyalら⁷²⁾は、粘度の異なる3種の鉱油を用いてアルミニウム合金と鋼との焼付き試験を行った結果、低粘度油では摩擦係数が高く、アルミニウムの鋼への移着が見られたが、高粘度油では試験開始から摩擦係数は低く、アルミニウムの移着は全く認められなかったと報告している。

潤滑油粘度の影響以外の研究としては、Hironakaら⁷³⁾がpin-on-disk試験によりフルエステルと部分エステルの耐摩耗性に対する影響を検討し、Hotten⁷⁴⁾が水酸基を α 位や β 位にもつジオールの耐摩耗性を、Montgomery⁷⁵⁻⁷⁹⁾がpin and cylinder 摩耗試験機で潤滑油とアルミニウムの反応生成物の摩耗への影響を調べている。また、Konishiら⁸⁰⁾は構造の異なる含酸素化合物を潤滑油として用い、pin-on-disk試験により荷重変化に対する摩耗速度を測定した。

以上に記したようなアルミニウムの摩耗特性は、冷間圧延における摩耗機構や潤滑機構を解明する上で非常に有用な知見である。しかし、冷間圧延は、接触弧内に方向の異なる滑りが存在する、アルミニウムの移着によるロールコーティングが生成する、材料であるアルミニウムの塑性変形にともない大量の新生面が生成する、等といった特質があり、必ずしも机上試験的な検討では十分にその特性を解明しきれない。特にロールコーティングの生成と、そのロールコーティング

と接触するアルミニウム新生面上での潤滑剤の挙動を把握することは、アルミニウム圧延における潤滑性や摩耗粉発生機構を解釈する上で非常に重要である。したがって、そのような圧延特有の現象を把握するためには、十分なロールコーティングを生成することのできる実際の圧延試験による評価が必要となる。

1. 6 水溶性圧延油に関する従来の研究

水溶性油剤は、鉱油系油剤に比べ冷却性、安全性、経済性等に優れているとの理由から、切削、研削、引き抜き、圧延などの金属加工やガラス、プラスチック、セラミックなどの加工、さらには油圧作動油等の分野で多岐にわたって使用されている。

冷間圧延に限って国内の水溶性油剤使用状況を眺めると、鉄鋼の分野では主流を占めステンレスや銅等では数件の適応例が認められるのに対し、アルミニウムの分野で水溶性油剤を使用しているのは1例⁸¹⁾に止まっている。

これに対し、アメリカ、カナダおよびヨーロッパでは既に数社のアルミメーカーで水溶性油剤を使用していると言われており⁸²⁾、中でも特に量産メリットの大きい缶材に使用している例が多いと言われてている。

通常、圧延における生産性の向上は圧延速度の増大により図られるが、アルミニウムを始めとする金属の冷間圧延においては使用される油の粘度が他の潤滑油と比較して低いため引火点も低く、出火の危険性が大きいため高速化には自ずと限界がある。

そこで水溶性化が要望されることになるが、例えば銅やアルミニウムの場合他の金属にない特異な錆び、変色、およびウォーターステインと呼ばれる問題が発生する。ウォーターステインとは水の影響で圧延後の板表面に生じる白錆トラブルである⁸³⁾。これら問題の解決、防止が銅やアルミニウム用水溶性冷間圧延油の重要な課題といえる。

冷間圧延の水溶性化にあたって、検討の対象となる水溶性油剤の種類を以下に示す。

- ① エマルション型
- ② ソリューション型
- ③ ソリュブル型

①エマルション型は水と油成分を界面活性剤等により乳化させたもので、水溶性油剤としては最も一般的であり、圧延油としての使用例も多く、鋼、ステンレスおよびアルミニウムなどの熱間圧延等にも使用されている。エマルションは基本的に水中油滴型(O/W型)と油中水滴型(W/O型)の2つのタイプがあり、圧延油として使用されるのは主にO/W型である。

益子ら⁸⁴⁾は、エマルションの粘度は分散させる油の粘度とはほぼ無関係であり、油分の濃度に支配されるとしている。

永森⁸⁵⁾は組成およびESIの異なるエマルション系油剤について、その圧延性（圧下力係数）と圧延後の板表面の油分付着量を調べた。圧延性に対しESIは圧延速度、圧下率、油剤組成と同様に影響を及ぼし、また圧延後の板表面への油分付着量に対してもESIは圧延速度と同様に大きく影響を及ぼしていることを示している。

②ソリューション型は水をベースに、無機塩類や有機アミンを主成分とする潤滑成分や水溶性ポリマーなどの増粘剤成分を加えた均一組成の油剤である。研削油剤としての使用例はあるが⁸⁶⁾、冷間圧延油としての使用例は調質圧延（スキンパス）用以外は見られない。

③ソリュブル型として国内で使用されている油剤の多くは、乳化状態が非常に細かく安定なマイクロエマルション型に属しており、ソリューション型に比べると潤滑性に優れていると考えられる。

これらの方法とは別に、田中ら⁸⁹⁾はアルミニウムの冷間圧延に関しては、ウォーターステイン問題があることから、油と水を別々の系統でワークロールや板に吹きかけ潤滑は油で冷却は水で担う2層分離法（ダイレクトアプリケーション）を提唱している。

この方法は油の使用量が多く、廃液量も多い等の欠点はあるが、作業性が良く油の管理も容易なことから、圧延後の油水の分離技術が確立されれば有効な圧延方法と言える。

前田⁹⁰⁾はウォーターステインの防止技術としては、油剤成分などの検討では困難としており、エアブローや吸引の機械的な設備対策によって板表面から水分を除去する方法や、圧延後の板表面の水分を水置換剤で取り除く方法⁹¹⁾などを検討している。

小豆島ら⁹²⁾はウォーターステインと板表面の残水量を定量的に調査し、ウォーターステインが発生する限界水膜厚さは、圧延後の板表面に付着している油膜厚さに関係なく $0.51\mu\text{m}$ であり、それ以下の水膜厚ではウォーターステインは発生しないと報告している。

水溶性圧延油はその組成の大部分を水が占めることから液の腐食、かびの発生などの可能性があり、これらに対しては防腐剤、防黴剤が使用される。前田⁹⁰⁾はこれらの選定に対しては人体および環境に対して安全であることが重要となるとしている。

水溶性圧延油を長期使用する場合、いかに厳密な管理をおこなっていても油剤の劣化や機械油の混入などのため定期的に全量もしくは部分的な油剤の入れ替え

をする必要が生じる。この廃液には多量の圧延油成分が含まれており、そのまま排出することはできない。水溶性圧延油の廃液処理方法としては、凝集処理、コロイダルエアーを使用した加圧浮上法⁹³⁾などがある。特に凝集処理法が有効とされており、この方法によって水溶性圧延油を容易に処理することができるかどうかは現在大きな課題となっている⁹⁴⁾。

水溶性圧延油の組成の大部分を占める水の性質を把握することが油剤の性能を理解する上で重要となる。水の粘度は 20°C で約 $1 \times 10^{-3} \text{Pa}\cdot\text{s}$ であり、これとほぼ同じ粘度を有する飽和炭化水素にデカンがある。このデカンの粘度は 20°C で $0.928 \times 10^{-3} \text{Pa}\cdot\text{s}$ とほぼ水に等しいが、分子量は142と水に比べかなり大きい。

各種流体の粘度は圧力により変化するが、圧延においても潤滑流体の粘度圧力特性が潤滑性に大きく影響を及ぼすような潤滑条件となるものと考えられる。水は 20°C 以上の温度域では鉱油と同様の圧力依存性を示すが、その直線の傾きは鉱油に比べ非常に小さい。たとえば、 50°C における水の粘度圧力係数は $6.54 \times 10^{-1} \text{GPa}^{-1}$ であるのに対し、通常のパラフィン系鉱油の粘度圧力係数は $1.0 \sim 2.5 \times 10 \text{GPa}^{-1}$ 程度であり⁹⁵⁾、水の粘度圧力係数は鉱油の $1/20$ から $1/30$ しかないことになる。

益子⁹⁶⁾、Bett⁹⁷⁾らによると水の粘度は 20°C 以上の温度域では鉱油等と同様に圧力とともに上昇し、 20°C よりも低い温度域では一度減少した後に上昇するとしており、圧力の増加と共に粘度が減少する圧力範囲では、圧力の高い方が動きやすい分子であることを示している。このことは水分子間に形成されている水素結合が弱くなる、あるいは切断されるためと考えられており⁹⁸⁾、低温の水中に存在する氷に類似した構造が圧力により破壊されるという考えで説明されている⁹⁹⁾。

第2章 基油組成による影響

2. 1 はじめに

圧延における潤滑性を向上させることは圧延時の荷重低減につながるため、消費電力量を減少させる効果がある。

そこで、本章以下第四章まではアルミニウムを材料に用い、圧延潤滑性に影響を及ぼすと考えられる、基油の粘度、基油の組成、油性剤に関しての検討結果を示す。

アルミニウム用冷間圧延油の基油としては鉱油が用いられることがほとんどである。この鉱油は炭化水素の集合体であり、その結合状態によって図2-1に示すような3種類に大別される。この中でもパラフィンをより多く含有するものをパラフィン系鉱油、ナフテンをより多く含有するものをナフテン系鉱油と呼ぶ。芳香族系鉱油は現在アルミニウム圧延油基油としては市販されていないが、芳香族は従来のパラフィン系およびナフテン系鉱油には、いずれも数%から数10%の割合で含有されている。この芳香族成分を水素化分解処理などで分解し、パラフィンやナフテンに変えた高度精製基油を非芳香族基油と呼ぶ。

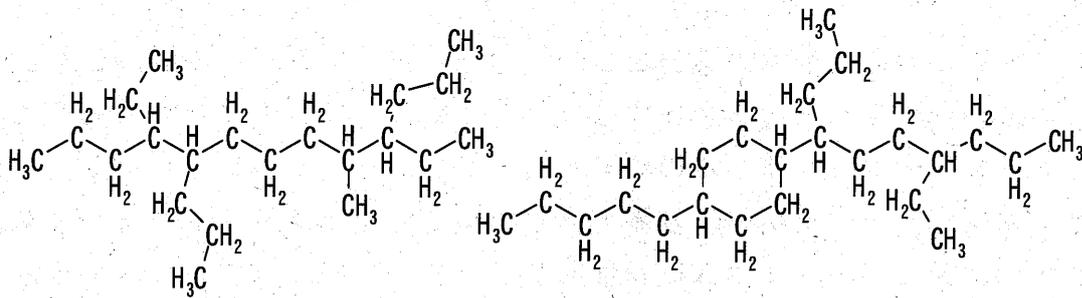
市販のアルミニウム用冷間圧延油の基油組成を質量分析およびガスクロマトグラフィーにより調べた結果を図2-2に示す。この図において1~8は各々直鎖パラフィン、イソパラフィン、一環ナフテン、二環ナフテン、三環ナフテン、一環芳香族、二環芳香族、三環芳香族（もしくは3環以上の芳香族）を意味する。ここに示すように基油ごとにパラフィン分、ナフテン分、芳香族分の含有量には大きな違いがあり、例えば芳香族分の含有量は0mass%から21mass%の範囲となっている。

非芳香族基油は高度に精製されているため、臭気や皮膚刺激性といった人体や環境に対する負荷が非常に小さい。例えば、アルミニウム用圧延油の基油は潤滑油としては非常に軽質な灯・軽油留分が使用されている。圧延工程において生産効率を上げるためには高速度、高圧下率の圧延条件が必要となり、そのような過酷な条件下では塑性加工熱および摩擦熱によって大量の圧延油ミストが発生する。このミストの大部分は軽質な圧延油基油の成分であり、圧延油は開放した条件で使用されるため、圧延に関わる作業者はこのミストに曝され、臭気や皮膚刺激性

が強い基油の使用は作業環境にとって大変好ましくない²⁾。

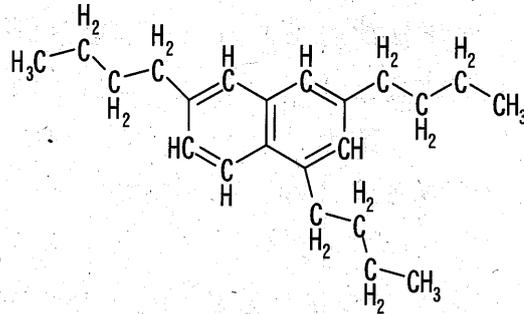
また、圧延により生産されるアルミニウムは飲料缶を始め食品や医薬品の容器や包装に使用される場合が多いため、生産を行う側がその用途を考慮し、生産工程において少しでも人体に対し悪影響の少ないものを使用する、といった考え方が浸透してきている。非芳香族基油は生産現場の作業環境の改善のみならず、そのような考え方にも適応することのできるものであるといえる。

本章では、パラフィン、ナフテン、芳香族といった基油組成が圧延潤滑性に及ぼす影響を評価し、臭気や皮膚刺激性といった人体や環境に対する負荷が非常に小さい非芳香族基油のアルミニウム用圧延油への適応について検討した。



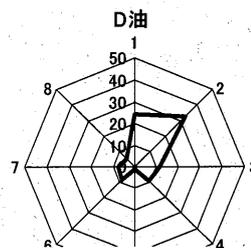
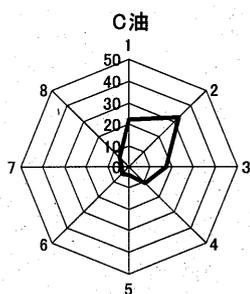
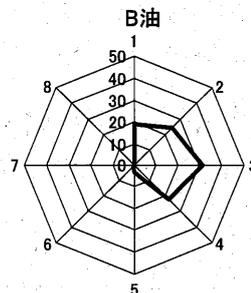
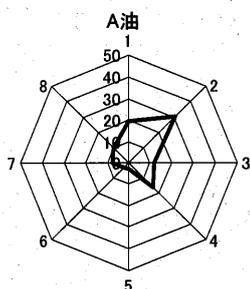
パラフィン系炭化水素

ナフテン系炭化水素



芳香族炭化水素

図 2 - 1 基油構成成分の構造



- 1 : 直鎖パラフィン
- 2 : イソパラフィン
- 3 : 一環ナフテン
- 4 : 二環ナフテン
- 5 : 三環ナフテン
- 6 : 一環芳香族
- 7 : 二環芳香族

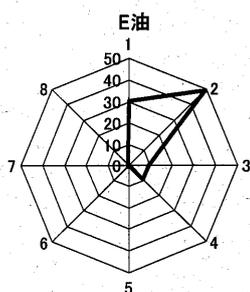


図 2 - 2 アルミニウム圧延油用基油の組成比較

2. 2 実験

(1) 試験圧延

4段型試験圧延機を用いてアルミニウムの圧延を行った。圧延条件を表2-1に示す。表2-2には試料油基油の組成、および40℃における動粘度を、表2-3には試料油の添加剤組成を示した。なお、表中のCは芳香族成分を含む従来油、N1~N3は非芳香族基油を示す。いずれの試料油も1-ドデカノールを油性剤として1mass% (箔圧延の場合)、および8mass% (条圧延の場合) 添加した。ここで、箔圧延の油性剤添加量が条圧延に比べて少ない主な理由は、箔圧延ではより高度な熱脱脂性が要求されるため、およびより高い圧延速度を得るためである。

ドデシルベンゼン、およびエイコシルテトラリンは芳香族成分の影響を確認するために使用した。

(2) 吸着活性の測定

アルミニウム新生面に対する油性剤の吸着性を基礎的に調べ、圧延試験結果との関係を検討するため、森らの方法¹⁰⁰⁾により吸着活性を測定した。ここで吸着活性とは金属新生面に吸着する化合物分子の付着確率に比例するパラメータであり、この値が大きいほど金属新生面と吸着分子との化学的親和性が強いことを表わす。

図2-3に吸着活性を求めるための試験機の概要を、表2-4にその試験条件を示した。なお、実際の圧延油に用いる油性剤、および基油成分は、吸着試験の装置内に導入するのに十分な蒸気圧を有していないので、ここで導入する試料としては、それらのモデルとなる低分子量で蒸気圧の高い化合物を用いた。表2-5にモデル化合物を示した。

実験は反応容器内を 2.0×10^{-4} Pa程度の高真空に減圧した後、所定圧となるようにモデル化合物のガスを系内に導入する。その後、系内においてアルミニウム表面をバイトで切削することによりアルミニウムの新生面を生成させ、そこに化合物が吸着することで生じる系内化合物量の時間に対する変化を質量分析計で解析し、吸着活性を求めた。なお、本装置は同時に2ヶ所のバリアブルリークバルブからモデル化合物を導入でき、特定の基油成分存在下における油性剤の吸着活性を測定することが可能である。

なお、本試験は室温にて実施し、いずれの結果も23℃から26℃の条件で測定されたものである。

(3) 高圧粘度の測定

ワークロールと圧延材料が接触する接触弧内の油剤は非常な高圧になり、試料油の高圧下における挙動が圧延潤滑性に大きく影響する可能性が考えられる。そこで、基油組成が高圧粘度に及ぼす影響を確かめるため、40℃における高圧粘度を落体式高圧粘度測定器により常圧から 0.45GPa の範囲で測定した。この測定方法は相対的な粘度測定方法であり、あらかじめ常圧で粘度と時間に関する検量線を作成しておき、高圧下における時間よりその圧力下における粘度を求めるものである。

表 2 - 1 試験圧延条件

圧延速度, m/min		50
圧下率, %		45 ~
ワークロール	材質	JIS SKD-11 鋼
	直径, mm	51
	表面粗度, μm (Ra)	0.05
アルミニウム箔	材種	JIS 1N30
	初期厚さ, mm	0.1
アルミニウム条	材種	JIS A1050
	初期厚さ, mm	0.8 mm , 0.4mm

表 2 - 2 試料油基油の組成

基油	パラフィン, mass%	ナフテン, mass%	芳香族, mass%	動粘度 (40℃) , mm ² /s
N1	62	38	0	1.48
C	61	28	11	1.59
N2	87	13	0	1.62
N3	24	76	0	1.54

表 2 - 3 試料油の添加剤組成

試料油	2-1	2-2	2-3	2-4	2-5	2-6
基油	N1	C	N2	N3	N1	N1
1-ドデカノール, mass%	1	1	1	1	1	1
ドデシルベンゼン, mass%	0	0	0	0	5	0
イソシテトラリン, mass%	0	0	0	0	0	5
材料の種類	アルミニウム箱					

表 2 - 3 試料油の添加剤組成 (つづき)

試料油	2-7	2-8	2-9	2-10	2-11	2-12	2-13	2-14	2-15	2-16
基油	N1	C	N2	N3	N1	C	N1	C	N1	N1
1-ドデカノール, mass%	8	8	8	8	8	8	2	2	2	2
ドデシルベンゼン, mass%	0	0	0	0	5	0	0	0	5	0
イソシテトラリン, mass%	0	0	0	0	0	5	0	0	0	5
材料の種類	アルミニウム条									

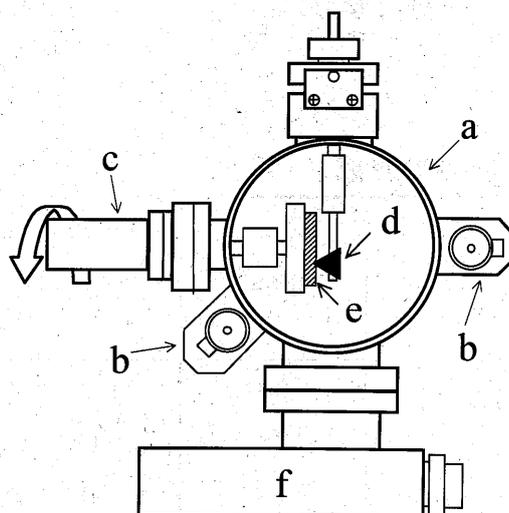


図 2 - 3 吸着性評価試験機

- a: 真空容器, b: バリアブルリークバルブ, c: 回転導入機, d: 切削バイト,
e: アルミニウム試験片, f: 四重極型質量分析計

表 2 - 4 吸着性評価試験条件

導入ガス圧力, Pa	1.0×10 ⁻⁴ 2.0×10 ⁻⁴ 4.0×10 ⁻⁴
切削速度, mm/s	6.7
切削荷重, N	3.92
試験片素材	JIS A1050
切削バイト素材	焼結ダイヤモンド

表 2 - 5 吸着試験に用いたモデル化合物

アルコール (油性剤)	
1-ブタノール	CH ₃ (CH ₂) ₃ OH
パラフィン	
n-ヘキサン	CH ₃ (CH ₂) ₄ CH ₃
ナフテン	
シクロヘキサン	C ₆ H ₁₂
芳香族	
ベンゼン	C ₆ H ₆
トルエン	CH ₃ C ₆ H ₅
エチルベンゼン	CH ₃ CH ₂ C ₆ H ₅
n-プロピルベンゼン	CH ₃ (CH ₂) ₂ C ₆ H ₅
n-ブチルベンゼン	CH ₃ (CH ₂) ₃ C ₆ H ₅
p-キシレン	C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂
テトラリン	C ₄ H ₈ C ₆ H ₄

2. 3 結果

(1) 圧延潤滑性に対する基油組成の影響

試料油 2-1 ~ 2-4, および試料油 2-7 ~ 2-10 を用いてアルミニウム箔, および条 (0.8mm 厚) の圧延試験を実施した. 圧下率と圧延荷重の関係を図 2-4 (箔), および図 2-5 (条) に示す. この図において, 色塗りで示したプロットはヘリンボーン等の潤滑不良による表面損傷が発生したことを意味する.

箔圧延においては, 非芳香族基油である基油 N1 を使用した試料油 2-1 は含芳香族基油を使用した試料油 2-2 に比べ等しい圧下率をとるのに必要となる荷重が高く, 圧延限界が低い. ここで, 圧延限界とは, 圧下率を上げていった際, 圧延後の材料表面に損傷を生じることなく正常に圧延可能な最高の圧下率と定義する.

また, 非芳香族基油である N1, N2, N3 の比較では, パラフィン, ナフテン含有量が異なっても圧延荷重に差はなく潤滑性は同等である.

一方, 条圧延では非芳香族基油を使用した試料油 2-7 と含芳香族基油を使用した 2-8 がほぼ同等の潤滑性を示した. つまり, 箔圧延では非芳香族基油は含芳香族基油に比べて圧延潤滑性に劣る結果を示したが, 条圧延においてはそのような差は認められなかった.

非芳香族基油である N1, N2, N3 の比較では, 箔の場合と同様に差はなく潤滑性は同等である.

(2) 高圧粘度の評価

圧延では接触弧内が高圧になるため試料油の高圧下における挙動が潤滑性に影響する場合がある. 図 2-4 に示す箔圧延での基油による差が高圧下での粘度挙動によるものである可能性が考えられるため, 基油 C および N1 ~ 3 の高圧粘度を測定した. 結果を図 2-6 に, 0.4GPa における粘度圧力係数を表 2-6 に示した. 基油 N3 が若干高めの粘度を示しているが, その他の基油についてはいずれの圧力下においても大きな差とは考えられず, 粘度圧力係数についても同様の傾向が認められる. したがって, 高圧下における粘度挙動が箔圧延における潤滑性の差となったものとは考えにくいと判断する.

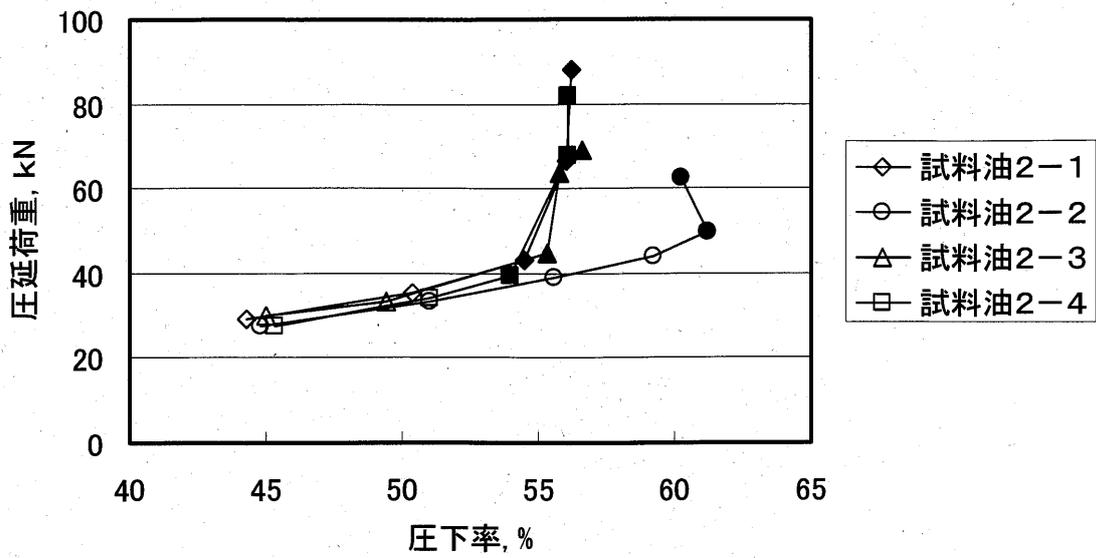


図 2 - 4 圧下率と圧延荷重の関係 (箔圧延)

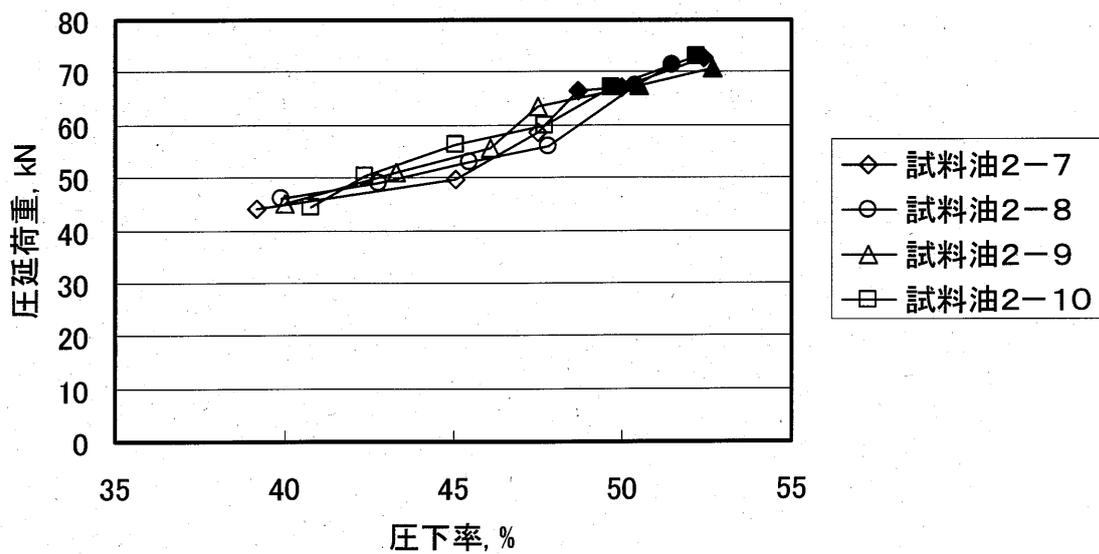


図 2 - 5 圧下率と圧延荷重の関係 (条圧延)

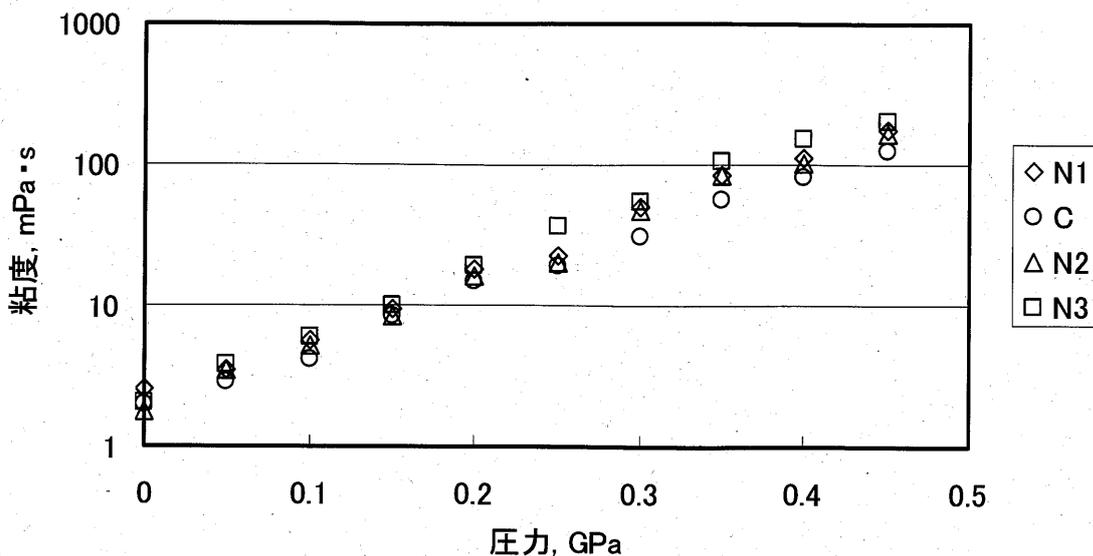


図 2 - 6 高圧粘度の比較

表 2 - 6 粘度圧力係数の比較

基油	N1	C	N2	N3
粘度圧力係数, GPa^{-1}	11.4	10.7	11.2	12.2

(3) 吸着活性の評価

通常、もし、粘度がほぼ同じ水準にあるならば、潤滑挙動の差は添加されている油性剤の挙動に支配されるものと考えられる。また、本試験では油性剤は同じものを同じ添加量で使用しているため、基油の組成が油性剤の効果に差を及ぼしたものと推測する。そこで、パラフィン、ナフテン、芳香族といった基油成分である炭化水素がアルミニウム新生面に対するアルコールの吸着活性にどのような影響を及ぼすかを調べるため、吸着実験を実施した。

1-ブタノールを油性剤のモデル化合物として、n-ヘキサン、シクロヘキサン、ベンゼンを基油成分のモデル化合物として使用し、1-ブタノールの吸着活性を基油成分が共存した場合、共存しない場合について測定した。図 2-7 に結果を示す。n-ヘキサンやシクロヘキサンが共存した場合には、1-ブタノールの吸着活性は共存成分がない場合と差が認められないものの、ベンゼンが共存した場合には明らかに共着活性が増加している。このことは芳香族化合物の存在がアルミニウム新生面に対するアルコールの吸着活性を向上させる可能性を示唆している。

続いて反応容器内の圧力が吸着活性に与える影響を調べた。これは、ベンゼンを共存させた際にベンゼンの分圧によって反応容器内の分圧が共存成分なしの場合

合に比べて上昇し、これが 1-ブタノールの吸着活性に影響を及ぼした可能性があるためである。そのため、ベンゼンの分圧を変化させ、その際の 1-ブタノールの吸着活性を測定した。結果を図 2-8 に示す。ベンゼン共存の有無による差は図 2-7 同様認められるものの、ベンゼンの分圧を $1.0 \times 10^{-4} \text{Pa}$ から $4.0 \times 10^{-4} \text{Pa}$ まで変化させても 1-ブタノールの吸着活性に変化は認められなかった。したがって、反応容器内の分圧はベンゼンによる 1-ブタノールの吸着活性に及ぼす影響は小さいものと考え、以下の検討では導入するモデルガスの分圧はいずれも $2.0 \times 10^{-4} \text{Pa}$ とすることとした。

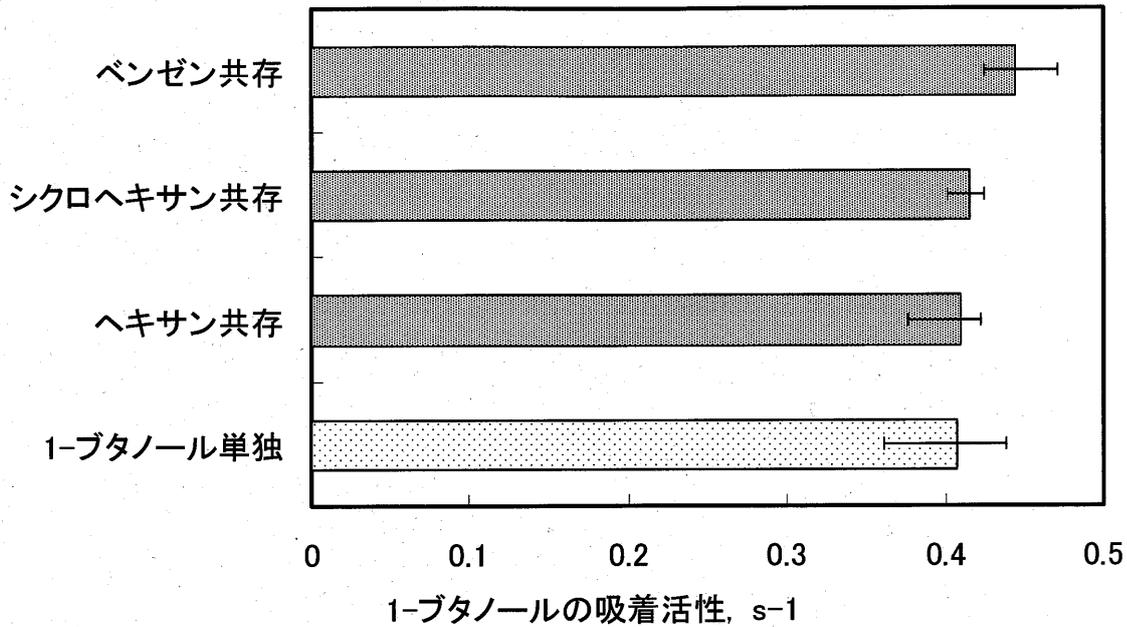


図 2-7 1-ブタノールの吸着活性におよぼす共存成分の影響

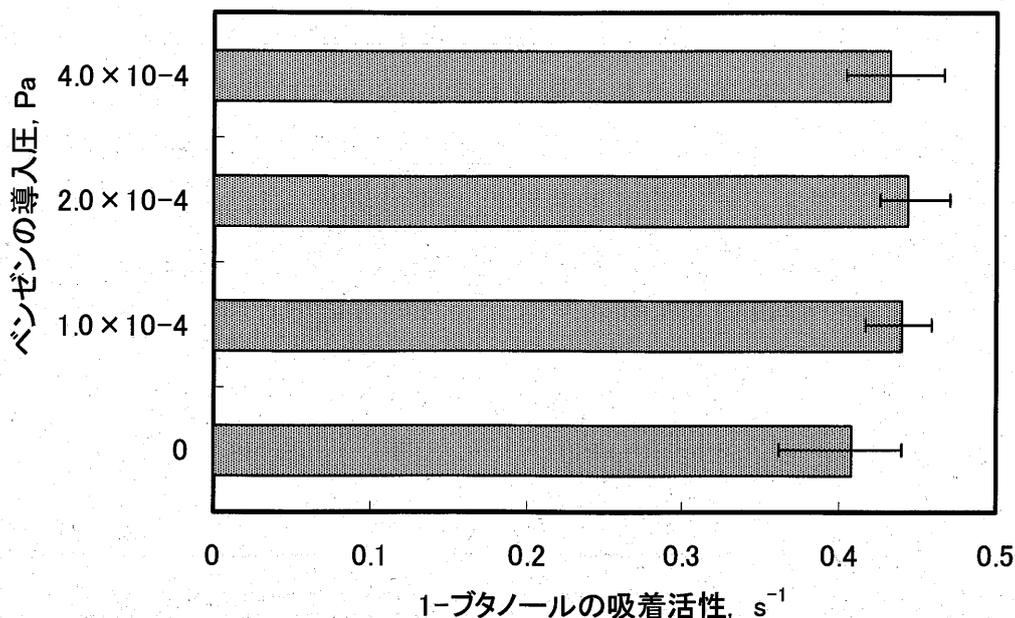


図 2 - 8 1-ブタノールの吸着活性におよぼすベンゼン導入圧の影響

(4) 芳香族化合物の構造による影響

芳香族の共存がアルコールの吸着活性を向上させていることが確からしいため、この効果を定量的に把握するため、吸着活性向上率 E_A を以下の式 (2-1) のように定義した。

$$E_A = (A_i - A_0) / A_0 \quad (2-1)$$

ここで、 A_0 は共存成分がない場合の 1-ブタノールの吸着活性、 A_i は成分 'i' が共存した場合の 1-ブタノールの吸着活性である。

表 2-5 に示す様々な芳香族化合物を用い、それらが共存した際の 1-ブタノールの吸着活性を測定し吸着活性向上率 E_A を求めた。結果を図 2-9 に示す。 E_A は芳香族化合物の構造に大きく影響されており、ベンゼン環にアルキル鎖を有するアルキルベンゼンはいずれもベンゼンよりも高い E_A 値を示している。そして、 E_A 値の向上はアルキル鎖の長いものの方が大きく、例えばブチルベンゼンを共存させた場合の 1-ブタノールの吸着活性はベンゼンを共存させた場合の約 5 倍となっている。一方、ベンゼン環に 1 つのナフテン環を有するテトラリンはほとんど E_A 値の向上は認められず、短いアルキル鎖を 2 つ有する p-キシレンでは効果は認められなかった。

以上の結果から、1-ブタノールの吸着活性を向上させるには比較的長いアルキル鎖を有するアルキルベンゼンの共存が好ましく、一方、ベンゼン環を有していてもナフテン環や複数のアルキル鎖を有するものは十分な効果が得られないものとする。特定の構造を持つアルキルベンゼンはアルコールの吸着活性に対して重

要な役割を持つものと推測でき、言い換えれば、非芳香族基油を用いた試料油では油性剤であるアルコールの十分な効果を得られないものとする。このことが、図2-4において非芳香族基油を使用した試料油2-1が含芳香族基油を使用した試料油2-2よりも圧延潤滑性に劣った理由であると推測する。

(5) アルミニウム箔圧延における芳香族化合物の添加効果

芳香族成分によるアルコールの吸着活性向上効果が実際の圧延においてどのような効果を示すか調べるため、アルミニウム箔の試験圧延を実施した。ここで使用した芳香族化合物は臭気や皮膚刺激性などに問題のないことを考慮し、炭素数12と十分な長さのアルキル鎖を有するドデシルベンゼン、およびナフテン環をもつエイコシルテトラリンを選択した。なお、油性剤である1-ドデカノールの添加量は1mass%とした。

圧延試験により得られた圧下率と圧延荷重の関係を図2-10に、圧延限界圧下率を図2-11に示した。ドデシルベンゼンを添加した試料油2-5は含芳香族基油を使用した試料油2-2よりも圧延荷重が低く、同等の圧延限界圧下率を示している。一方、エイコシルテトラリンを添加した試料油2-6は荷重、圧延限界圧下率ともに試料油2-1と同等の結果となった。以上の結果は、アルキルベンゼンによりアルコールの吸着活性が向上し、ナフテン環を有する芳香族化合物ではそのような効果が得られないとした(4)項の結果と一致するものであり、アルミニウム新生面に対するアルコールの吸着活性は実際の圧延においてもその潤滑性に対し大きな影響を及ぼす可能性が極めて高いものとする。

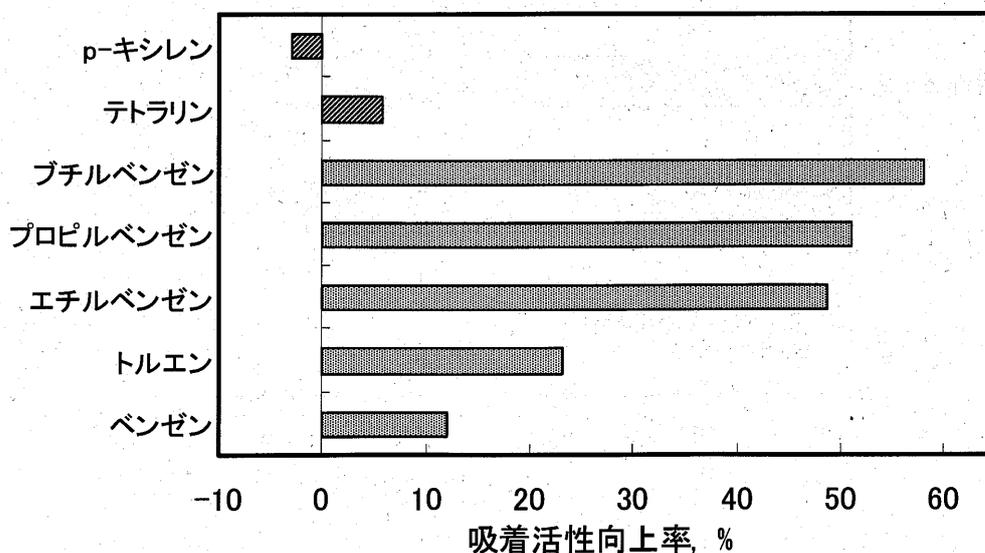


図2-9 各共存物質が1-ブタノールの吸着活性向上率に及ぼす影響

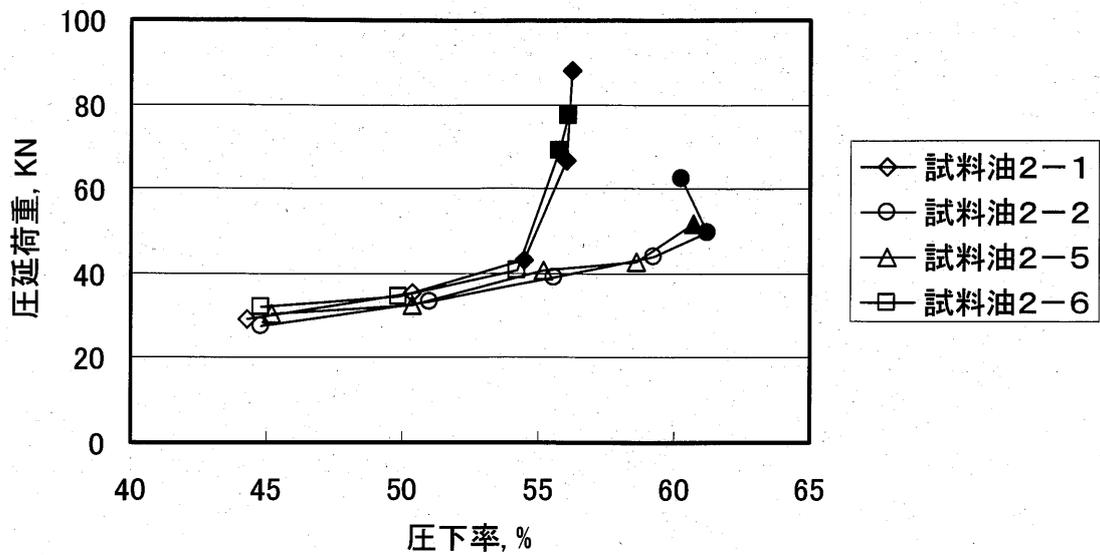


図 2 - 1 0 芳香族化合物の圧延潤滑性に対する影響 (箔)

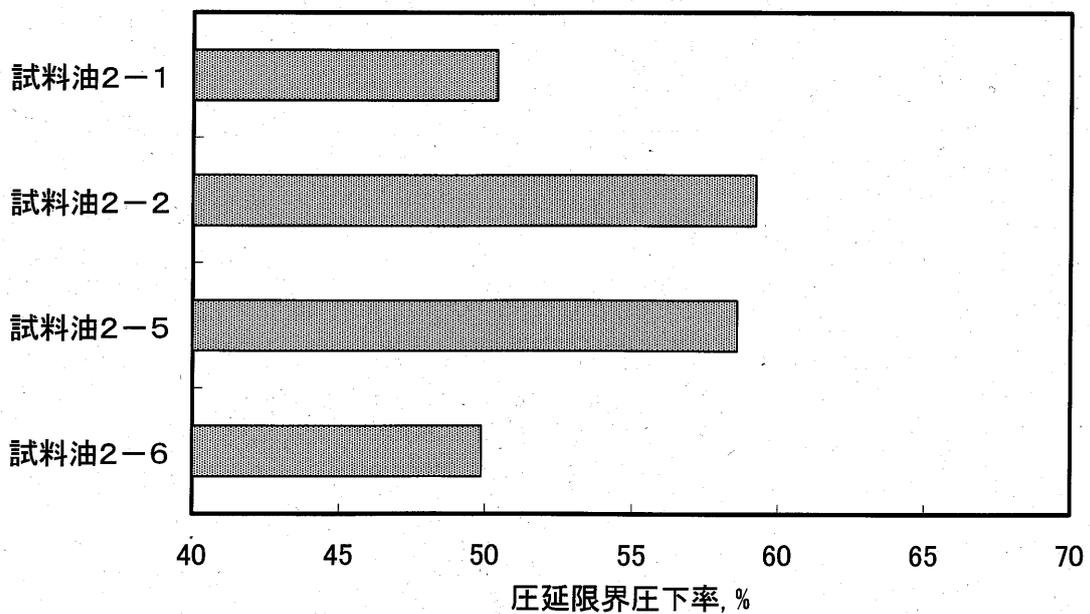


図 2 - 1 1 芳香族化合物が圧延限界圧下率に及ぼす影響 (箔)

(6) アルミニウム条圧延における芳香族化合物の添加効果

アルミニウム条においても芳香族化合物の添加効果を確認するため、箔圧延と同様にドデシルベンゼン、エイコシルテトラリンを用い圧延試験を行った。なお、油性剤である1-ドデカノールの添加量は条圧延では標準的な8mass%とした。また、データをより十分に安定させるため、アルミニウム条の厚さはこれまで使用してきた0.8mmではなく、0.4mmのものを用い十分な圧延時間(材料長さ)を確保した。

圧延試験により得られた圧下率と圧延荷重の関係を図2-12に、圧延限界圧下率を図2-13に示した。

予想に反してドデシルベンゼンの添加による効果は圧延荷重、圧延限界圧下率ともに認められず、また、非芳香族、含芳香族といった基油の差も図2-5同様確認できなかった。

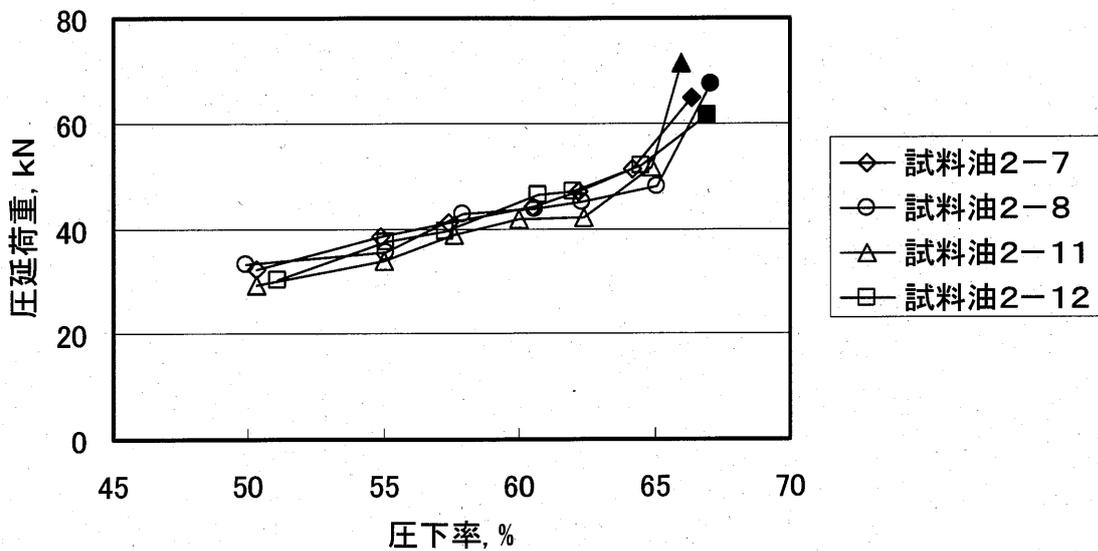


図2-12 芳香族化合物の圧延潤滑性に対する影響(条)

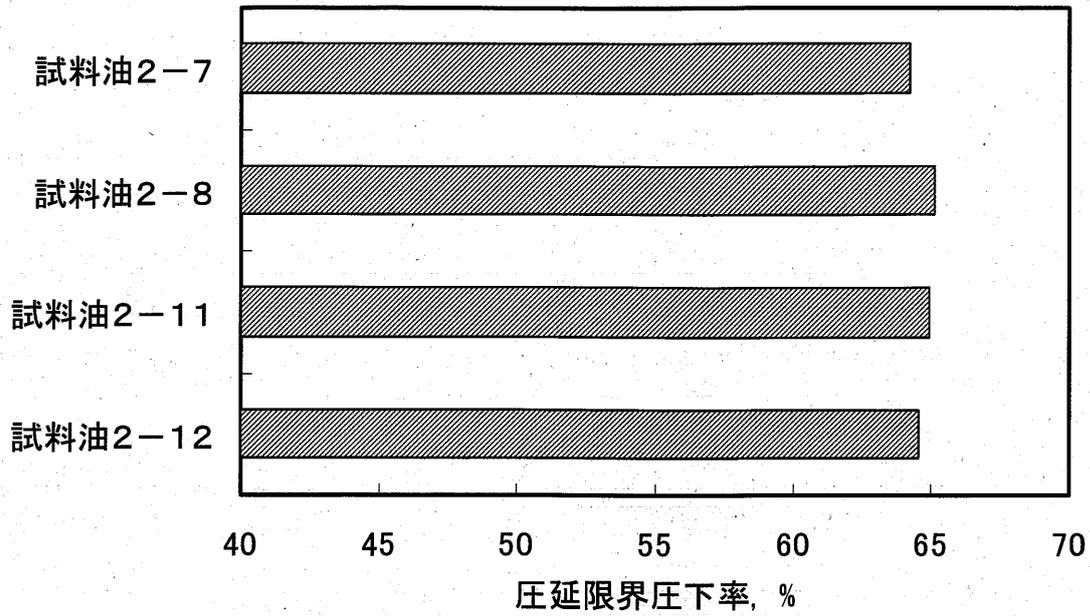


図 2 - 1 3 芳香族化合物が圧延限界圧下率に及ぼす影響 (条)

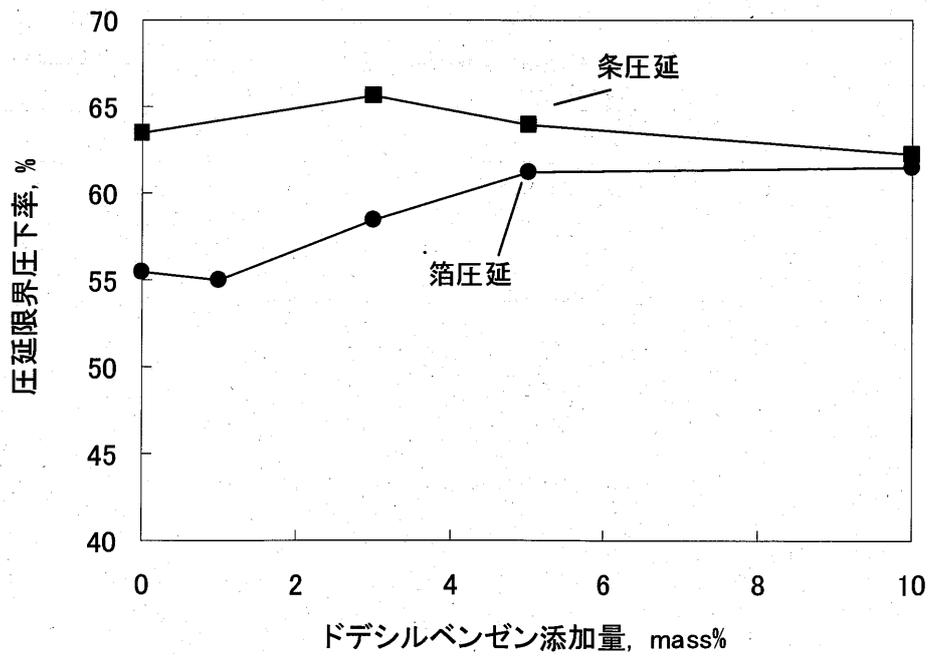


図 2 - 1 4 ドデシルベンゼン添加量と圧延限界圧下率

(7) 芳香族化合物の添加量による影響

環境対応型基油である非芳香族基油の圧延潤滑性を向上させるためには、アルキルベンゼンの添加が有効であることが、以上の検討からわかった。次に、実際にアルキルベンゼンを添加する際の最適添加量の検討を行った。アルキルベンゼンとしてドデシルベンゼンを用い、その添加量を0から10mass%まで変化させ箔、および条圧延を行った。なお、油性剤である1-ドデカノールの添加量は箔では2mass%、条では8mass%とした。結果を図2-14に示す。

油性剤添加量8mass%の条圧延ではドデシルベンゼンの添加効果は認められないが、箔圧延においては添加量5mass%程度まで添加に従い圧延限界圧下率が向上している。したがって、非芳香族基油の圧延潤滑性を向上させるためには最低でもドデシルベンゼンを5mass%添加することが必要であるものとする。

2.4 考察

(1) 箔圧延、条圧延における芳香族化合物の効果の違いについて

箔圧延で認められた芳香族化合物による差が図2-5、2-12、2-13、および2-14において条圧延で認められなかった理由について以下のように考える。

箔圧延では、熱脱脂性や圧延速度を高くするためアルコールの添加量を低くしている。そのため、比較的貧潤滑領域で圧延していることとなる。したがって、芳香族の有無による潤滑性の僅かな差が圧延荷重や圧延限界圧下率に大きく影響したと思われる。一方、条圧延においてはアルコールが8mass%と十分に添加されており、芳香族化合物による吸着活性の差が影響として現われにくかったものと推測する。このことを確かめるため、材料に条を用い、アルコール添加量を条圧延が実施できる最低水準である2mass%まで下げ圧延試験を実施した。圧延試験により得られた圧下率と圧延荷重の関係を図2-15に、圧延限界圧下率を図2-16に示した。

非芳香族基油を用いた試料油2-13は含芳香族基油を用いた試料油2-14と比較し、圧延荷重が高く、圧延限界圧下率が低い。また、芳香族化合物の添加効果はドデシルベンゼンで大きく(試料油2-15)、エイコシルテトラリンでは小さい(試料油2-16)。以上のように、図2-10、および2-11に示した箔圧延と同様な効果が確認でき、芳香族化合物による圧延潤滑性に対する影響は、油性剤として使用するアルコールの添加量でその度合いが異なるものとする。

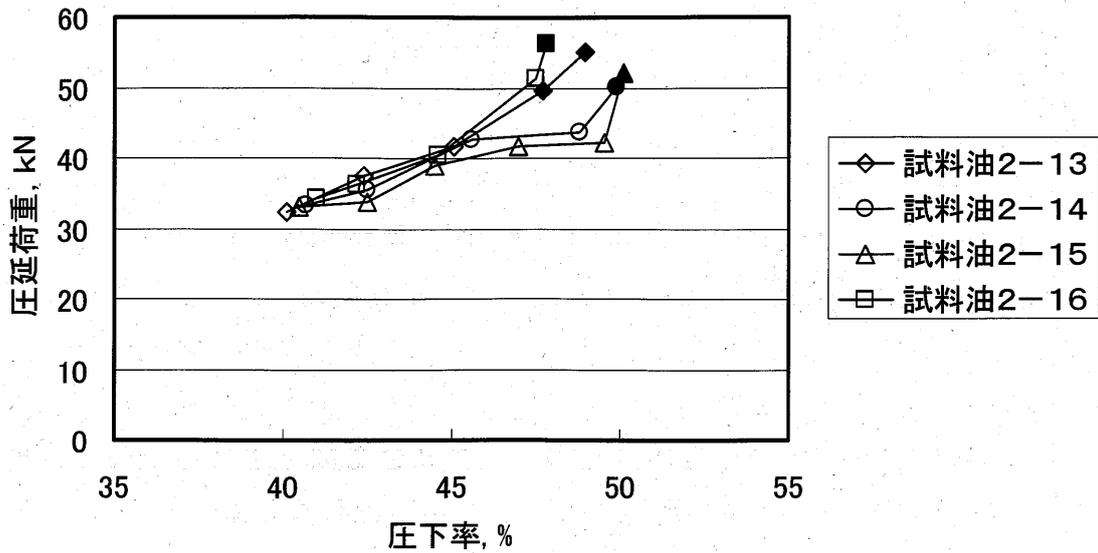


図 2 - 1 5 芳香族化合物の圧延潤滑性に対する影響 (条, 油性剤低濃度)

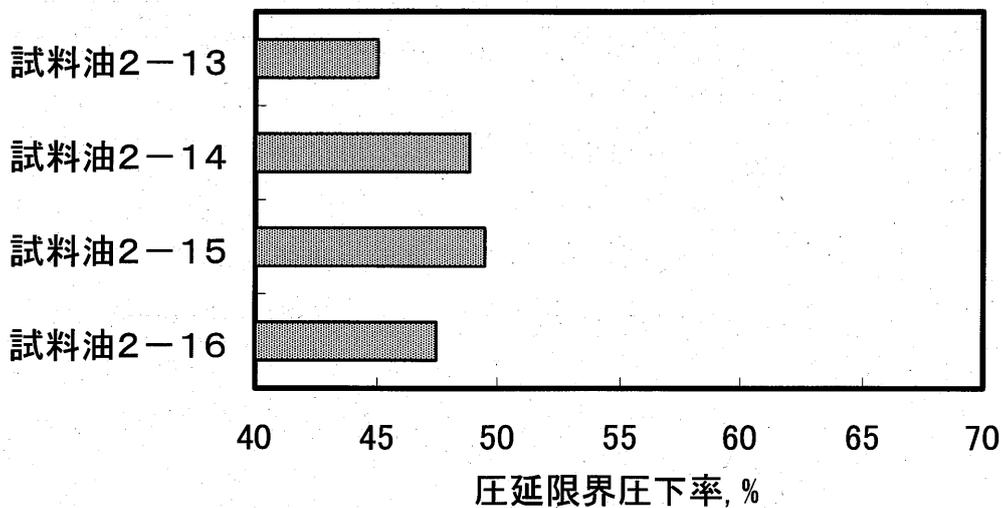


図 2 - 1 6 芳香族化合物が圧延限界圧下率に及ぼす影響 (条, 油性剤低濃度)

(2) 芳香族化合物の作用機構について

芳香族化合物の共存によるアルコールの吸着活性向上の機構について検討した。森ら²⁸⁾によると、アルミニウムのような典型元素にはケトン、エステル、脂肪酸等の含酸素官能基を有する化合物が良く吸着するとしている。一方、鉄を代表とする遷移金属にはオレフィンやベンゼン等の π 電子を有する化合物が吸着しやすいとしている。

本検討では、アルミニウムには吸着しないとされている π 電子化合物であるアルキルベンゼンがアルコールの吸着活性を向上させている。そこで、芳香族化合

物のアルミニウム新生面に対する相互作用を確認するため、芳香族化合物の吸着活性を測定した。

表 2-7 に芳香族化合物、および同じく π 電子を有するオレフィンのアルミニウム新生面に対する吸着活性を示す。比較的分子量（アルキル鎖の短いもの）の芳香族化合物、およびオレフィン²⁸⁾は森らの報告通り活性を示さないが、芳香族化合物ではアルキル基の炭素数が 6 のヘキシルベンゼンから若干の吸着が認められ、オクチルベンゼンではより高い活性が確認できた。一方、オレフィンでは 1-オクテンで吸着が確認でき、1-デセンまで吸着活性が上昇した。

アルキル鎖が長くなることによりベンゼン環やオレフィンの二重結合部の電子密度が増加し、このことが吸着に対し関与している可能性が考えられる。また、アルキル鎖における Van der Waals 力などの物理的な力が吸着に対し補助的、もしくは相乗的に働くことも考えられる。それらの結果、ある程度のアルキル鎖長を持つとその効果が大きく現われ吸着に影響を及ぼしたものと推測する。

この吸着した芳香族化合物がアルコールの吸着に対しどのような挙動を取るのかは現在のところ不明であるが、酸素や水分などにより活性が失われてしまうアルミニウム新生面を保護し、アルコールとの反応を促しているのではないかと考えている。

表 2-7 π 電子を有する化合物の吸着活性の比較

芳香族化合物	吸着活性, s^{-1}	オレフィン	吸着活性, s^{-1}
ベンゼン	0	1-ペンテン	0
トルエン	0	1-ヘキセン	0
エチルベンゼン	0	1-ヘプテン	0
プロピルベンゼン	0	1-オクテン	0.17
ブチルベンゼン	0	1-ノネン	0.19
ヘキシルベンゼン	0.04	1-デセン	0.24
オクチルベンゼン	0.29	1-ドデセン	0.22

2.5 結論

パラフィン，ナフテン，芳香族といった基油組成が圧延潤滑性に及ぼす影響を評価し，臭気や皮膚刺激性といった人体や環境に対する負荷が非常に小さい非芳香族基油のアルミニウム用圧延油への適応について検討し，以下の点を明らかにした．

- (1) アルミニウム圧延の潤滑性に対しては，パラフィン，ナフテンの含有量による影響はほとんど認められないものの，芳香族がない場合には潤滑性が低下する場合がある．
- (2) 芳香族が共存することにより油性剤であるアルコールの吸着活性が向上する．その効果の度合いは比較的長鎖のアルキル基を有するアルキルベンゼンで大きく，ベンゼン環にアルキル基を複数有する化合物や，ナフテン環を有する化合物では効果は認められなかった．
- (3) 芳香族による効果は箔圧延で認められたものの，条圧延では認められなかった．この理由として，箔圧延は油性剤の添加量が少ないため，芳香族による僅かな吸着活性の変化が潤滑性に反映されたためと考える．
- (4) 環境対応型基油である非芳香族基油に臭気，皮膚刺激性などの心配のないドデシルベンゼンを添加することにより，従来基油と同等の性能を得ることができる．また，この際，ドデシルベンゼンの添加量は最低でも 5mass% 必要である．

第3章 添加剤組成による影響

3.1 はじめに

非芳香族基油は低臭気、低皮膚刺激性といった特性により作業環境が大幅に改善される利点を有するが、前章で述べたとおり特定の圧延条件下および材料を用いて圧延を行うと従来の含芳香族基油に比べ圧延潤滑性が低下する問題点を有している。この問題は特定の構造のアルキルベンゼンの添加によって解決可能であるが、芳香族成分に頼らない添加剤処方技術の確立が必要と考える。

従来からアルミニウムの冷間圧延にはアルコール、エステル、脂肪酸などの含酸素化合物が使用されている。中でもアルコールは潤滑性や耐ステイン性に優れるため主な油性剤として使用されてきた。しかし、潤滑性を向上させるために添加量を増やしすぎるとあまり厳しくない圧延条件においてワークロールと材料間でスリップが生じて圧延不能になり、また、圧延後の焼鈍工程でステインの原因となる。本章では、環境対応型基油である非芳香族基油の使用技術確立を目的として、二価アルコール、エーテル、グリコールなど従来のアルミニウム用圧延油には使用されていない含酸素化合物に着目し、その特性を基礎的に調べた。さらに、非芳香族基油使用時の摩耗粉発生量および圧延潤滑性に及ぼすこれら化合物の効果を調査し、その作用機構について考察を行った。

3.2 実験

(1) 試験圧延

圧延はアルミニウム箔を材料に用い、4段型試験圧延機を用いて行った。実験は摩耗粉発生量、ロールコーティング量、および先進率を測定するため、等しい長さの圧延材を一定圧下率で圧延する定常圧延、および圧延可能な最高の圧下率（圧延限界圧下率）を調べるために段階的に圧下率を上昇させる段階圧延の2種で行った。圧延条件を表3-1に示す。また、圧延に用いた基油の組成を表3-2に示す。試験に用いた圧延油の基油は40℃における動粘度がほぼ同等の鉱油系非芳香族油、および鉱油系含芳香族油を用いた。試料油の添加剤組成を表3-3に示す。油性剤である1-ドデカノール以外の含酸素化合物としては、分子内に水酸基を有する1,3-プロパンジオール（以下PDO）、エーテル結合を有するジブ

ロピレングリコールジメチルエーテル（以下 PGE）、水酸基とエーテル結合を有するトリプロピレングリコール（以下 TPG）を選択し、基本処方である試料油 1 に各々 0.3mass% 添加した。

（２）吸着性評価試験

圧延試験とは別に、アルミニウムおよび鉄新生面に対する油性剤の吸着性を調べるため、2. 1 項に示す方法により吸着活性を測定した。試験に用いた化合物を表 3 - 4 に示す。

（３）摩耗粉量の測定

定常圧延の圧延終了後の油中に含まれている摩耗粉の量を調べた。なお、試験に用いた材料である高純度材は 99.9% 以上が、JIS 1 N30 材は 99.3% 以上がアルミニウムであるため、発生する摩耗粉の 99% 以上がアルミニウムであるものと推測し、摩耗粉量の測定は補足した摩耗粉を酸溶解後、原子吸光法でアルミニウムを定量することにより行った。

（４）平板しゅう動試験

油剤が材料の凝着の程度に及ぼす影響を調べるため、平ビードを用いて、アルミニウムの引き抜き試験を実施した。試験は、まずビードと材料であるアルミニウムの表面を n-ヘキサンで脱脂した後、試料油中に 10 秒間浸漬し直ちに引き抜き試験を行い、引き抜きに要した最大の力を引き抜き力とした。なお、試験は連続して 10 枚の材料を引き抜き、この間は治具であるビードの研磨などは行っていない。試験条件を表 3 - 5 に示す。

（５）ロールコーティングの組成分析

ロールコーティングの組成分析は XPS（島津製作所 AXIS-HS）によりアルゴンスパッタリングを行いながら実施した。分析条件を表 3 - 6 に示す。

（６）パウデン試験

摩擦係数はパウデン試験により測定した。試験条件は、しゅう動速度 100mm/min、荷重 1.96N で行った。

表 3 - 1 圧延条件

ワークロール	材質	SKD-11
	直径, mm	51
	表面粗度, μm (Ra)	0.3
定常圧延	圧延速度, m/min	50
	圧下率, %	50
	材料	高純度材 (Al 99.9%以上)
段階圧延	圧延速度, m/min	50
	圧下率, %	45~
	材料	JIS 1N30

表 3 - 2 基油の組成

基油	パラフィン, mass%	ナフテン, mass%	芳香族, mass%	動粘度 (40°C), mm ² /s
N4	63	37	0	1.64
C2	61	28	11	1.59

表 3 - 3 試料油の組成

試料油	3 - 1	3 - 2	3 - 3	3 - 4	3 - 5
基油	N4	C2	N4	N4	N4
配合量, mass %	98.5	98.5	98.0	97.5	97.0
1 - ドデカノール添加量, mass %	1.5	1.5	2.0	2.5	3.0
含酸素化合物	-	-	-	-	-
含酸素化合物添加量, mass %					

表 3 - 3 試料油の組成 (つづき)

試料油	3 - 6	3 - 7	3 - 8	3 - 9	3 - 10
基油	N4	N4	N4	N4	N4
配合量, mass %	98.2	98.2	98.2	98.4	98.0
1 - ドデカノール添加量, mass %	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
含酸素化合物	PDO	PGE	TPG	PGE	PGE
含酸素化合物添加量, mass %	0.3	0.3	0.3	0.1	0.5

表 3 - 3 試料油の組成 (つづき)

試料油	3 - 1 1	3 - 1 2	3 - 1 3	3 - 1 4	3 - 1 5
基油	N4	N4	N4	N4	N4
配合量, mass %	97.5	98.4	98.0	97.5	97.5
1 - ドデカノール添加量, mass %	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
含酸素化合物	PGE	TPG	TPG	TPG	オレイン酸
含酸素化合物添加量, mass %	1.0	0.1	0.5	1.0	0.3

表 3 - 4 含酸素化合物の吸着活性の比較

1-ブタノール	C_4H_9OH
プロピオン酸メチル	$C_3H_5COOCH_3$
n-酪酸	C_3H_7COOH
アセトン	CH_3COCH_3
アアセトアルデヒド	CH_3CHO
PDO	$CH_2(OH)CH_2CH_2OH$
PGE	$CH_3OC_3H_6OC_3H_6OCH_3$
TPG	$C_3H_6(OH)OC_3H_6OC_3H_6OH$
ベンゼン	C_6H_6
1-ヘキセン	C_6H_{12}
n-ヘキサン	C_6H_{14}

表 3 - 5 平板しゅう動試験条件

材料	JIS A1050
材料サイズ, mm	0.6 厚 × 35 幅 × 350 長
引き抜き速度, m/min	100
締め付け荷重, N	400
連続試験枚数	10

表 3 - 6 XPS 分析条件

X線源	Mg K α , 15 k V, 10 mA
分析面積, mm	0.3 × 0.7
Ar ⁺ スパッタリング速度, nm/min (SiO ₂ 換算)	3.4

3. 3 結果

(1) 油性剤添加量による影響

非芳香族基油を使用した際、油性剤である 1-ドデカノール添加量をどの程度まで増加させれば従来の含芳香族基油を使用した場合と同等の圧延潤滑性が得られるか段階圧延を行うことで調べた。

図 3-1, 表 3-7 に結果を示す。なお、図 3-1 中の色付きプロットはヘリンボーンなど表面損傷の発生を示す。

1-ドデカノール添加量 1.5mass%では非芳香族基油は圧延荷重、圧延限界ともに含芳香族基油に比べて劣る結果となった。一方、1-ドデカノール添加量を 2.5mass%以上にする事で非芳香族基油でも含芳香族基油（1-ドデカノール 1.5mass%）以上の圧延潤滑性が得られる。

一方、同様の試料油を用い高速圧延を実施した結果を図 3-2 に示す。段階圧延の結果と同様に非芳香族基油の 1-ドデカノール添加量を 2.5mass%以上とすることによって、含芳香族基油（1-ドデカノール 1.5mass%）と同等の圧延荷重が得られる。しかし、図 3-3 に示すとおり 1-ドデカノール添加量が増加することにより油中摩耗粉量が増加している。

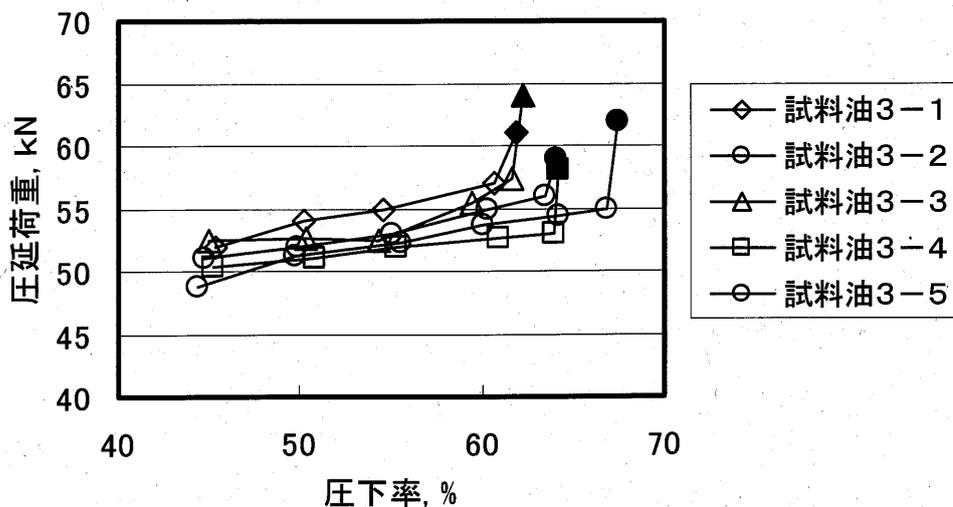


図 3-1 アルコール添加量による潤滑性への影響（段階圧延）

表 3 - 7 圧延限界圧下率の比較

試料油	3 - 1	3 - 2	3 - 3	3 - 4	3 - 5
圧延限界圧下率, %	60.6	63.5	61.6	63.9	66.9

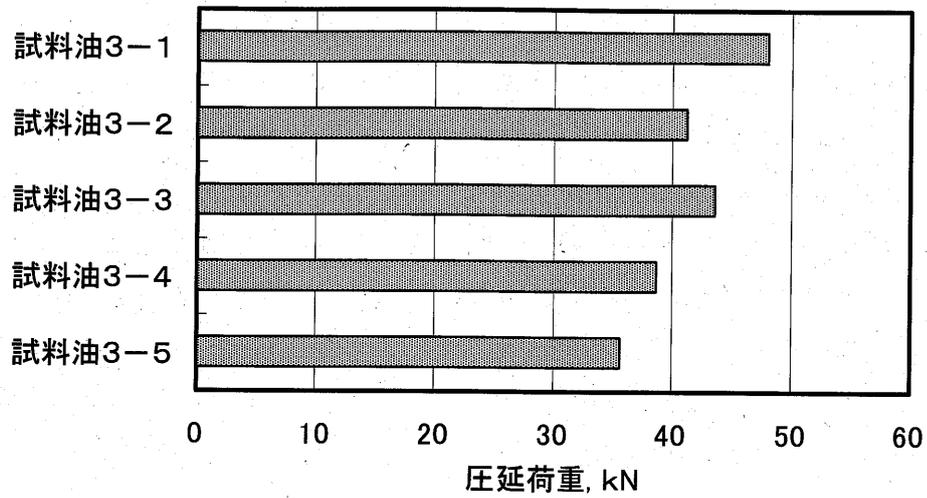


図 3 - 2 アルコール添加量による潤滑性への影響 (定常圧延)

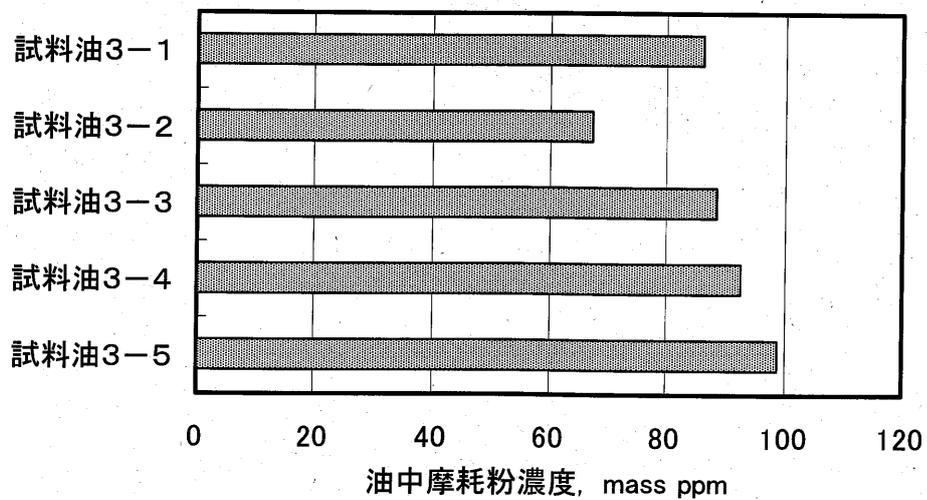


図 3 - 3 アルコール添加量による摩耗粉発生量への影響

(2) ロールコーティング量と圧延荷重の関係

ロールコーティング量と摩耗粉発生量および圧延潤滑性の関係を明らかにするため、異なる処方での圧延油を用いてアルミニウム材の圧延を行った。結果を図3-4、および3-5に示す。図中の色塗りのプロットは表3-3における試料油1, 2, および6~8を、○プロットは含芳香族基油、□プロットは非芳香族基油と含芳香族基油を混合したもの、△プロットは非芳香族基油にアルキルベンゼンを添加したもので圧延を行った結果である。PDO, PGE, TPGを油性剤として各々単独で添加した試料油も評価を実施したが、1-ドデカノールを使用したものに比べて著しく圧延荷重が高く、また、ロールコーティング量が極めて多く、正常な圧延を行うことができなかつたため、図3-4、および3-5には結果が示されていない。一方、1-ドデカノールとPDO, PGE, TPGを併用した試料油ではロールコーティング量が少なく、圧延荷重が低い結果となった。また、本試験範囲においては1-ドデカノールを油性剤に用いている試料油ではロールコーティング量の少ないものほど油中摩耗粉量が少なく、圧延荷重が低いといった良い相関が得られた。ただし、PDOを1-ドデカノールと併用した試料油はロールコーティングが少なくも関わらず圧延荷重が高く、上記の相関から外れる結果となった。

(3) 含酸素化合物のアルミニウム新生面に対する吸着活性

アルミニウムの圧延に対し潤滑性向上に有効な化合物を見つけるため、圧延材であるアルミニウムおよびワークロールの主成分である鉄新生面に対する吸着活性の測定を行った。検討を行った化合物としては、従来からアルミニウム圧延油の油性剤として使用されているアルコール、脂肪酸エステル、脂肪酸、さらに森ら⁶⁸⁾の検討によりアルミニウム新生面に対し吸着が認められている極性化合物であるエーテル、ケトン、およびアルデヒドを用いた。また、比較として π 電子を有するベンゼン、1-ヘキセン、および飽和炭化水素であるn-ヘキサンも評価に加えた。実験は第2章2.2項に記載の方法により行い、一方の試料導入口から1-ブタノールを 2.6×10^{-4} Paの分圧で導入し、共存成分が必要な場合には他方の導入口から評価を実施する化合物を所定の分圧で導入した。

表3-8に結果を示した。遷移金属である鉄に対し吸着が認められるベンゼン、および1-ヘキセンはアルミニウム新生面にはほとんど吸着が認められない。一方、含酸素化合物の中では分子鎖の両端に2つの水酸基を有するもの、および分子中にエーテル結合を有するものが高い吸着活性を示し、アルデヒドやケトン、もしくはアルミニウムの冷間圧延で一般的に使用される油性剤である一価アルコール、および脂肪酸エステルに比べ、PDO, PGE, TPGは吸着活性が高く、いずれも

2倍前後の値を示し、脂肪酸とほぼ同等である。これら化合物の中でも水酸基を2個有する PGO が最も高い値を示し、次いで水酸基とエーテル結合を有する TPG、エーテル結合を有する PGE の順となった。

また、油性剤であるアルコールに対する PDO, PGE, および TPG による影響を調べるため、これらの化合物を共存させた実験結果を表 3-9 に示す。アルミニウム新生面に対する 1-ブタノールの吸着活性は PDO, PGE, および TPG が共存することにより低下するとの結果が得られた。また、これらの化合物の分圧が高くなるほどその影響は顕著になり、この影響は PGE や TPG に比べ、単独での吸着活性の高い PDO においてより大きい結果となった。

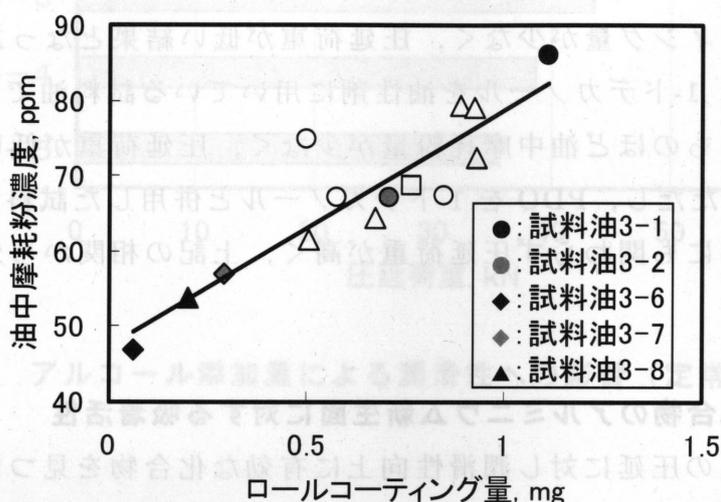


図 3-4 ロールコーティング量と油中摩耗粉濃度の関係

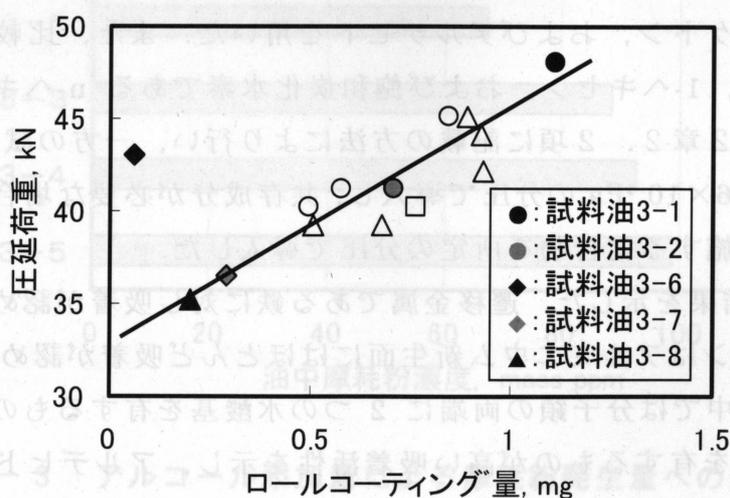


図 3-5 ロールコーティング量と圧延荷重の関係

表 3 - 8 各種化合物の吸着活性の比較

化合物	吸着活性, s^{-1}	
	アルミニウム新生面	鉄新生面
1-ブタノール	0.50	0.180
プロピオン酸メチル	0.59	0.212
n-酪酸	1.26	0.341
アセトン	0.533	0.097
アアセトアルデヒド	0.392	0.107
PDO	1.140	0.433
PGE	0.828	0.207
TPG	0.985	0.244
ベンゼン	0	0.589
1-ヘキセン	0	0.662
n-ヘキサン	0	0

表 3 - 9 含酸素化合物が共存した際の 1-ブタノールの吸着活性, s^{-1}

共存化合物	導入圧, Pa ($\times 10^{-4}$)				
	1.0	2.0	4.0	8.0	10
PDO	0.40	0.40	0.37	0.34	0.31
PGE	0.44	0.42	0.45	0.43	0.40
TPG	0.52	0.48	0.46	0.44	0.44

(4) ジプロピレングリコールジメチルエーテル, トリプロピレングリコールの最適添加量の検討

PGE, および TPG を 1-ドデカノールと併用した際の最適添加量を調べるため, 段階圧延試験を行い圧延限界圧下率を求めた. なお, PGE や TPG は吸湿しやすい化合物のため油中水分量の影響が考えられる. そこで, 500mass ppm を目標に強制的に水を添加した試料油についても実験に加えた. PGE の結果を図 3 - 6 に, TPG の結果を図 3 - 7 に示す. また, 圧延直前の試料油の油中水分量を表 3 - 10 に示す. いずれの化合物も 0.1mass% から 0.5mass% の間では 1-ドデカノール単独のものよりも圧延荷重が低減し, 圧延限界も向上した. 一方, PGE を 1.0mass% 以上添加したもの, および TPG を 0.5mass% 以上添加したものについては, 圧延荷重が上昇し, 圧延限界が低下した. また, 圧延における潤滑性は油中水分量にはほとんど影響されず, PGE, および TPG 濃度の影響のほうが大きい.

図 3 - 6, および 3 - 7 で使用した試料油の粘度圧力係数を測定した結果を表 3 - 11 に示す. PGE や TPG, および水の添加による粘度圧力係数への影響は認められない.

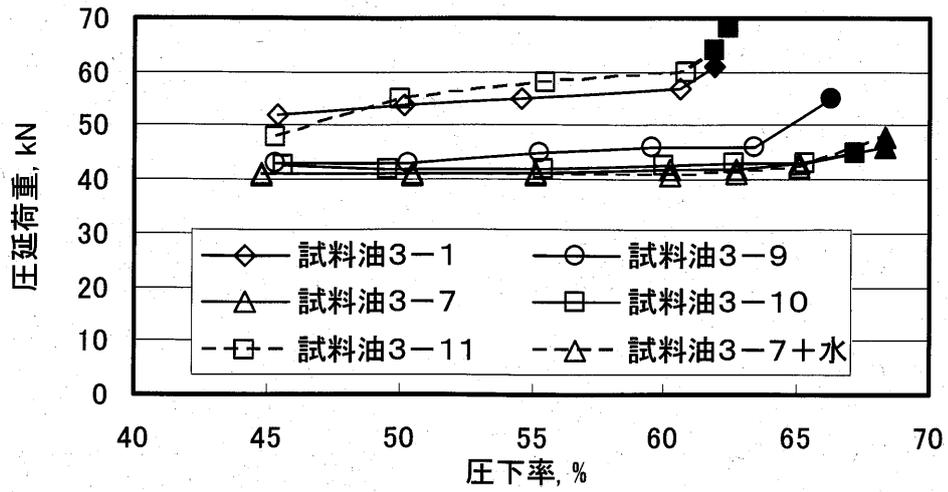


図 3 - 6 PGE 添加量による潤滑性への影響

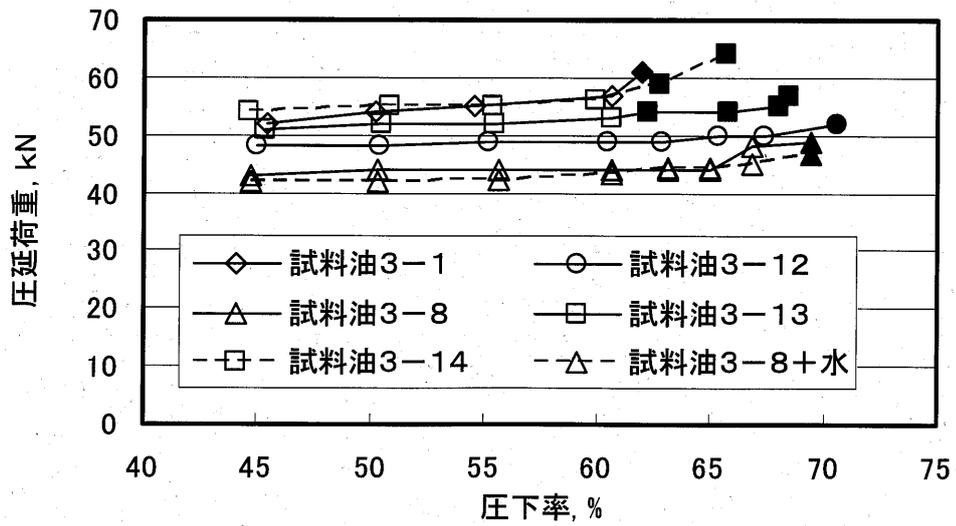


図 3 - 7 TPG 添加量による潤滑性への影響

表 3 - 1 0 油中水分量の比較

試料油	3 - 1	3 - 9	3 - 7	3 - 1 0	3 - 1 1	3 - 7 + 水
水分量, mass ppm	1 1 3	1 6 8	2 0 6	2 5 5	3 8 4	5 3 3

表 3 - 1 0 油中水分量の比較 (つづき)

試料油	3 - 1 2	3 - 8	3 - 1 3	3 - 1 4	3 - 8 + 水
水分量, mass ppm	1 3 2	1 8 5	2 0 7	2 6 9	5 0 8

表 3 - 1 1 粘度圧力係数の比較

試料油	3 - 1	3 - 9	3 - 7	3 - 1 0	3 - 1 1	3 - 7 + 水
粘度圧力係数, GPa ⁻¹	1 1 . 4	1 1 . 9	1 0 . 8	1 2 . 1	1 2 . 6	1 0 . 7

表 3 - 1 1 粘度圧力係数の比較 (つづき)

試料油	3 - 1 2	3 - 8	3 - 1 3	3 - 1 4	3 - 8 + 水
粘度圧力係数, GPa ⁻¹	1 0 . 3	1 1 . 5	1 2 . 8	1 1 . 0	1 1 . 4

3. 4 考察

(1) 油性剤濃度による影響

図3-1, 3-2および表3-6より, 油性剤である1-ドデカノール添加量を増加させることにより潤滑性は向上するものの, 摩耗粉発生量が増加している。表3-12に定常圧延時の先進率を示す。確かに圧延荷重が低いものほど先進率が低く, 摩擦係数が1-ドデカノールにより低減できていることを示している。この, 摩擦係数が低く, 潤滑状態が良好にも関わらず摩耗粉発生量が多くなる現象は他の一般的に使用されている油性剤でも確認できる。図3-8, 3-9は図3-2と同一条件で脂肪酸エステル, 脂肪酸を油性剤に用いた際の油中摩耗粉濃度を調べた結果である。いずれの場合もアルコールと同様に添加量が増えるに従い摩耗粉発生量が増加している。このように, 油性剤濃度を上げることは摩耗粉発生量の増加につながり, 摩耗粉の汚れによる材料の品質低下, 圧延油のろ過コストの増大が懸念される。また, 先進率が減少していることから, 圧延条件によってはワークロールと材料間のスリップが発生する可能性が考えられる。なお, 同じ基油, および同じ種類の油性剤を用いた場合に, 潤滑状態が良好なものほど摩耗粉発生量が多くなる現象に対する考察は5章にて行う。

(2) 凝着量と圧延荷重, 摩耗粉発生量の関係

図3-4, および3-5よりロールコーティングの少ない試料油ほど圧延荷重が低く, 摩耗粉発生量が少なくなる傾向がある。ロールコーティングは材料であるアルミニウムがワークロール表面に凝着したものと考えると, より凝着量の少ない試料油の方が低い圧延荷重を示し, 摩耗粉発生量が少なくなると推測できる。

図3-10, 3-11は平板しゅう動試験により引き抜き力, およびアルミニウムの凝着量を調べた結果である。引き抜き枚数が増加すると, 徐々に凝着が発生し, ある点で引き抜き力が急に上昇する。非芳香族基油は含芳香族基に比べ引き抜き力が急増する枚数が少なく, また, 引き抜き力も高い。試験後のワークに対する凝着量もより多いものとなっている。一方, 非芳香族基油に脂肪酸やPDO, PGE, TPGを1-ドデカノールと共に添加した試料油では含芳香族基油を使用した試料油よりも引き抜き力の上昇枚数が増加し, 凝着量も減少している。つまり, 凝着を生じやすいアルミニウム新生面に対し高い吸着活性を有する化合物の添加によりアルミニウムのワークロールに対する凝着が抑制され, 潤滑性が向上し, かつ凝着摩耗の抑制により摩耗粉発生量も低減したものと考えられる。

脂肪酸を使用した場合に平板しゅう動での凝着量が減少しているのも関わらず摩耗粉量が増加している理由としては以下のように考える。表3-13は表面粗度の異なるワークロールを用い定常圧延を行った結果である。Ra=0.05 μ mと粗度

の低いワークロールを用いた場合と比べて、高い粗度である $Ra=0.5\mu m$ のワークロールを用いた場合では、いずれの試料油でも油中摩耗粉濃度が増加しているが、その増加の度合いは脂肪酸を用いたものが 1-ドデカノールや、1-ドデカノールと TPG を併用したものに比べ大きな結果となった。粗度が大きくなることによりアブレイブ摩耗の割合が増加したと考ええると、脂肪酸は摩耗粉発生量全体に対するアブレイブ摩耗の割合を増加させる効果があるため、凝着摩耗を抑制しているにも関わらず摩耗粉発生量が増加していると考えられる。

さらにロールコーティングの組成的な違いを調べるため、油性剤として 1-ドデカノールのみを添加した試料油 1、および 1-ドデカノールと TPG を併用した試料油 8 を用いて定常圧延を行った後のワークロールについて XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) を用いて分析を行った。アルミニウム、鉄、酸素、炭素についてアルゴンスパッタリングを行いながら深さ方向の組成を調べた。結果を図 3-12~3-15 に示す。TPG を添加した試料油 8 は試料油 1 に比べ、特に鉄が多く、アルミニウムが少なく検出されている。さらに、下側ロールについて酸素/アルミニウム比で整理すると図 3-16 のようになり、TPG の添加によってアルミニウムに対する酸素の比率が増えていることがわかる。このことは酸化アルミニウム比率の増加を意味しており、すなわち、圧延下において TPG を始めとする吸着活性の高い化合物がアルミニウム新生面に吸着することにより新生面を不活性化させ、これが凝着の防止につながっていると考えられる。

表 3-12 アルコール添加量と先進率の関係

試料油	3-1	3-2	3-3	3-4	3-5
圧延荷重, kN	48.0	41.2	43.5	38.6	35.6
先進率, %	2.9	0.7	1.4	-0.9	-2.1

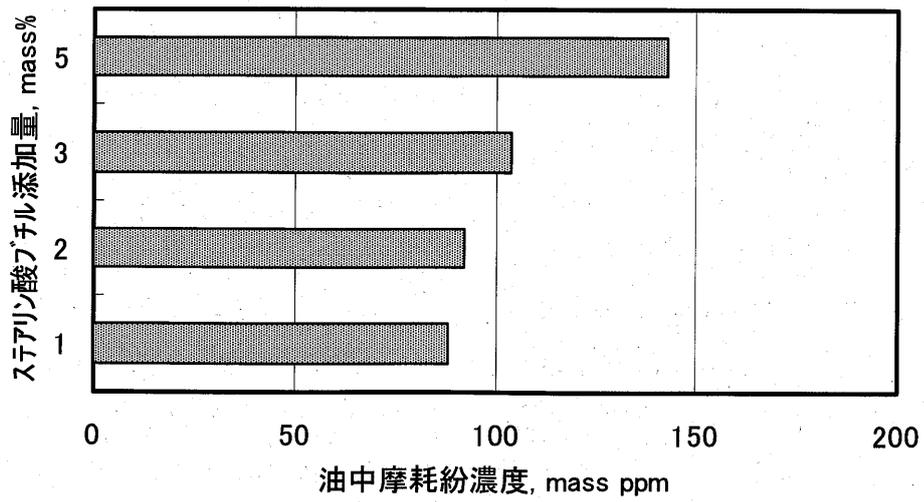


図 3 - 8 ステアリン酸ブチル添加量と油中摩耗粉濃度

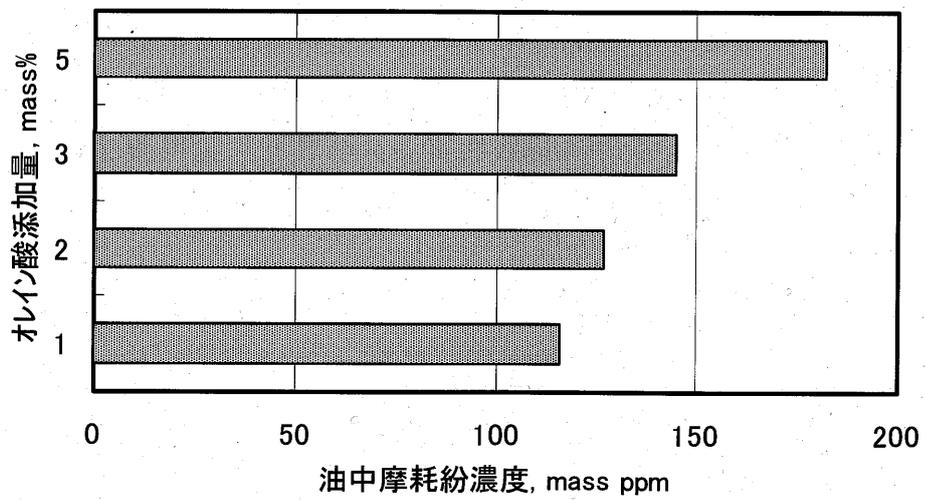


図 3 - 9 オレイン酸添加量と油中摩耗粉濃度

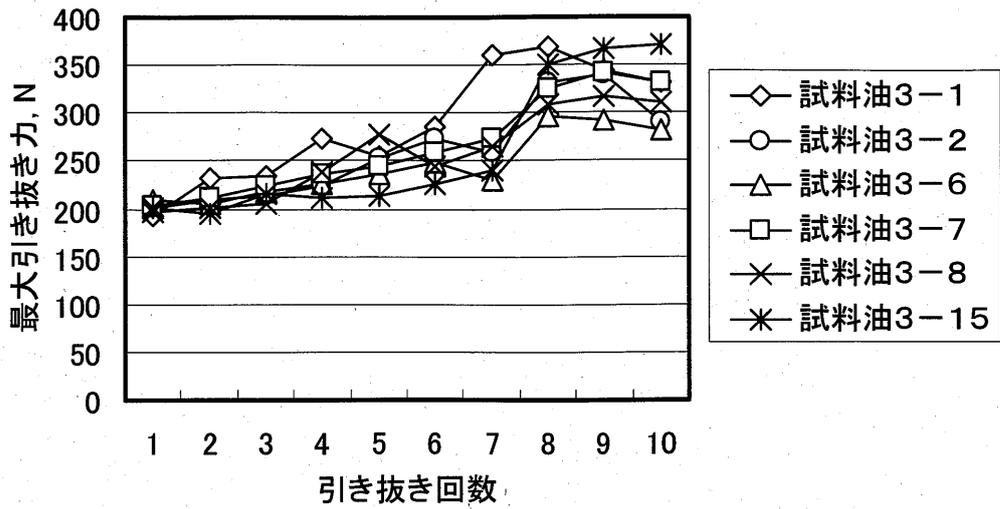


図 3 - 1 0 平板しゅう動試験による潤滑性評価

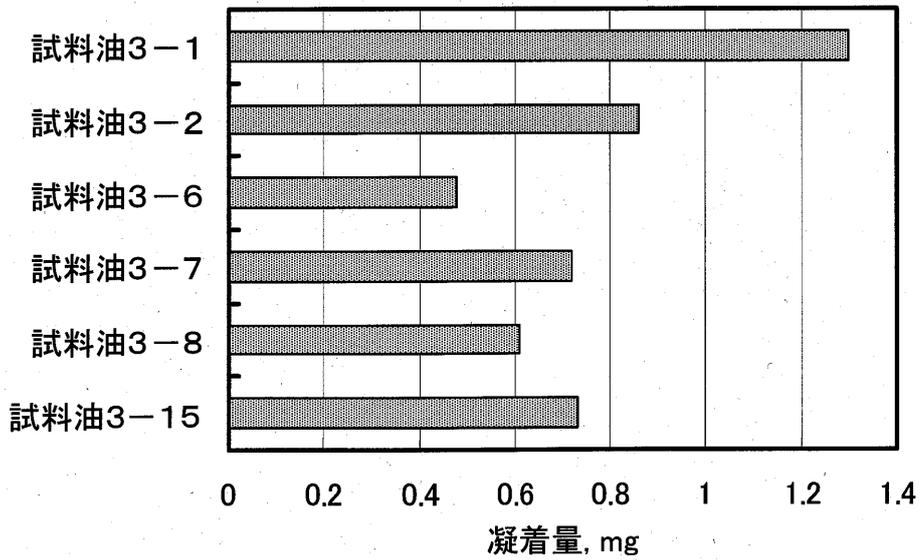


図 3 - 1 1 平板しゅう動後の凝着量

表 3-13 ワークロール粗度が油中摩耗粉濃度に及ぼす影響

試料油		3-1	3-8	3-15
添加剤		1-ドデカノール	1-ドデカノール+TPG	1-ドデカノール+オレイン酸
油中摩耗粉濃度, ppm	Ra 0.05 μm	67	43	87
	Ra 0.5 μm	92	57	127
Ra0.5/Ra0.05		1.37	1.33	1.46

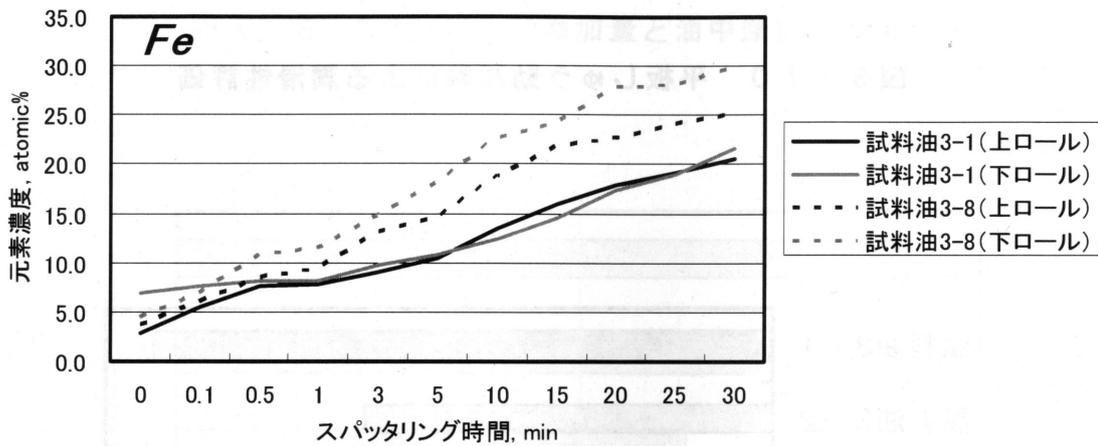


図 3-12 XPS によるロールコーティングの組成分析 (Fe)

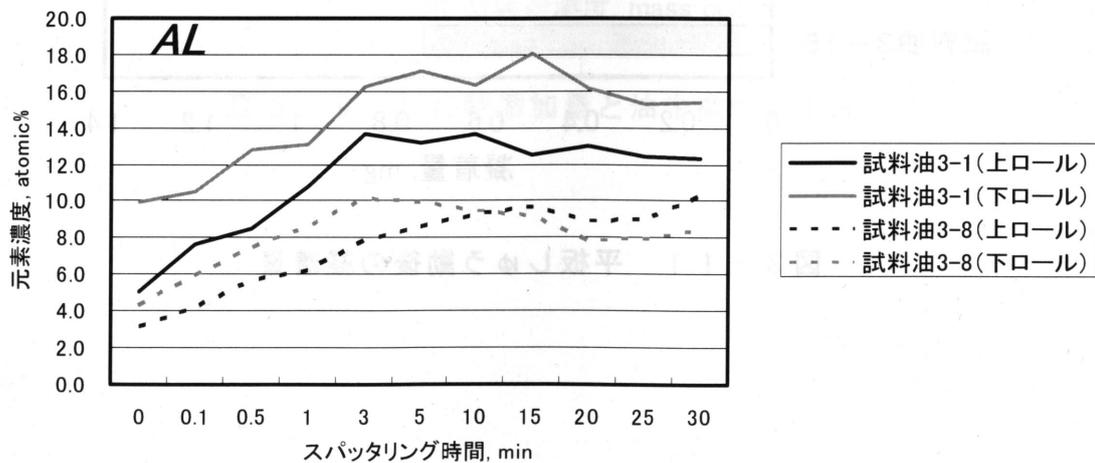


図 3-13 XPS によるロールコーティングの組成分析 (Al)

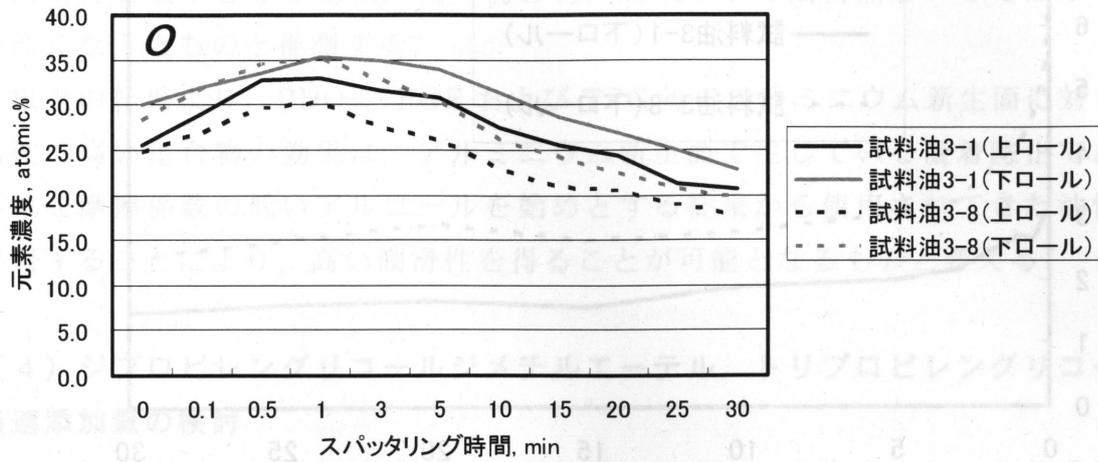


図 3-14 XPS によるロールコーティングの組成分析 (O)

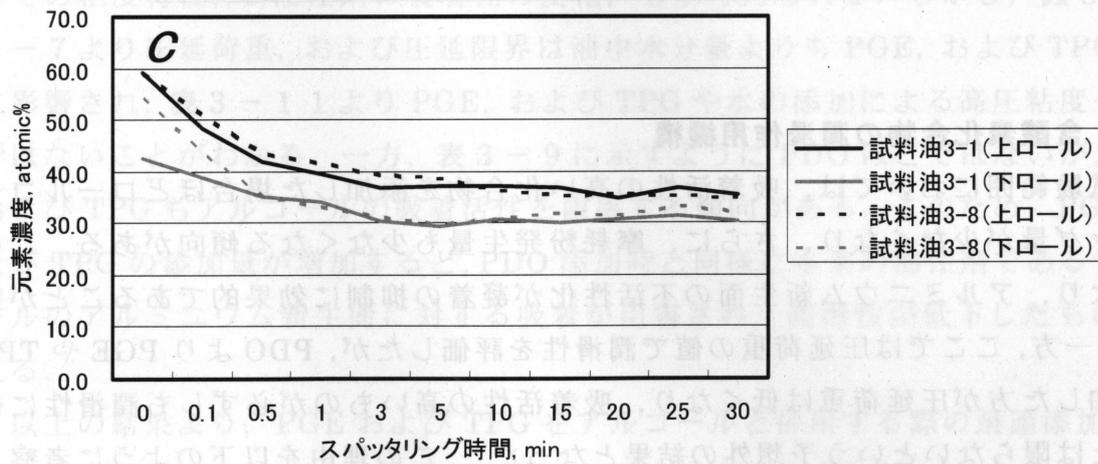


図 3-15 XPS によるロールコーティングの組成分析 (C)

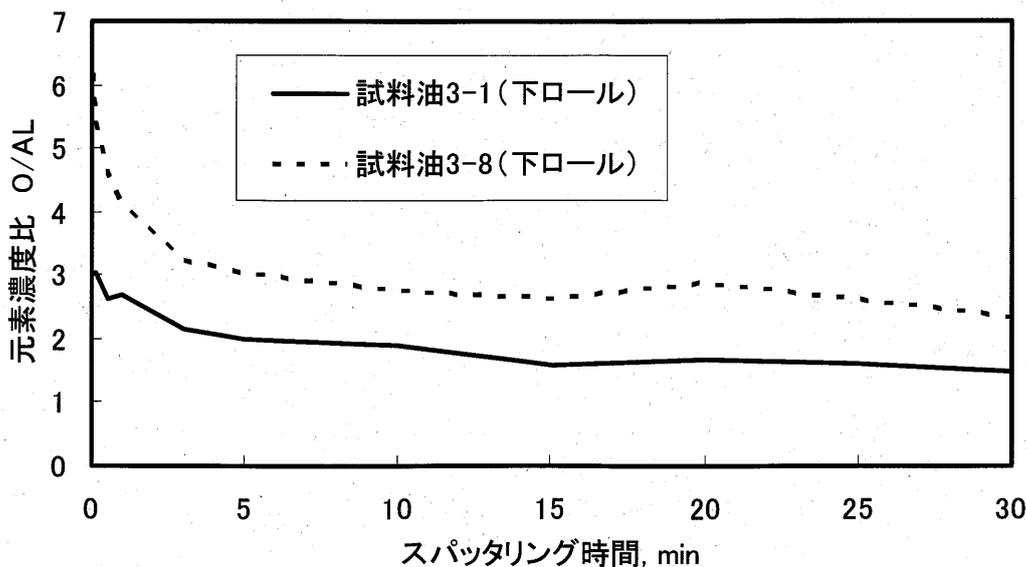


図 3 - 1 6 XPS によるロールコーティングの組成分析 (O/Al)

表 3 - 1 4 バウデン試験で求めた摩擦係数の比較

1-ドデカノール	PDO	PGE	TPG
0.07	0.12	0.14	0.17

(3) 含酸素化合物の潤滑作用機構

本試験範囲においては、吸着活性の高い化合物を添加した場合ほどロールコーティング量が少なくなり、さらに、摩耗粉発生量も少なくなる傾向がある。このことより、アルミニウム新生面の不活性化が凝着の抑制に効果的であることが窺える。一方、ここでは圧延荷重の値で潤滑性を評価したが、PDO より PGE や TPG を添加した方が圧延荷重は低くなり、吸着活性の高いものが必ずしも潤滑性に優れるとは限らないという予想外の結果となった。この理由を以下のように考察した。

表 3 - 9 に示すようにアルミニウム新生面に対するアルコールの吸着活性は PDO, PGE, および TPG が共存することにより低下し、これらの化合物の分圧が高くなるほどその影響は顕著になった。また、この影響は PGE や TPG に比べ、単独での吸着活性の高い PDO においてより顕著であった。一方、表 3 - 1 4 は 1-ドデカノール, PDO, PGE および TPG の摩擦係数をバウデン試験により求めた結果であり、PDO, PGE および TPG のいずれも 1-ドデカノールの摩擦係数に比べ高い値を示した。

つまり、PGEやTPGに比較すると吸着活性の高いPDOは、摩擦低減に効果のある1-ドデカノールの吸着をより強く阻害する傾向をもつため、凝着の防止よりも潤滑性を低下させる効果が強く現われ、結果として試料油3-6では圧延荷重が高くなったものと推測する。

以上の結果より、PDO、PGEおよびTPG等のアルミニウム新生面に対し吸着活性の高い化合物の効果は、アルミニウム新生面で生じている凝着防止であり、これを摩擦係数の低いアルコールを始めとする従来から使用されてきた油性剤と併用することにより、高い潤滑性を得ることが可能となるものと考えられる。

(4) ジプロピレングリコールジメチルエーテル、トリプロピレングリコールの最適添加量の検討

潤滑性向上と摩耗粉発生量低減の両効果のバランスを考慮して、非芳香族基油の使用技術確立にはPGEおよびTPGのアルコールとの併用使用が適当と判断する。ただし、図3-6、3-7に示すようにこれらの化合物濃度には最適値があり、PGEで0.1~1.0mass%、TPGで0.1mass%~0.5mass%の範囲で圧延荷重の低減や圧延限界の向上が認められた。また、これらの添加範囲を超えた場合、逆に潤滑性が低下してしまう。この原因についてはa)油中水分量の影響、b)高圧力下での粘度特性、c)油性剤の吸着性の変化、等が考えられる。しかし、図3-6、3-7より圧延荷重、および圧延限界は油中水分量よりもPGE、およびTPG濃度に影響され、表3-11よりPGE、およびTPGや水の添加による高圧粘度への影響はないことがわかる。一方、表3-9に示すようにPDOほどではないが、PGEおよびTPGもアルコールの吸着活性を阻害する傾向がある。このため、PGE、およびTPGの添加量が増加すると、PDO添加時と同様に本来の油性剤であるアルコールのアルミニウム新生面に対する吸着が阻害され、潤滑性が低下したものと考える。

以上の結果より、PGEおよびTPGをアルコールと併用する際の最適添加量は、使用中の消費による減少、管理のし易さなどを考慮してPGEで0.5mass%、TPGで0.3mass%と考える。

3.5 結論

環境対応型基油である非芳香族基油の使用技術確立を目的として、従来使用されてきた油性剤の添加量による効果、二価アルコール、エーテル、グリコールなど従来のアルミニウム用圧延油には使用されていない含酸素化合物の添加効果などを基礎的に調べた。さらに、その作用機構について考察をおこない、以下の点を明らかにした。

- (1) アルコール等の油性剤添加量の増量は非芳香族基油の潤滑性を向上させる効果を有するが摩耗粉発生量を増加させ、摩耗粉の汚れによる材料の品質低下、圧延油のろ過コストの増大が懸念される。また、摩擦係数の低下によるワークロールと圧延材間のスリップ発生の危険も危惧される。
- (2) アルミニウム新生面に対する吸着活性は、従来から油性剤として使用されてきたアルコール、脂肪酸エステルに比べ PDO, PGE, および TPG が高い値を示すことが分かった。
- (3) PGE, および TPG を 1-ドデカノールと併用することにより潤滑性を向上させ、摩耗粉発生量を低減でき、これらの添加剤を使用することにより非芳香族基油を使いこなすことが可能となる。一方、最も吸着活性の高い PDO では PGE, および TPG ほどの効果は認められない。これは PDO の吸着活性が高すぎるため、1-ドデカノールの吸着を妨げることによるものと推測する。
- (4) PGE, および TPG の最適添加量は各々 0.5mass%, 0.3mass% である。これらの化合物は多く添加しすぎた場合潤滑性を阻害する恐れがある。この理由は上記 PDO の場合と同様に油性剤であるアルコールの吸着を阻害するためと考える。
- (5) PGE, および TPG の添加による潤滑性向上、摩耗粉発生量低減の効果はアルミニウム新生面で発生する凝着の防止によるものと推測する。

第4章 油膜厚さによる影響

4.1 はじめに

圧延時にワークロールと圧延材が接触する接触弧中に多くの圧延油が取り込まれ、油膜が厚くなるほど圧延の潤滑性は良好となる傾向を示す。これは、第一章で示した平均摩擦係数 μ_m の式(1-1)において接触率 X_B が大きくなるためである。

しかし、油膜が厚くなると圧延材表面のオイルピットが増加して表面光沢が低下し、さらには過潤滑となりワークロールと材料間のスリップが発生するといった問題を生じる危険もある。そこで、本章では油膜厚さが圧延後の材料表面光沢、および潤滑性に及ぼす影響について調べ、油膜を厚くすることによる省エネルギーのための潤滑性向上の可能性について検討した。そのため、まず圧延によって生じる表面欠陥を定量的に把握するための手法を検討し、それらの欠陥が光沢値に与える影響について調べた。さらに、油膜厚さを変えた場合の光沢値の変化と表面欠陥の関係についての把握を試みた。

4.2 実験方法

(1) 圧延試験

圧延試験は国内のアルミニウム箔圧延メーカー所有の実生産機(以下、実機と記す)、および四段型試験機を用いて行った。試験条件を表4-1に、試料油基油の組成、および粘度を表4-2に、試料油の添加剤組成を表4-3に示す。

実機圧延は厚さ13.5, および15 μm の材料を2枚合わせとした重合圧延を行い、油膜厚さを変化させるために圧延速度を変化させた。

試験圧延は厚さ0.1mmの材料(JIS 1N30)を用い、実機圧延と同様に油膜厚さを変化させるため試料油動粘度と圧延速度を変え実験を行った。

表 4 - 1 圧延条件

実機	圧延速度, m/min	100, 300, 500
	圧下率, %	20~55
	材料	JIS 1 N30
	材料初期厚さ, μm	13.5 (2枚合わせ)
	ワークロール直径, mm	186
	ワークロール粗度 (Ra), μm	0.02
試験機	圧延速度, m/min	50, 100, 150, 200
	圧下率, %	45
	材料	JIS 1 N30
	材料初期厚さ, μm	0.1
	ワークロール直径, mm	204
	ワークロール粗度 (Ra), μm	0.18

表 4 - 2 基油組成の比較

基油	パラフィン, mass%	ナフテン, mass%	芳香族, mass%	動粘度 (40℃), mm ² /s
C3	64	27	9	1.21
C4	55	26	19	1.76
C5	62	28	10	2.19
C6	62	28	10	11.58
C7	61	28	11	22.11
C8	60	29	11	33.30

表 4 - 3 試料油の組成

試料油	4 - 1	4 - 2	4 - 3	4 - 4	4 - 5	3.0
基油	C3	C4	C5	C6	C7	C8
配合量, %	98.5	98.5	98.0	98.0	98.0	98.0
1-ドデカノール添加量, %	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
ラウリン酸添加量, %	-	-	0.5	0.5	0.5	0.5

(2) 表面分析

圧延後のアルミニウム表面の解析は走査電子顕微鏡，および原子間力顕微鏡を用い，圧延方向に沿った加工傷，オイルピットなどの定量的評価を実施した。

オイルピットの平均深さは JIS 法 (JIS B0601) で定められている 10 点平均粗さに従い測定した。この 10 点平均粗さは $100\mu\text{m}$ 角領域の原子間力顕微鏡像を $25\mu\text{m}$ 角の領域に 16 等分し，各々の領域ごとに測定を行い，それらの平均値を算出しオイルピットの平均深さとした。

圧延後のアルミニウム表面の光沢度は，下側のワークロールと接している光沢面を圧延方向に対し直角に，スガ試験機製カラーコンピュータ SM-2 により入射角 60° で測定した。

4. 3 結果

(1) 表面欠陥因子の定量的解析法の検討

実圧延により得られたアルミニウム箔光沢面を走査電子顕微鏡で調べた二次電子像を図 4-1 に示す。圧延されたアルミニウム箔表面には，①オイルピットと呼ばれる大小のくぼみ (* で示す)，②平滑な角形粒子 (* で示す)，③角形粒子に付随するくぼみ (↓ で示す)，等が認められた。また，図 4-1 と同一視野の反射電子像を図 4-2 に示す。反射電子像は原子番号，および凹凸により濃淡を生じるため，二次電子像に比べ角形粒子は明るく，くぼみと思われる部位は暗く，それぞれがより明確に観察されている。

反射電子像を二値化処理した結果を図 4-3 に示す。このときの二値化処理のしきい値は，抽出粒子の大きさが $0.5\mu\text{m}$ 程度まで抽出できる値を設定し，その後， $1\mu\text{m}$ 以下の抽出粒子はノイズとみなし除去した。反射電子像 (図 4-3 (a)) において明るい成分として分布している角形粒子は二値化処理によって忠実に抽出されている (図 4-3 (b))。一方，反射電子像上で暗い成分として表されているオイルピット，および角形粒子に付随するくぼみは二値化処理によって同時に抽出されてしまう。そこで，形状の違い，すなわちオイルピットは圧延方向に対して直行方向に長い形状であり，角形粒子に付随するくぼみは角形粒子の近傍に存在し，やや縦長の形状であることに着目し両者を分類した。こうした分類基準に従いオイルピットのみを抽出したのが図 4-3 (c) である。本手法により圧延後のアルミニウム箔表面に存在するオイルピット，角形粒子，角形粒子に付随するくぼみの各々を定量的に解析することが可能と考える。

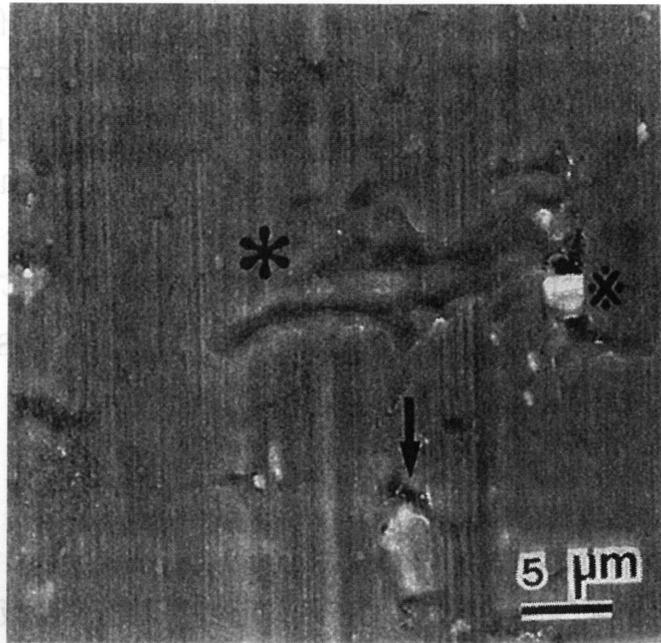


図 4-1 アルミニウム箔表面の二次電子像

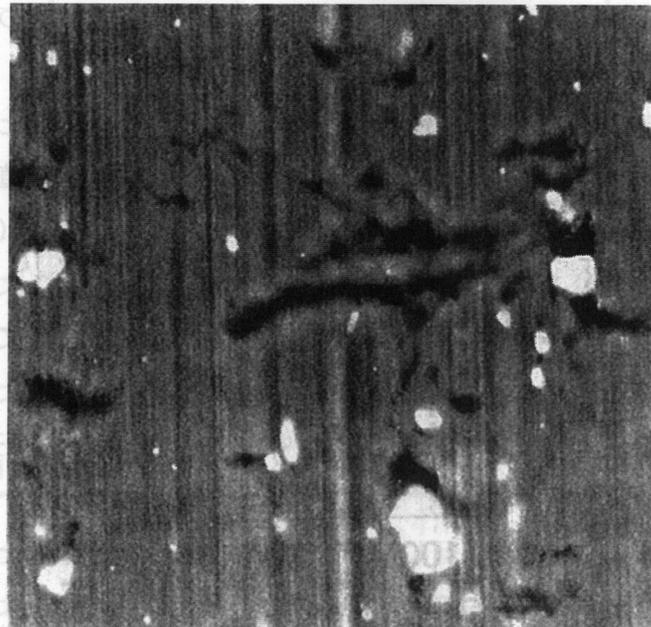


図 4-2 アルミニウム箔表面の反射電子像

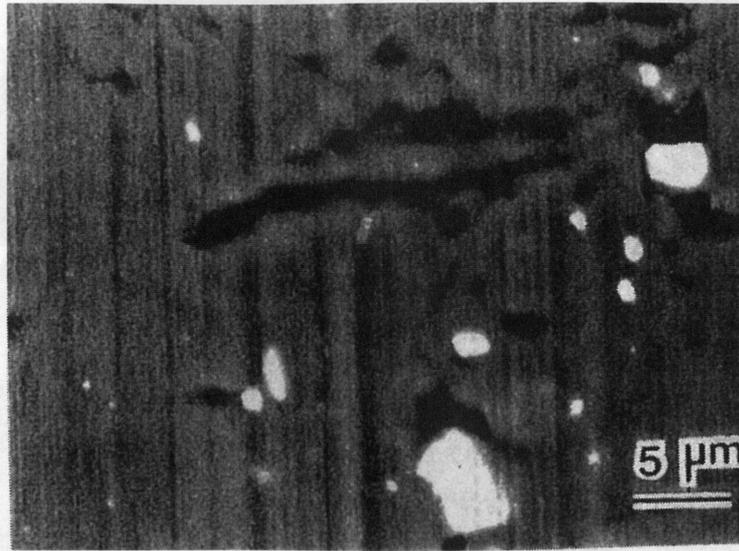


図 4 - 3 (a) アルミニウム箔表面の反射電子像 (元画像)

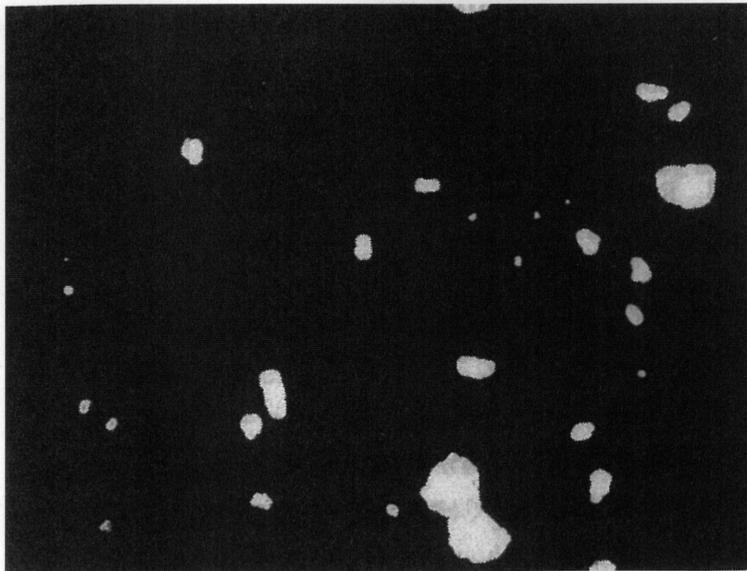


図 4 - 3 (b) 角形粒子抽出画像

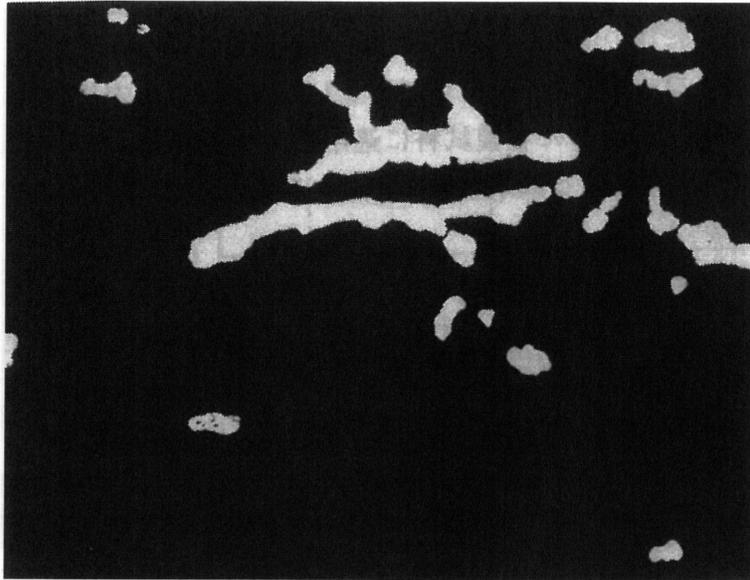


図 4 - 3 (c) オイルピット抽出画像

(2) 各種表面欠陥に及ぼす油膜厚さによる影響

40℃における動粘度が 1.21, および 1.76mm²/s の基油を用い作成した試料油 4-1, 4-2 を用いて実機により圧延したアルミニウム箔の光沢度を図 4-4 に示す. 光沢度は圧延速度が高くなるほど低下し, 粘度の高い基油の方がその傾向が顕著である. 以下では, オイルピット, 角形粒子, 角形粒子に付随するくぼみ等を定量的に解析することによって, この光沢度低下に対する油膜厚さの影響を調査した.

アルミニウム箔表面のオイルピットの占有面積率と圧延速度の関係を図 4-5 に示した. オイルピットの占有面積率は圧延速度の上昇に伴い増加し, 低粘度の基油を使用した場合

は高粘度の基油を使用した場合と比べて明らかに占有面積率が低いことが分かる.

また, 図 4-6 に角形粒子の, 図 4-7 に角形粒子に付随するくぼみの占有面積率と圧延速度の関係を示した. いずれの場合でも, 占有面積率は基油粘度, および圧延速度の影響はほとんど受けない.

試験圧延機を用い圧延速度のオイルピット生成や圧延荷重に対する影響を調べるため, 40℃における動粘度が 33.3mm²/s の基油で作成した試料油 4-6 を用い, 圧延速度を 50 から 200m/min まで変化させ実験を行った. また, 同様に基油粘度がオイルピット生成や圧延荷重にどのような影響を及ぼすか調べるため, 圧延速度を 50m/min とし, 基油粘度を 2.19mm²/s から 33.3mm²/s まで変化させた試料油 4-3 ~ 4-6 を用いて実験を実施した. 光沢値の変化を図 4-8, 4-9 に示す. また, 圧延後のアルミニウム箔表面の原子間力顕微鏡像を図 4-10, 4-11 に, 圧延速度, または基油粘度とオイルピット深さの関係を図 4-12,

4-13に示す。

図4-10では圧延速度50m/minよりも100m/minで圧延した場合のほうがオイルピットの増加が認められ、200m/minではワークロールの研磨目の転写による加工傷がほとんど見えないほど前面がオイルピットによる凹凸で覆われている。また、圧延速度の上昇とともにオイルピットの深さは直線的に増加している。

一方、図4-11に示すように圧延油粘度を変化させた場合、基油粘度が $2.19\text{mm}^2/\text{s}$ ではオイルピットは僅かに確認できる程度であるが、 $11.58\text{mm}^2/\text{s}$ では顕著に増加しており、 $33.3\text{mm}^2/\text{s}$ ではほとんど全面にオイルピットが生成している。オイルピットの深さは、圧延速度を増加させた場合と同様に、粘度の上昇に伴い直線的に増加している。

40℃における動粘度が1.21、および $1.76\text{mm}^2/\text{s}$ の油剤を用いて実機により圧延速度500m/minで圧延した際のオイルピットを原子間力顕微鏡による観察し、それを反転させた像を図4-14に示す。高粘度油は低粘度油に比べてオイルピットが深くなっていることが実機においても確認された。また、このようなわずかな粘度の差もオイルピットの深さに影響を及ぼすことがわかった。

圧延速度、または基油粘度と圧延荷重の関係を図4-15、4-16に示す。圧延速度が高いほど、もしくは基油粘度が高いほど、圧延荷重は低くなり圧延における潤滑性が向上していることが分かる。

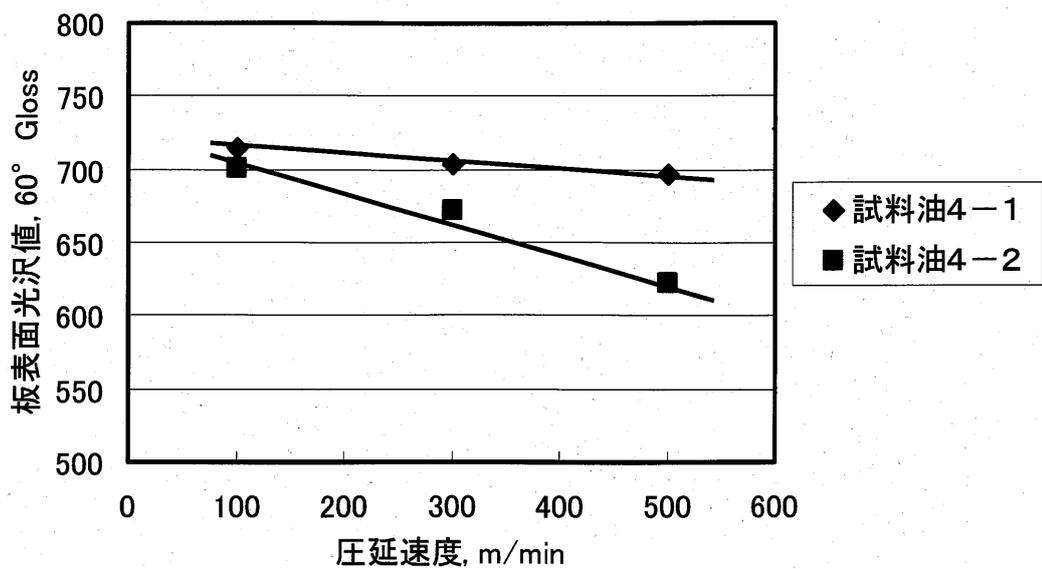


図 4 - 4 実圧延機における圧延速度と表面光沢値の関係

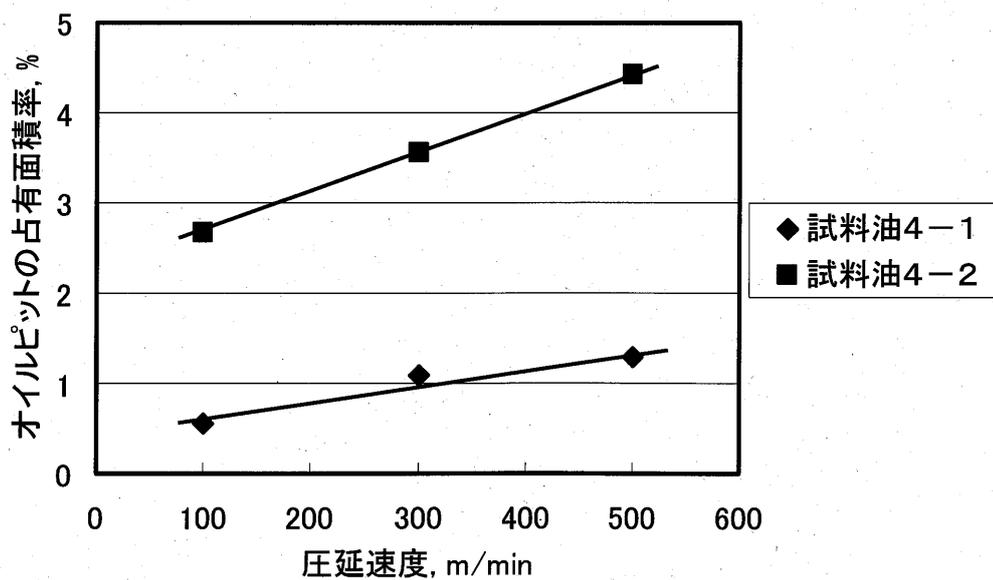


図 4 - 5 実圧延機におけるオイルピット占有面積率と圧延速度の関係

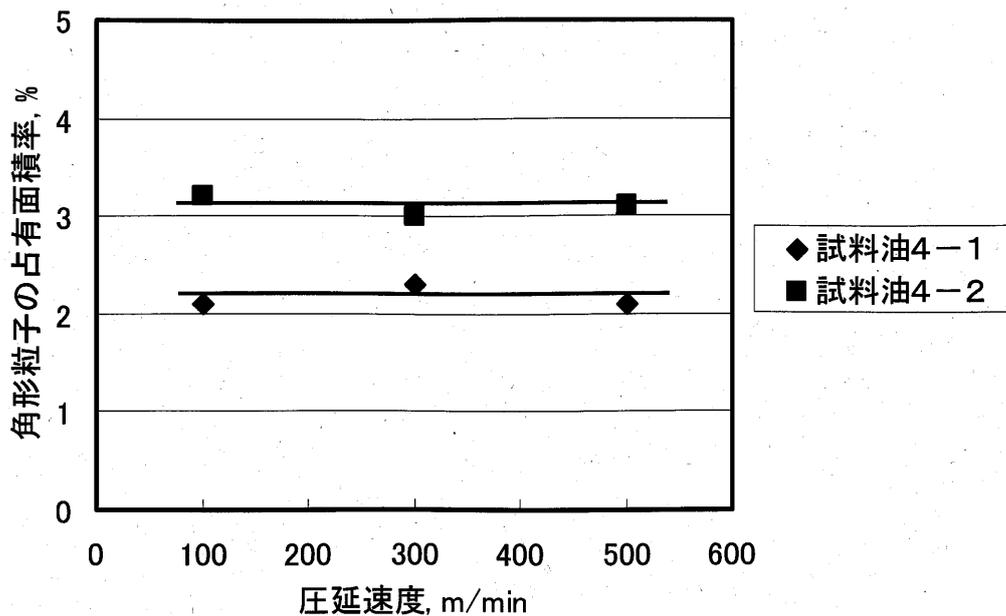


図 4 - 6 実圧延機における角形粒子占有面積率と圧延速度の関係

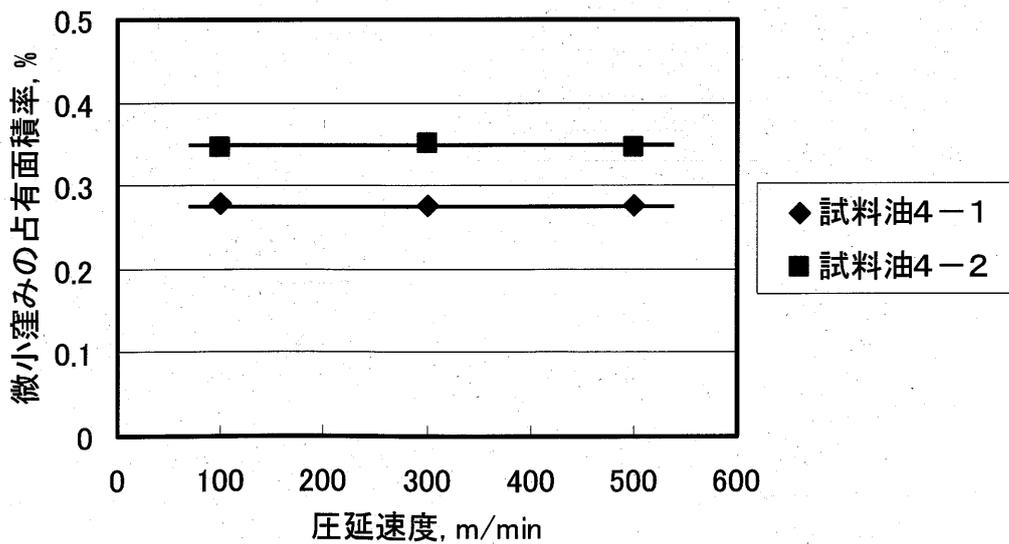


図 4 - 7 実圧延機における微小窪み占有面積率と圧延速度の関係

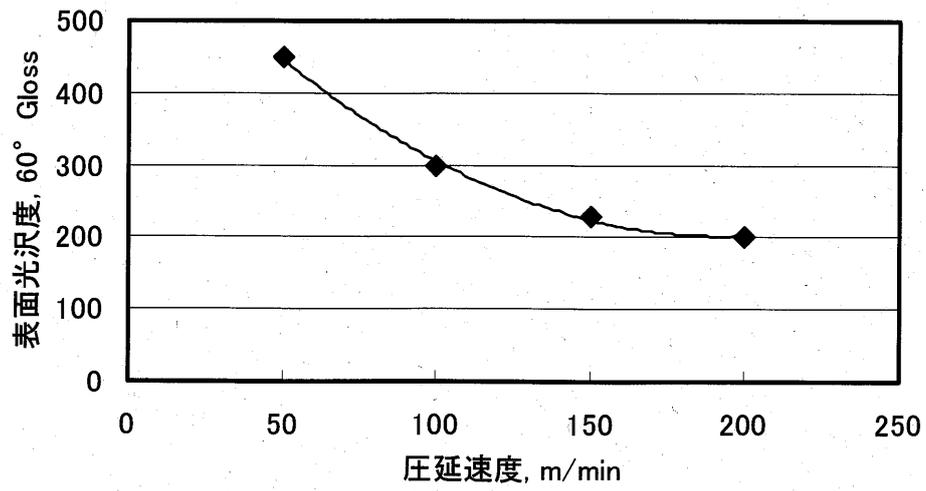


図 4 - 8 圧延速度と表面光沢度の関係

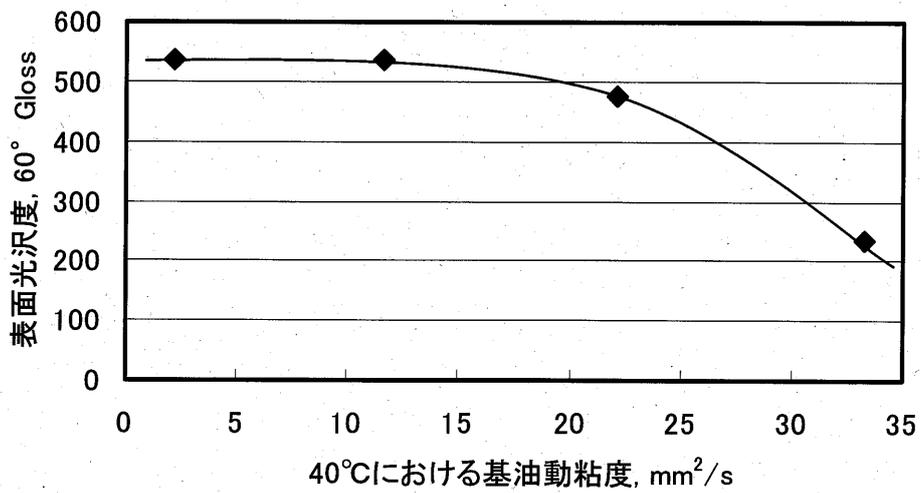


図 4 - 9 基油粘度と表面光沢度の関係

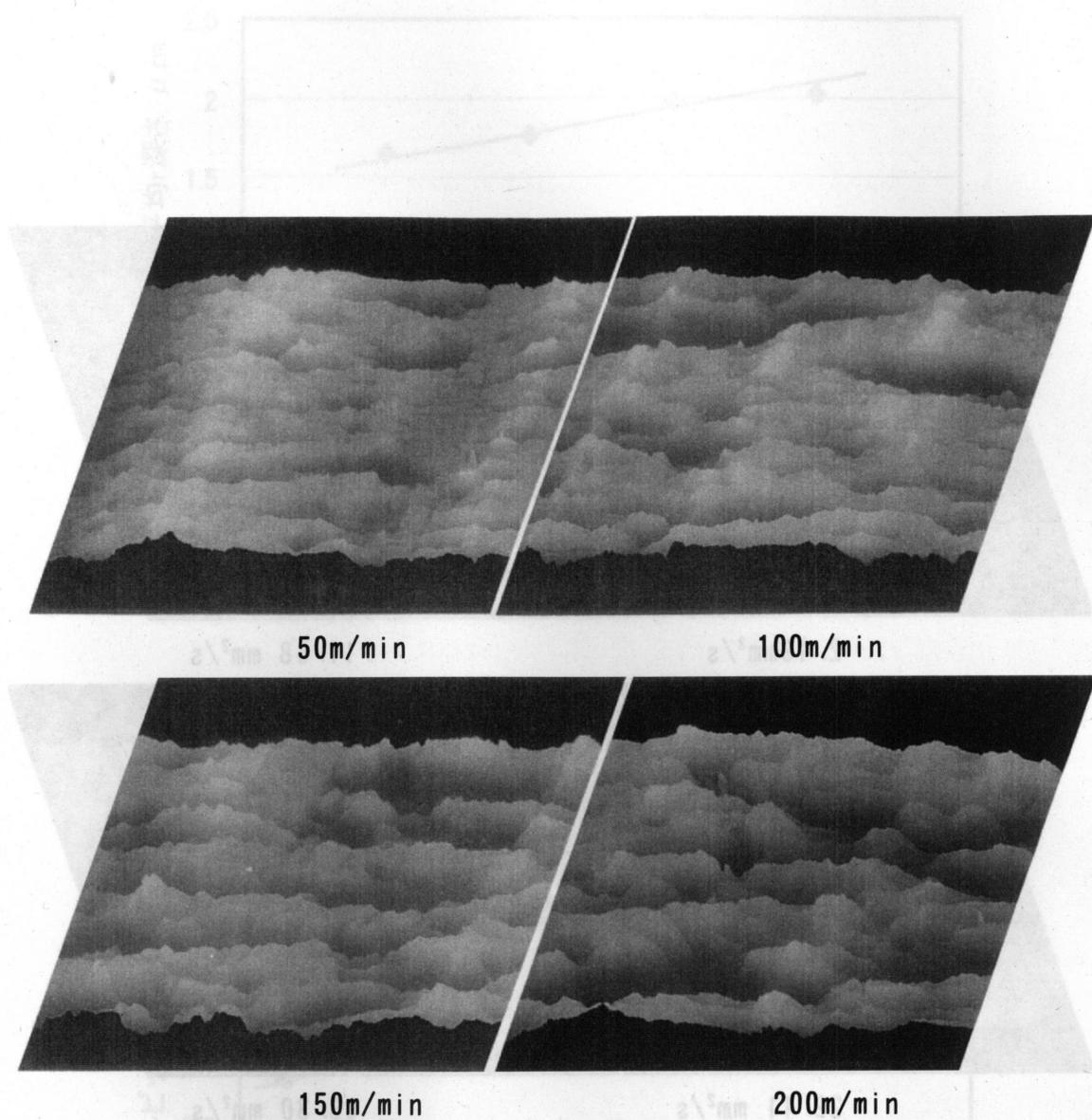


図 4 - 1 0 アルミニウム箔の AFM 像 (圧延速度の影響)

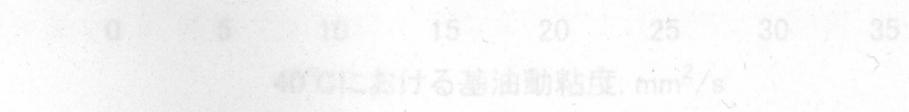


図 4 - 1 3 基油粘度とオイルピット平均深さの関係

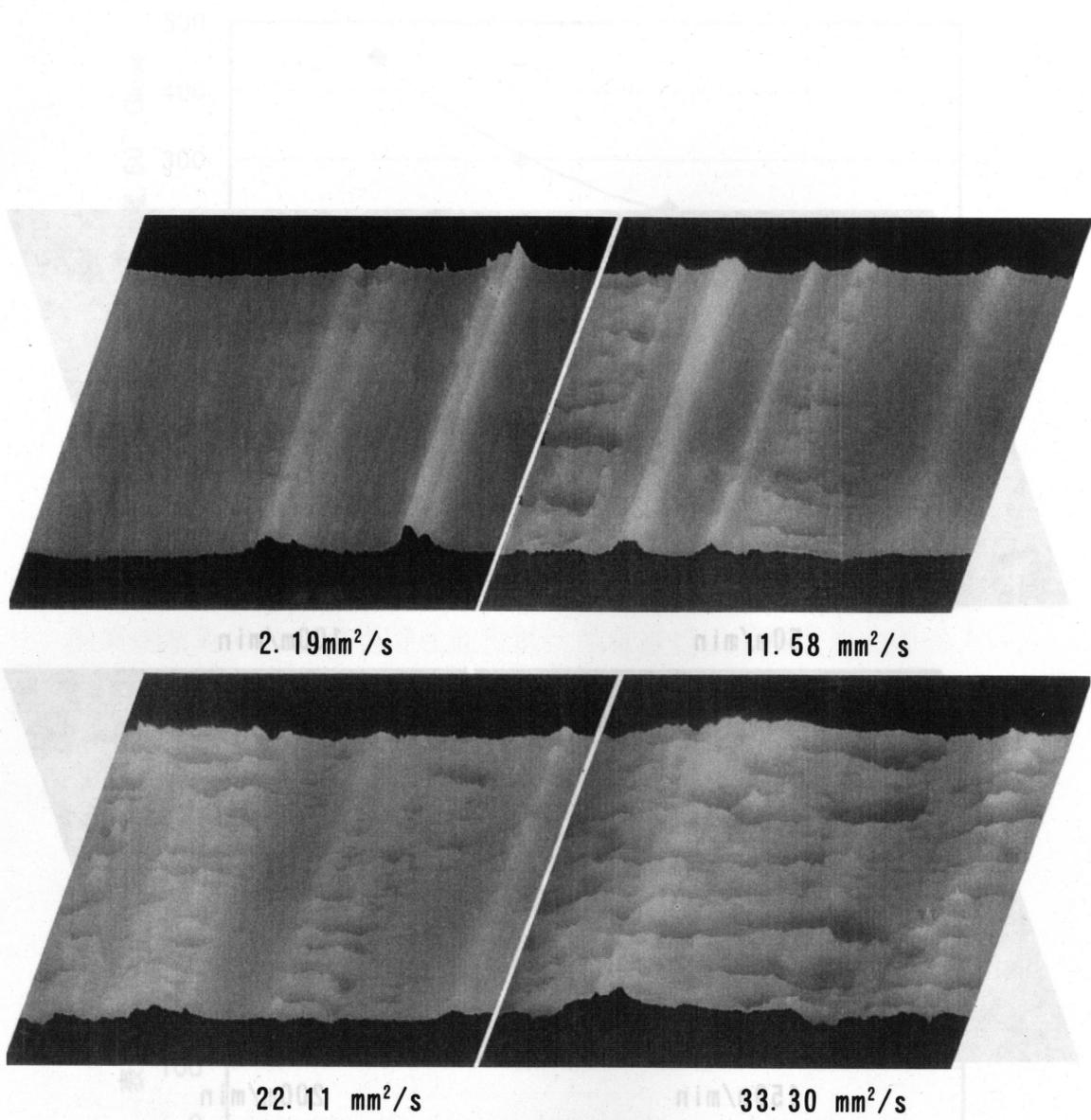


図 4 - 11 アルミニウム箔の AFM 像 (圧延油粘度の影響)

40°Cにおける基油動粘度, mm²/s

図 4 - 9 基油粘度と表面光沢度の関係

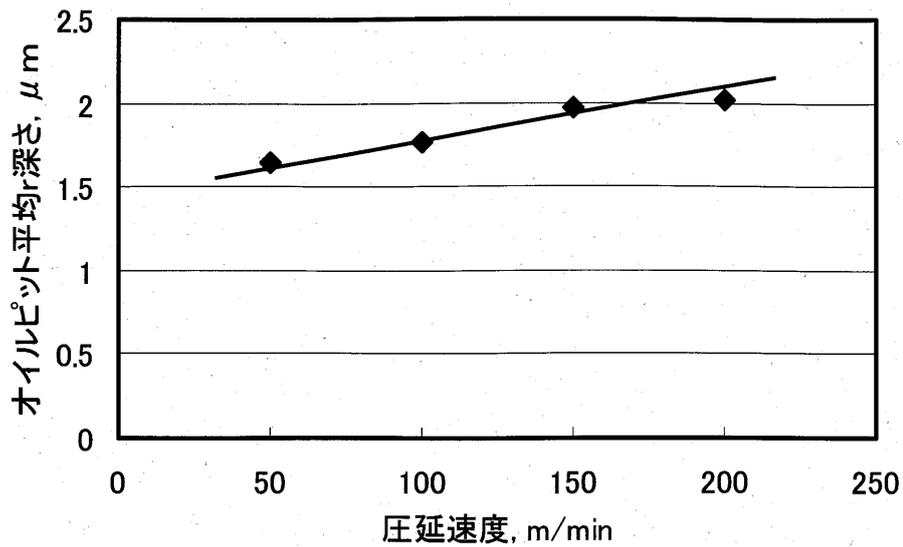


図 4 - 1 2 圧延速度とオイルピット平均深さの関係

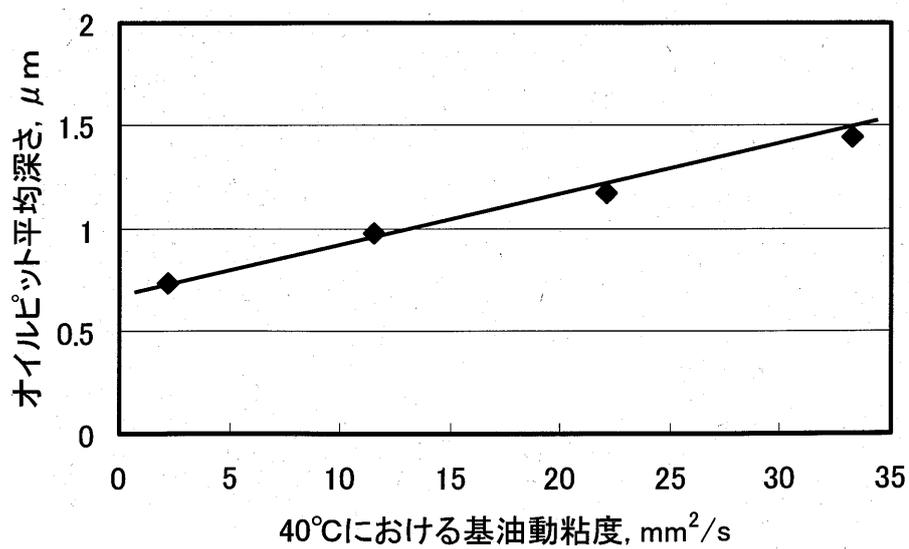


図 4 - 1 3 基油粘度とオイルピット平均深さの関係

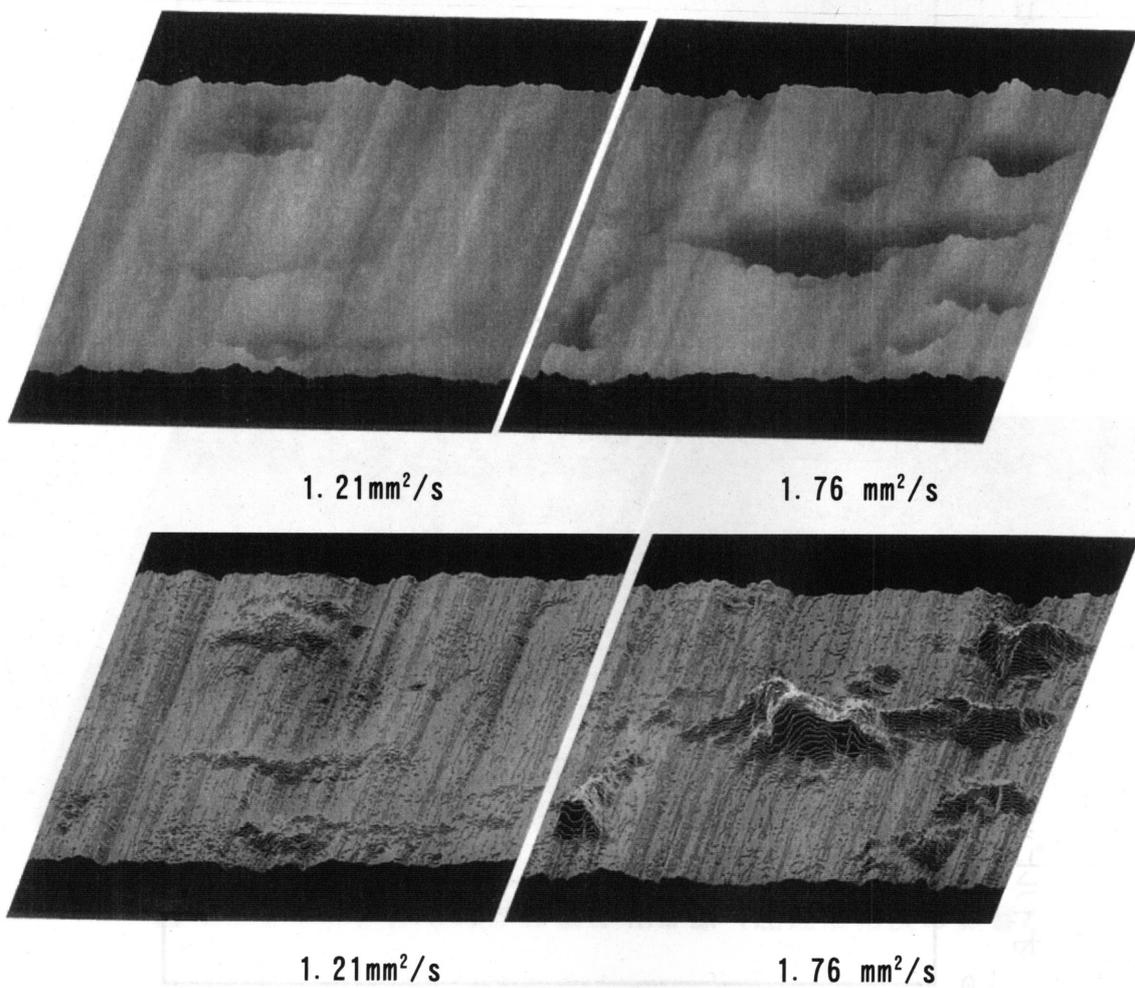


図 4 - 1 4 実機にて圧延したアルミニウム箔の AFM 画像（上：通常画像，下：反転画像）

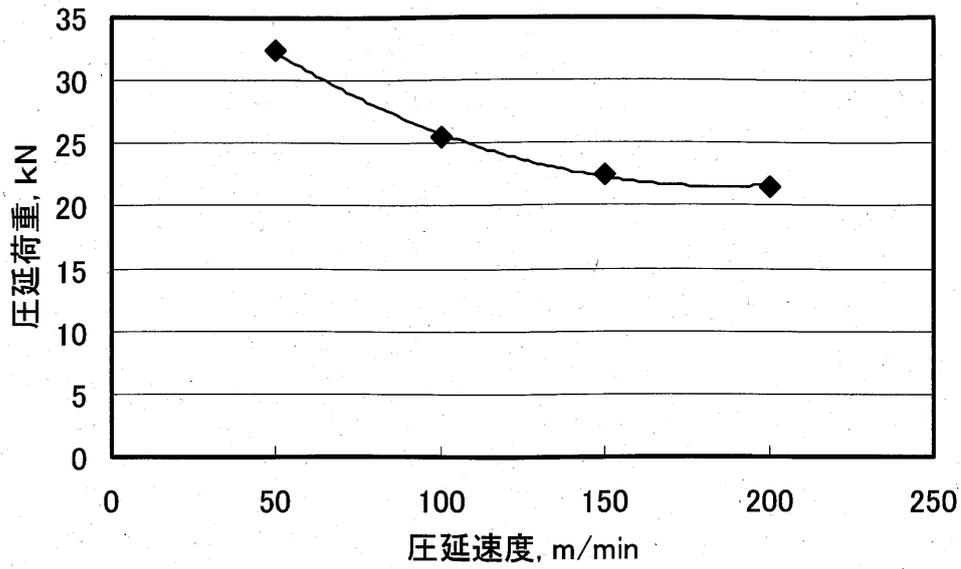


図 4 - 1 5 圧延速度と圧延荷重の関係

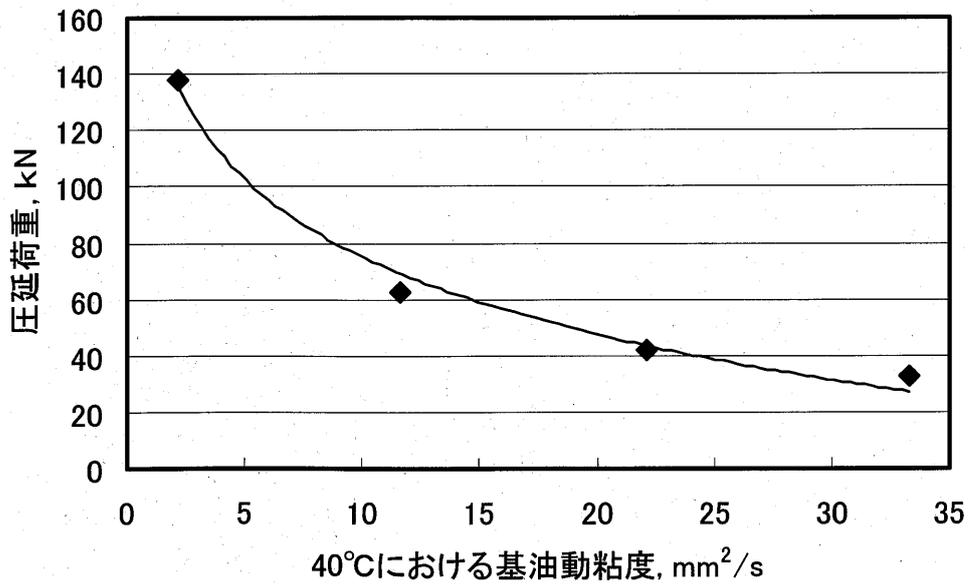


図 4 - 1 6 基油粘度と圧延荷重の関係

4. 4 考察

圧延速度の上昇，基油粘度の増加といった油膜厚さを増加させる因子により，オイルピットの占有面積率が大きく影響を受けることが分かった．一方，表面損傷の中で角形粒子，角形粒子に付随するくぼみの占有面積は圧延速度の影響を受けないことから，これらの欠陥は油膜厚さと関係するものではなく元々の材料に起因する欠陥と考える．また，圧延速度を上げることによりこれらの占有面積が変わらないにも関わらず，材料の光沢値が低下することから，角形粒子，角形粒子に付随するくぼみが光沢値に与える影響は小さく，オイルピットのみが光沢値に影響を与えているものと推測する．

なお，原子間力顕微鏡の観察により，粘度や圧延速度の上昇といった油膜厚さの増加はオイルピットの占有面積率の増加のみならず，オイルピットの深さにも影響を及ぼしており，粘度や圧延速度の増加に伴いオイルピットの深さも直線的に増加している．

以上より，油膜厚さが増加した際の光沢値の低下は，オイルピットの占有面積率，および深さが増加したためであり，そのため光の乱反射が生じたことが原因と考える．

試験圧延機で圧延速度，および試料油粘度を変化させた際の油膜厚さに相当するパラメータである RLI (Rolling Lubrication Index)²³⁾と圧延荷重の関係を図 4-17 に示す．また，RLI と光沢値の関係を図 4-18 に示す．圧延荷重は RLI 値が高い，すなわち油膜が厚い条件ほど低くなるが，RLI が 60,000 cSt·m/min 程度までこの傾向が顕著である．一方，RLI が 60,000 cSt·m/min を越えたあたりから圧延荷重は油膜厚さの影響をあまり受けなくなる．また，光沢値は RLI 値が 20,000 cSt·m/min まではあまり変化がなく，60,000 cSt·m/min 付近から急激に低下している．これらのことより，本圧延条件では RLI 値が 60,000 cSt·m/min 程度から混合潤滑から流体潤滑が支配的な状態に変化しているものと推測できる．

つまり，RLI 値が 20,000 cSt·m/min 以下であるならば荷重低減の効果はあるが光沢値にはあまり影響がないため，油膜を厚くすることによる光沢値の低下を最小限に抑え，かつ圧延荷重の低減効果を得ることが可能と予想できる．一方，油膜厚さが RLI 値で 20,000 cSt·m/min に以上に相当するような潤滑条件では光沢値の低下が著しい．この光沢低下の主原因はオイルピットの生成であり，過剰なオイルピットは光沢低下のみならずピンホールの発生という重大な問題につながる懸念がある．したがって，省電力化のための潤滑性向上には油膜を最大でも RLI 値 20,000 cSt·m/min 以下に制御することが必要と判断する．

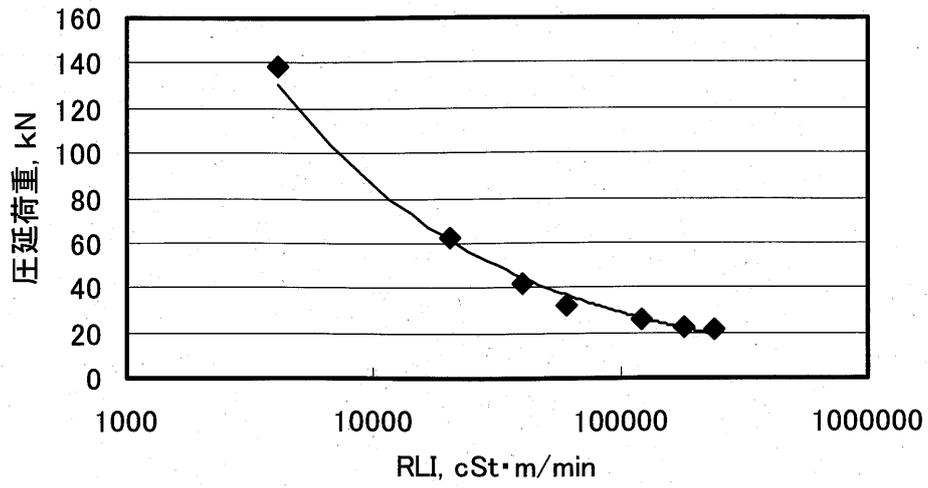


図 4 - 1 7 RLI 値と圧延荷重の関係

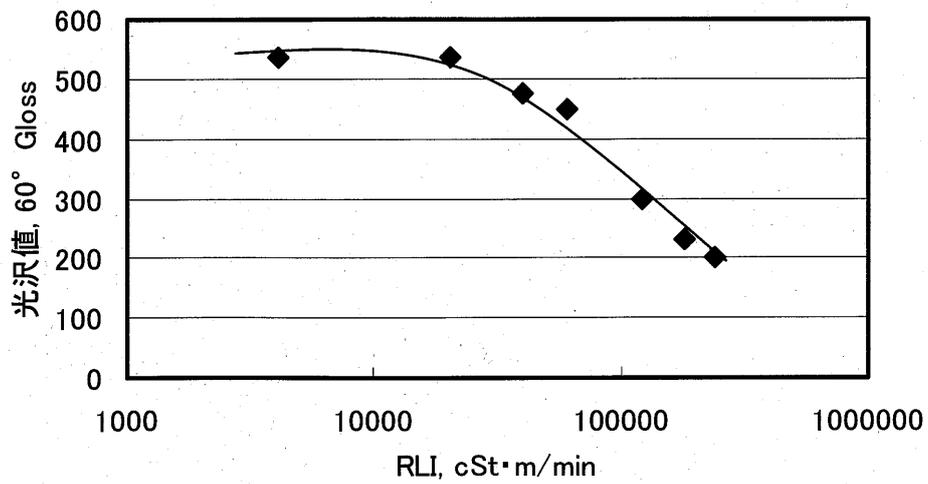


図 4 - 1 8 RLI 値と表面光沢値の関係

4. 5 結論

圧延したアルミニウム表面の損傷を定量的に把握する手法を検討し、さらに、圧延速度、圧延油の動粘度といったパラメータを変化させた圧延実験を行い、油膜厚さが圧延材の表面損傷、光沢値、および圧延荷重に及ぼす影響を調べた。その結果、以下の結論を得た。

- (1) 油膜が厚くなることにより材料の表面光沢値が低下する。この光沢値の低下の主原因はオイルピットの占有面積、および深さの増加と考える。また、角形粒子、角形粒子に付随するくぼみは油膜厚さの影響は受けず、光沢に対する影響も少ないものと推測する。
- (2) 油膜を厚くすることにより荷重の低減が可能であるが、同時に光沢値も低下する。光沢値の低下は流体潤滑が支配的になると推測する RLI60,000 cSt·m/min 以上で顕著であるが、一方、RLI20,000 cSt·m/min 以下ではあまり大きい影響を及ぼさない。
- (3) 上記理由により、RLI20,000 cSt·m/min 以下の潤滑条件で圧延を行えば、著しく光沢値が低下することなしに、圧延荷重の低減効果が得られ、荷重に関わるエネルギーを削減することが可能と考える。

第5章 摩耗粉発生量に対する検討

冷間圧延における摩耗粉の発生量は、Archardの式¹⁰¹⁾に従うならば、ワークロールと圧延材料の接触弧内において両者が滑りを生じている距離、すなわち「滑り距離」と圧延荷重の積に比例すると考えられる。そこで、この圧延における接触弧内の滑り距離を求める式がHectorら¹⁰²⁾によって提案されている。さらに、Reichら¹⁰³⁾が、Hectorらの式を用いてアルミニウム冷間圧延における摩耗粉発生挙動の考察を行い、低下率時では、滑り距離と荷重の積が大きくなるほど摩耗粉発生量が増加し、この傾向がArchardの式に対応するとしている。ただし、高圧下率時では滑り距離と荷重の積が増大しても、摩耗粉発生量は増加せずにArchardの式から外れる傾向となり、これを潤滑条件が厳しくなることによる、アプレシブ摩耗と凝着摩耗の支配の割合の変化によって説明している。

圧延は限られた量の圧延油を循環使用しながら大量の金属材料を加工するため、油中に多量の摩耗粉が混入する。また、発生した摩耗粉が圧延された材料表面に付着すると、汚れ等の表面の品質に関わる問題が生じる⁷⁰⁾。また、圧延油はろ過を行いながら循環使用されており、このろ過には白土や珪藻土といったろ過助剤が大量に使用されているが、これらは再使用できないため全て産業廃棄物となる。さらに、圧延中の摩耗粉発生量が多いとろ過助剤の使用量が増え、その結果さらに産業廃棄物を増やすこととなり、環境負荷低減のためには圧延中に発生する摩耗粉量を低減することが必要である。

第3章ではアルミニウムを材料に用い潤滑性を向上させるために油性剤量を増やすと摩耗粉発生量が増加し、また、一部の含酸素化合物を使用することにより潤滑性を向上させ、かつ摩耗粉発生量も減少させることを示した。そこで本章ではこれらの摩耗粉発生機構と潤滑性の関係を調べ、摩耗粉発生量の低減技術の確立を目的とし、摩耗粉発生量の多いアルミニウムを材料に用い検討を行った。まず、5.1項でワークロールと圧延材間の滑り摩擦距離および接触の度合いが摩耗粉発生量に及ぼす影響を定量的に検討する。さらに、滑り摩擦距離を求める新たな式を提案し、ワークロールと圧延材との接触度合い、および滑り摩擦距離の変化が摩耗粉発生量に及ぼす影響について考察を行う。続いて5.2項では前項で得られた知見をもとにして、圧延油の潤滑性能に重要な影響を及ぼす油性剤組成および添加量の摩耗粉発生挙動に対する影響を調べる。

5. 1 アルミニウム冷間圧延における摩耗粉の発生機構

5. 1. 1 はじめに

摩耗粉発生量の低減はアルミニウム用冷間圧延油に求められる重要な性能の一つである。圧延においては圧延油の潤滑性は通常高いほうが好ましい。しかし、きわめて潤滑性の高い油を使用すると、圧延条件が緩やかな状況でワークロール周速 U_0 が出側材料速度 U_2 を上回り、式 (5-1) で定義される先進率 fs が正ではなく負の値となる場合が生ずる。

$$fs = (U_2 - U_0) / U_0 \quad (5-1)$$

このような状況は、ワークロールと圧延材の間における過剰な滑りをしばしば発生させ、圧延材料やワークロールの損傷につながるため好ましくなく、また、接触弧内の滑りに関係する摩耗粉の発生機構にも大きく影響すると予想される。

圧延ではワークロールの周速が一定の条件ならば、圧延材が接触弧内で塑性変形するため、通常はワークロール周速に比べて入り側材料が低速、出側材料が高速となる。したがって、接触弧内にはワークロール周速と圧延材の速度が等しくなる中立点が存在する。冷間圧延における摩耗粉の発生原因の一つとしては、接触弧内における中立点前後のワークロールと圧延材料の滑りが挙げられる。この滑りによりワークロール表面と圧延材との間に摩擦が生じ摩耗粉が発生するものと考えられ、これによる摩耗量は次の Archard の式 (5-2) に従うものと考えられる。

$$V / Sd = K \cdot W / H \quad (5-2)$$

ここで、 V は摩耗量、 Sd は滑り距離、 H は材料の硬さ、 W は荷重であり、 K は摩擦条件によって決まる定数で摩耗係数と呼ばれている。つまりこの式は、摩耗量が滑り距離と荷重に比例し、材料の硬さに反比例することを示している。なお、一般的には荷重 W が大きく材料の硬さ H の低い接触条件では、そこでの金属同士の直接的な接触の度合いは高くなるので、 W/H は金属接触の程度を示すパラメータと考えられる。

冷間圧延における接触弧内におけるワークロールと圧延材間の滑り距離 (Sd) を求める方法としては、Hector¹⁰²⁾らが式 (5-3) を提案している。

$$Sd = \frac{\sqrt{D \cdot h_1}}{3(1+fs)} \left\{ \frac{r^{3/2}}{(1-r)} + 4fs\sqrt{fs(1-r)} - 3fs\sqrt{r} \right\} \quad (5-3)$$

ここで、 D はワークロール径、 h_1 は入り側での圧延材の厚さ、 r は圧下率である。ところが Hector らが提案した式では、先進率が負の場合を扱うことができない。

そこで本章では、環境負荷低減のための摩耗粉発生量低減の検討を行う前段階として、アルミニウムの冷間圧延における摩耗粉発生機構を調べることを目的と

した。そのため、摩耗粉発生量を実験的に求め、その発生機構を潤滑状態と関係づけて詳細に検討した。特に、先進率が負の条件にも対応でき、圧延におけるワークロールと圧延材間の滑り距離を求めることが可能な式を新たに提案し、この式による摩耗粉発生機構の説明を試みた。

5. 1. 2 実験方法

(1) 圧延試験および圧延油

圧延試験は四段型試験圧延機を用いて行った。表5-1に圧延試験条件を示す。なお、ここでは標準の試験条件を下線で示してある。

圧延油には、表5-2に示す組成のパラフィン系鉱油（40℃における動粘度：2.34mm²/s）に油性剤として1-ドデカノールを7mass%添加したものをを用いた。なお、圧延油の供給は圧延材の入り側のみからスプレーにより行った。

(2) 摩耗粉量の測定

第3章では油中摩耗粉の濃度に関して測定を行ったが、本章ではより正確に摩耗粉発生量を把握するため、油中混入分以外にも着目し発生量の測定を行った。

圧延中に発生する摩耗粉の行き先としては（a）油中に混入する、（b）圧延後の板表面に付着する、もしくは（c）ワークロールに付着してロールコーティングを形成する、のいずれかである。そこで、それぞれの摩耗粉量を以下の方法により測定した。なお、試験に用いた材料であるJIS A-1050材は99.5%以上がアルミニウムであるため、発生する摩耗粉の99%以上がアルミニウムであるものと推測し、摩耗粉量の測定は補足した摩耗粉を酸溶解後、原子吸光法でアルミニウムを定量することにより行い、これを摩耗粉量とした。

(a)油中混入摩耗粉量：圧延油の補給側と回収側で同時に圧延油の採取を行い、それらに含有されているアルミニウム量の差を求め、材料1m²を圧延する際に発生する摩耗粉量に換算した。

(b)板表面付着摩耗粉量：n-ヘキサンを含浸させた脱脂綿を圧延後の材料表面の上下に押し付け、所定の面積を拭き取った後、その脱脂綿に捕捉されたアルミニウムを定量し、圧延材1m²に付着する摩耗粉量に換算した。なお、脱脂綿の押し付け治具は、常に一定の力が材料表面にかかるよう、2ヶ所の締め付けねじを0.4Nmのトルクで固定した。

(c)ロールコーティング量：圧延後のワークロールに生成したロールコーティングを#1500研磨紙で削り落した後、研磨紙ごと酸溶解しアルミニウムを定量した。

なお、ロールコーティング量は、全圧延工程における油中に混入する分と板表面に付着する分の摩耗粉総発生量の1%未満のため、本研究では油中混入分と板表

面付着分の合計を「摩耗粉発生量」とした。

表 5 - 1 圧延条件

ワークロール	材質	SKD-11
	直径, mm	51
	表面粗度, μm (Ra)	0.05
材料		JIS A1050
材料初期サイズ (厚/幅), mm		0.8/75
圧延速度, m/min		50, <u>100</u> , 150
圧下率, %		50
張力 (前方/後方), kN		<u>1.5/1.5</u> , 2.2/0.8, 0.8/2.2

表 5 - 2 基油の組成

非芳香族基油	パラフィン, mass%	ナフテン, mass%	芳香族, mass%	動粘度 (40°C), mm ² /s
N5	75	25	0	2.34

5. 1. 3 結果

(1) 圧延進行にともなう摩耗粉量の変化

図5-1に示すように、通常、圧延荷重は圧延開始後、極大値を経てから低減し、一定値になる。ここで、A点は圧延開始直後の荷重の高い状態、B点は極大値から低下した後に圧延荷重が一定となった状態、C点は圧延終了直前の状態である。A、B、Cのそれぞれにおいて摩耗粉発生量およびロールコーティング量を測定し、その結果を表5-3に示した。

圧延材料を 1 m^2 圧延する際に発生する摩耗粉量をA、B点で比較すると、A点からB点で油中混入量は若干減少するが、板付着量の増加が大きく、摩耗粉発生量としてはA点よりもB点で増加している。一方、B点とC点での摩耗粉発生量を比較するとほぼ等しい結果となっている。ロールコーティング量の比較でも、A点に比べB点で増加しているが、C点はB点とほぼ等しい結果である。そこで、以降の実験での摩耗粉発生量およびロールコーティング量の結果は、定常状態で十分圧延が進行したC点での測定値を採用した。

(2) 先進率の影響

前述したように先進率 f_s は圧延油の潤滑状態が変化すると変化する。一方、圧延油を変えずに先進率 f_s を変化させる方法の一つとして、前方および後方張力のバランスを変える方法もある。そこで、表5-4に示すように前方および後方張力のバランスを変化させ、出側材料速度を測定したところ、先進率を -2.26 から 11.1% の範囲で変化させることができた。

この条件で摩耗粉発生量とロールコーティング量を測定した結果を同じく表5-4に示す。先進率が高い条件で圧延したもののほど摩耗粉発生量は減少しており、特にこの傾向は板付着分において顕著である。一方、ロールコーティング量に対する先進率の影響は確認できなかった。

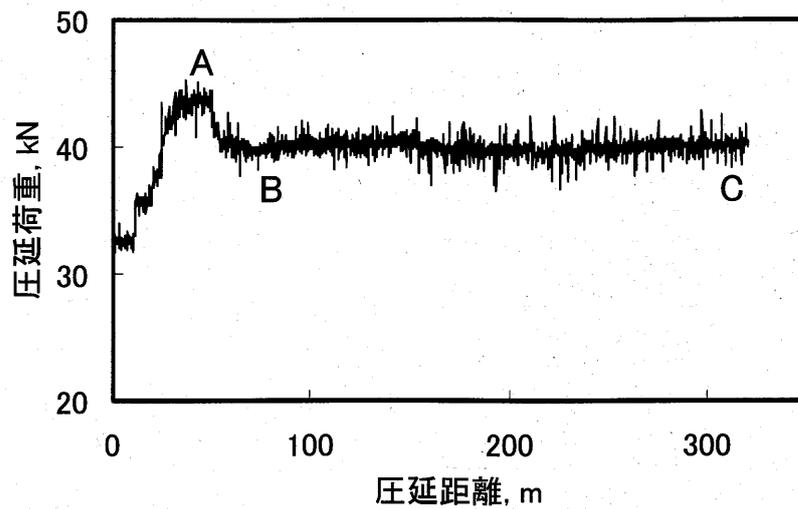


図 5 - 1 圧延距離に対する圧延荷重の変化

表 5 - 3 サンプル点による摩耗粉発生量，およびロールコーティング量の比較

サンプリング点		A	B	C
板付着分,	mg/m ²	2.04	3.50	3.39
油中混入分,	mg/m ²	1.64	1.11	1.20
合計,	mg/m ²	3.68	4.61	4.59
ロールコーティング量,	mg	0.45	1.20	1.16

表 5 - 4 張力による先進率，摩耗粉量，およびロールコーティング量への影響

前方張力,	kN	0.8	1.5	2.2
後方張力,	kN	2.2	1.5	0.8
先進率,	%	-2.26	2.99	11.1
板付着分,	mg/m ²	4.80	3.45	2.71
油中混入分,	mg/m ²	1.12	0.64	0.75
合計,	mg/m ²	5.92	4.09	3.46
ロールコーティング量,	mg	1.60	1.66	1.52

(3) 圧延速度の影響

圧延速度が摩耗粉発生量およびロールコーティング量に及ぼす影響について調べ、その結果を表5-5に示す。圧延速度の上昇とともに、摩耗粉の板付着量と油中混入量は減少傾向を示し、摩耗粉発生量は減少している。一方、ロールコーティング量はほとんど変らなかった。

表5-5 圧延速度による摩耗粉量、およびロールコーティング量への影響

圧延速度,	m/min	50	100	150
板付着分,	mg/m ²	3.36	2.89	2.57
油中混入分,	mg/m ²	0.88	0.71	0.74
合計,	mg/m ²	4.24	3.60	3.31
ロールコーティング量,	mg	1.44	1.38	1.54

5. 1. 4 考察

(1) ロールコーティングの生成と摩耗粉発生量

表5-3に示したように、ロールコーティングが十分に生成していないA点では、摩耗粉の板付着量と油中混入量の差が少なく、発生した摩耗粉は板表面と油中とにほぼ等分されている。B点以降ではロールコーティングが十分に生成し、その量は一定となっている。また、摩耗粉発生量としては、油中混入分よりも板表面付着分の方が多い。

Clarke ら¹⁰⁴⁾はアルミニウム合金のしゅう動における移着について詳細な検討を行っており、それによるとしゅう動初期にアルミニウム合金の降伏応力の低い部分が相手材に移着し、それが相手材の上で堆積した後、平衡状態に達してアルミニウム合金から相手材への移着と、相手材に堆積した部分から脱落したアルミニウム合金への再移着が繰り返されるとしている。

図5-1のB点からC点の間でロールコーティング量が変わらなかった理由も、Clarke らの機構でワークロール上のロールコーティング部での摩耗粉の移着と脱落がバランスする平衡状態になったためと考えられる。さらに、ワークロールから脱落した摩耗粉は油中に混入するよりも密着している板表面に再付着しやすく、そのためにA点に比べB点以降で油中混入分よりも板付着分が多くなったものと推測できる。

(2) 潤滑状態と摩耗粉発生機構の関係

表5-4のように張力のバランスを変化させ先進率を変えた場合、先進率が低い条件ほど摩耗粉発生量は増加する傾向を示した。ここで、先進率 f_s の定義式(5-1)を、圧下率 r から求められる入り側材料速度 U_1 と出側材料速度 U_2 との関係である $U_1=(1-r)U_2$ に代入すると、

$$U_1 = (1-r)(1+f_s)U_0 \quad (5-4)$$

が得られる。すなわち、同一のワークロール速度および圧下率の場合、 f_s の値が小さいほど U_1 の値も小さくなる。

そこで、 f_s の値が小さくなることにより摩耗粉発生量が増加する要因としては、Archard の式¹⁰⁾(5-2)に従って、以下の二つの仮定のいずれかの理由によるものと推測した。

[仮定1] 入り側材料速度の低下により接触弧内に導入される圧延油量が減少して油膜厚さが小さくなり、金属同士の接触の度合いが増加する。

[仮定2] 入り側材料速度の低下により圧延時間が長くなりワークロールと圧延材間の滑り距離が増加する。

これらの仮定1および2のどちらが妥当であるかを調べるため、油膜厚さの影響と滑り距離の影響を以下のとおりそれぞれ定量的に調べた。

(3) 油膜厚さの影響について

表5-5より圧延速度が高い、すなわち厚い油膜が形成される場合ほど、摩耗粉の発生量が少なくなっている。このような圧延速度の摩耗粉発生量に対する影響は、接触弧内の油膜厚さに起因する金属同士の接触度合いの違いによるものと想定され、このことは Archard 式とも対応する。そこで、先進率の変化による摩耗粉発生量の変化についても、このような油膜厚さの影響で説明できれば、仮定1の妥当性が検証できると考え、以下の検討を行った。

すでに小倉ら⁹⁾は、圧延時の油膜厚さに対応するパラメータとして、ワークロール周速、入り側材料速度、圧下率、ワークロール直径、入り側材料厚さ、圧下率および粘度から算出する RLI (Rolling Lubrication Index) を提案し、この値が大きいほど厚い油膜が形成されることを示している。例えば、小倉らの方法を用いて表5-5の圧延条件における RLI 値を算出し、摩耗粉発生量との関係で表わすと図5-2のようになる。この図において、圧延速度 100m/min、圧下率 50% の条件は、RLI 値が約 1400cSt・m/min のプロットである。

一方、圧延速度 100m/min、圧下率 50% で張力バランスを変えて先進率を変化させた表5-5の実験では、入り側材料速度 U_1 が、 $f_s=11.1\%$ で 55.6m/min、 $f_s=-2.26\%$ で 48.9m/min と 6.7m/min 程度しか変わらない。この程度の U_1 の差を RLI

値に換算すると約 $61\text{cSt} \cdot \text{m}/\text{min}$ の差となり、この RLI 値の差から図 5-2 を用いて摩耗粉発生量の差を見積もると $0.006\text{mg}/\text{m}^2$ が得られる。しかしながら、実際に f_s が 11.1% から -2.26% まで変化したときの摩耗粉発生量の差は、表 5-4 からわかるように約 $3\text{mg}/\text{m}^2$ であり、RLI 値を用いた油膜厚さの影響による見積もりの 500 倍近くになっている。つまり、油膜厚さの影響による金属同士の接触度合いの増加が摩耗粉を増加させるとした「仮定 1」の可能性は小さいものと判断される。

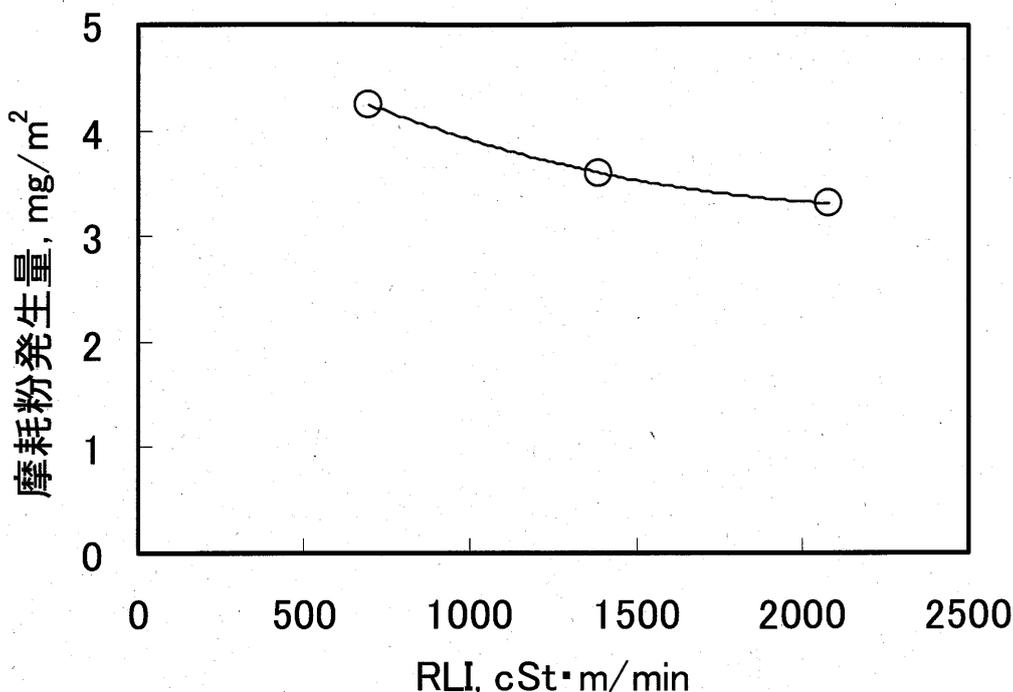


図 5-2 RLI 値と摩耗粉発生量の関係

(4) 滑り距離の影響について

次に先進率を変化させた場合に、接触弧内における中立点前後のワークロールと圧延材の滑り距離がどのように変化するかを定量的に調べるため、以下のような計算を試みた。なお、Hector らの求めた滑り距離 S_d は接触弧内において滑りが生じている部分の値である。一方、本研究で議論している摩耗粉発生量は単位圧延面積当たりの値であり、その値は圧延材料の幅が一定であれば、接触弧内の滑り距離を圧延工程全体について合計した距離に比例する。そこで、この圧延工程全体にわたる接触弧内の滑り距離の合計を「滑り摩擦距離」と定義して S_f で表わし、Hector らの滑り距離 S_d とは区別する。滑り摩擦距離 S_f は圧延した時間 t とワークロールと圧延材の平均摩擦速度 ΔU の積で表される。

$$S_f = \Delta U \times t \quad (5-5)$$

ワークロールの外周に比べて、接触弧の長さは非常に小さいので、接触弧内では材料の速度が直線的に増加するものと近似し、接触弧内の位置と材料速度の関係を図5-3のように表す。ここでは、接触弧長を1とし、接触弧の入り口を $x=0$ 、出口を $x=1$ とし x_0 は接触弧入り口から中立点までの無次元距離、 U_1 は入り側材料速度、 U_2 は出側材料速度、 U_0 はワークロール周速、すなわち圧延速度である。

$U_1=U_2(1-r)$ の関係を用いると、接触弧内の材料速度は $x=(r-1)/r$ で x 軸を横切る直線である。そこで、図5-3における相似関係より、先進率 f_s は以下の式で表すことができる。

$$f_s=(U_2-U_0)/U_0=(1-x_0)/(x_0-(r-1)/r) \quad (5-6)$$

これより中立点の位置は r と f_s より次式で表される。

$$x_0=(r \cdot f_s+r-f_s)/r(1+f_s) \quad (5-7)$$

一方、一定長さ L の材料を圧延するのに要する時間 t は次式で表される。

$$t=L/U_1 \quad (5-8)$$

これに式(5-4)を代入すれば、 t は次式で表される。

$$t=L/\{(1-r)(1+f_s)U_0\} \quad (5-9)$$

接触弧内におけるワークロールと圧延材の平均滑り速度は、ワークロール周速 U_0 と中立点前後の平均材料速度の合計と考え次式で表した。

$$\begin{aligned} \Delta U &= (U_2-U_0)(1-x_0)/2 + (U_0-U_1)x_0/2 \\ &= U_0 \cdot f_s(1-x_0)/2 + (U_0-U_1)x_0/2 \end{aligned} \quad (5-10)$$

よって滑り摩擦距離 S_f は、式(5-5)に式(5-7)、(5-9)および(5-10)を代入して求まる。

なお、この式の左辺を L で割った S_f/L を、以降は「単位滑り摩擦距離」と呼ぶ。

圧下率をパラメータとした場合の単位滑り摩擦距離と先進率との関係を計算し、その結果を図5-4に示した。この図からわかるように、先進率に対して単位滑り摩擦距離は極小点を持ち、その極小点は圧下率が高いほど右に移動している。さらに、本実験条件を含む圧下率が50%、先進率が-10%から20%の範囲では、先進率 f_s が低いほど滑り摩擦距離が増加することがわかった。

図5-4の圧下率50%の場合から、単位滑り摩擦距離の値を先進率-2.26、2.99および11.1%に対して求め、それらの値と表5-4の摩耗粉発生量との関係を調べると図5-5のようになる。すなわち、摩耗粉発生量と単位滑り摩擦距離との間には、極めてよい相関が認められることがわかった。このことから、本実験の圧延時における摩耗粉発生機構としては、滑り距離が影響するとした[仮定2]が妥当と判断できる。

ところで、先進率が正の値をとる場合について前述した Hector らの滑り距離の式(5-3)を用いてワークロール径 51mm, 入り側板厚 0.8mm として同様に計算しても、本結果と同様に滑り距離は極小点を持ち、圧下率の高いものほどその極小点は右に移動している。また、圧下率 50% 時の先進率 0 から 11.1% の範囲では先進率が低い方が滑り距離が長い値を示している。すなわち、このことから、単位滑り摩擦距離の式は妥当なものと考えることができ、この式は先進率が負の範囲の条件も取り扱うことが可能という利点をもつ。さらに、Hector らが提唱した式にはワークロール直径、入り側材料厚さ、先進率、圧下率をパラメータとして含んでいるが、本式では先進率と圧下率のみがパラメータであり、これにより、式の簡略化を図ることができた。

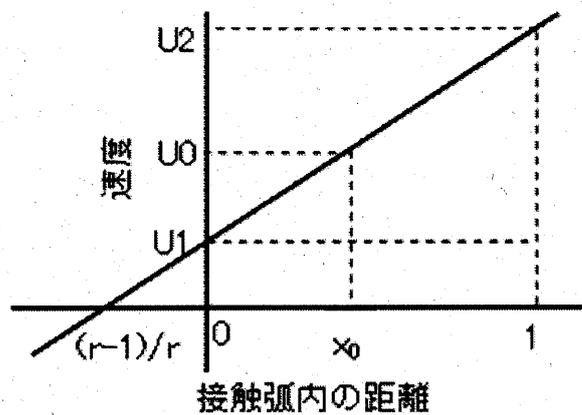


図 5 - 3 接触弧内における材料速度

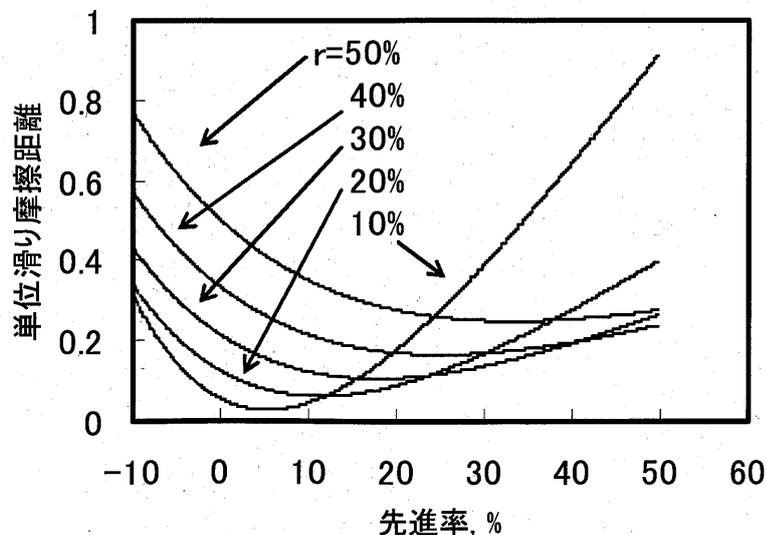


図 5 - 4 異なる圧下率における先進率と単位滑り摩擦距離の関係

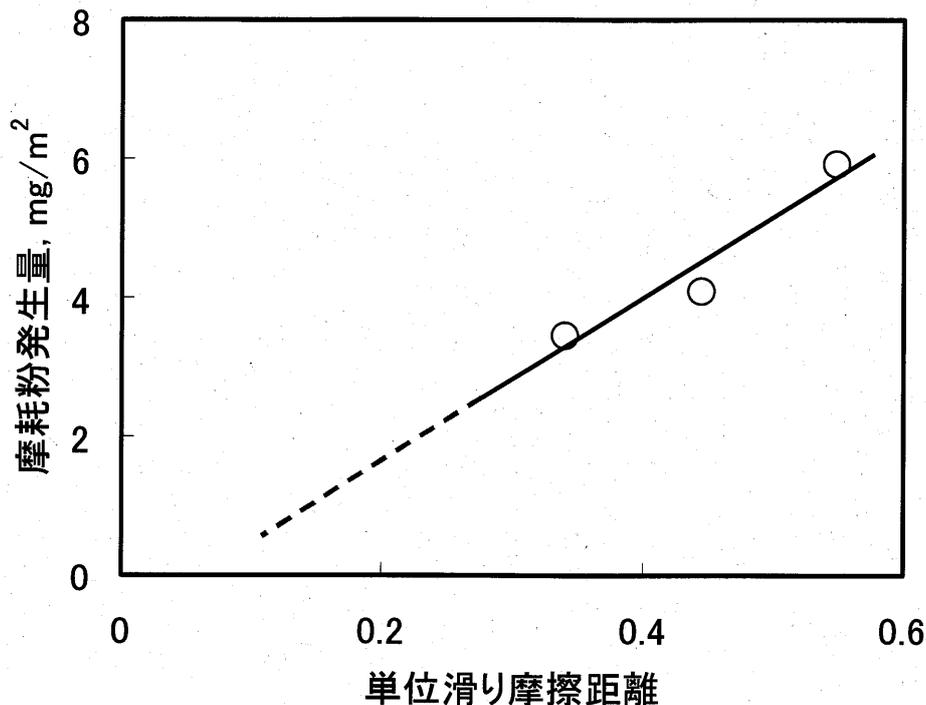


図 5 - 5 異なる先進率における単位滑り摩擦距離と摩耗粉発生量の関係

(5) 摩耗状態について

図 5 - 1 での C 点における圧延後の板表面写真を図 5 - 6 に、ワークロールの表面粗さと C 点での圧延後の材料表面粗さを図 5 - 7, および 5 - 8 に示した. 図 5 - 6 で観察できる縦方向の黒筋がワークロール表面に存在する研磨目の転写により生じた表面傷である. また, 図 5 - 7, および 5 - 8 に示すように, ワークロールの表面粗度と圧延後の板表面粗度は極めて良く対応している. このことは, ワークロールの表面粗さに起因するアブレシブ摩耗の存在を示唆するものと考えられる.

Reich ら¹⁰³⁾は圧延条件が, 表面損傷の一種であるヘリンボーンの発生に至るほどの過酷なものになると, 摩耗状態としてはアブレシブ摩耗が支配的なものから凝着摩耗が支配的なものへと変化しロールコーティングが増大すると述べている. 一方, 本実験においては, 圧延条件を変化させてもロールコーティング量はワークロール 1 本あたり約 1.5mg と非常に少なく, また, 板表面のヘリンボーンの発生も見られなかった. このことから, 本実験条件の摩耗状態に関しては, ロールコーティングを増加させるような過度の凝着摩耗の発生には至っておらず, アブレシブ摩耗が摩耗粉の発生機構としては支配的なものと推測する.

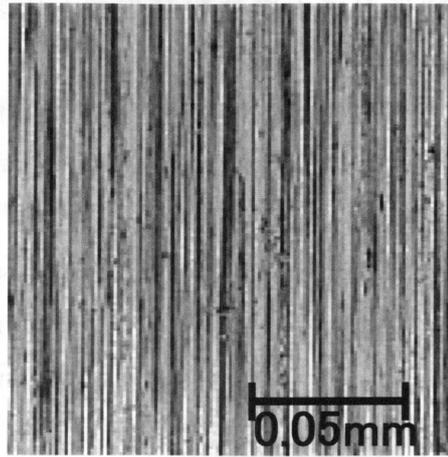


図 5-6 圧延後のアルミニウム表面の顕微鏡写真

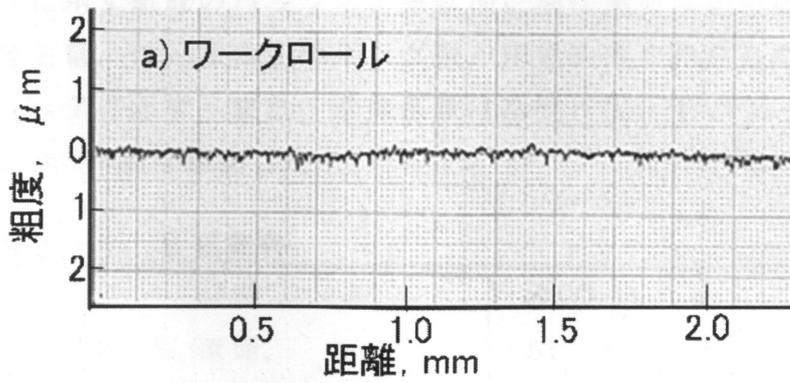


図 5-7 ワークロール表面粗度

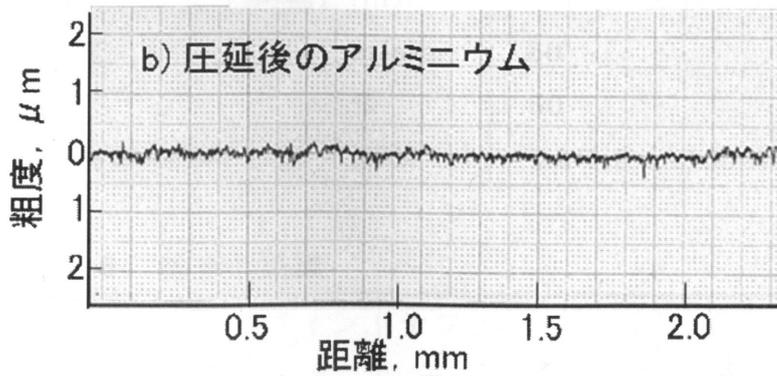


図 5-8 圧延後のアルミニウム表面粗度

5. 1. 5 結論

アルミニウムの圧延試験時における摩耗粉発生量を実験的に求め、その発生量について検討した結果、以下の結論を得た。

- (1) 先進率が負の条件も取り扱うことができ、圧延時の接触弧内におけるワークロールと圧延材との間に生じている滑りの合計の距離、すなわち「滑り摩擦距離」を計算できる式を新たに提案した。
- (2) 過度の凝着摩耗を生じないような比較的穏やかな圧延条件下の摩耗粉発生機構には、上記の提案式が良く適用できることから、摩耗粉発生量は金属同士の接触度合いによるものではなく、ワークロールと圧延材料間の滑り距離の大小に影響されることを明らかにした。

5. 2 油性剤の摩耗粉発生挙動への影響について

5. 2. 1 はじめに

5. 1項においては、ロールコーティングを生成するに十分な長さの材料を試験圧延し、ワークロールと圧延材間の滑り摩擦距離および接触の度合いが摩耗粉発生量に及ぼす影響を定量的に検討した。特に、滑り摩擦距離を求める式を新たに提案し、この式が摩耗粉発生機構をよく説明することから、ワークロールと圧延材との接触度合いよりも滑り摩擦距離の変化の方が、摩耗粉発生量に対する影響が大きいことを明らかにした。

本項では、前項で得られた知見をもとにして、圧延油の潤滑性能に重要な影響を及ぼす油性剤添加量および組成の摩耗粉発生挙動に対する影響を調べた。

5. 2. 2 実験

(1) 圧延試験および圧延油

圧延試験は四段型試験圧延機を用い、表5-5に示す条件で、アルミニウム条材 JIS A-1050 とアルミニウム箔材 JIS 1N30 の圧延を行った。圧延油としては、表5-6に示す組成のパラフィン系鉱油に油性剤を所定量添加したものを、摩耗粉発生量、ロールコーティング量、圧延荷重を測定した。試料油の添加剤組成を表5-7に示す。また、摩擦係数は冷間圧延において一般的に用いられている Stone 式¹⁰⁵⁾より算出した。

表5-5 圧延条件

ワークロール	材質	SKD-11
	直径, mm	51
	表面粗度, μm (Ra)	0.05
材料	JIS A1050 (条), JIS 1N30 (箔)	
材料初期サイズ (厚/幅), mm	0.8/75 (A1050), 0.1/75 (1N30)	
圧延速度, m/min	50	
圧下率, %	50	
張力 (前方/後方), kN	1.5/1.5 (A1050), 0.2/0.1 (1N30)	

表5-6 基油の組成

基油	パラフィン, mass%	ナフテン, mass%	芳香族, mass%	動粘度 (40°C), mm^2/s
N5	75	25	0	2.34
C9	51	49	0	1.81

(2) 摩耗粉の測定方法

前項と同様の方法で、圧延によって発生した摩耗粉量を、圧延直後の板表面への付着分（板付着分）、圧延油中への混入分（油中混入分）、ワークロール表面への移着分（ロールコーティング量）に分けて測定した。なお、ロールコーティング量は油中混入分あるいは板表面付着分の1%未満のため、本項でも油中混入分と板表面付着分の合計を「摩耗粉発生量」とした。ただし、板付着分と油中混入分は圧延材料 1m² を圧延する際に発生する摩耗粉量に換算した。

(3) 吸着活性測定方法

アルミニウム新生面に対する油性剤の吸着性を基礎的に調べ、圧延試験結果との関係を検討するため、第二章と同様の方法により吸着活性を測定した。表5-8に吸着活性を求めるための試験条件を示した。

表 5 - 7 試料油の添加剤組成

油性剤	1- デカノール $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{OH}$ 1-ドデカノール $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{OH}$ 1- テトラデカノール $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{13}\text{OH}$ 1- ヘキサデカノール $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{OH}$ オレイルアルコール $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}:\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{CH}_2\text{OH}$ ドデカン酸メチル $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOCH}_3$ ドデカン酸 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$ PGE (ジブチレングリコールメチルエーテル) $\text{CH}_3\text{OC}_3\text{H}_6\text{OC}_3\text{H}_6\text{OCH}_3$
油性剤添加量, mass%	7,14 (A1050) 2 (1N30)

表 5 - 8 吸着活性測定条件

導入ガス圧力, Pa	2.0×10 ⁻⁴
切削速度, mm/s	67
切削荷重, N	3.92
試験片	JIS A-1050
切削バイト材質	焼結ダイヤモンド
モデル化合物	メタノール エタノール 1-プロパノール 1-ブタノール プロピオン酸メチル プロピオン酸

5. 2. 3 結果

(1) 油性剤炭素鎖長の影響

油性剤分子のアルキル基の炭素鎖長が摩耗粉発生量, ロールコーティング量, 摩擦係数, および先進率に及ぼす影響を調べるため, アルキル基の炭素鎖長の異なる直鎖アルコールを油性剤として用い, 条材 (JIS A1050) および箔材 (1N30) の圧延試験を行なった. 油性剤であるアルコールの添加量は条材の場合 7mass%, また, 箔材の場合は 2mass%とした. 結果を表 5 - 9, 5 - 10 に示す.

条圧延, 箔圧延ともにアルコールの炭素鎖長が増加すると摩耗粉の油中混入分, 板付着分が増加する傾向があり, 摩耗粉発生量が増加していることを示している. 一方, ロールコーティング量はアルコールの炭素鎖長にはよらずほぼ同等の値を示している. 圧延時の摩擦係数, 先進率はアルコールの炭素鎖長が多いものほど低い値を示し, アルコールの炭素鎖が長いほど良好な潤滑性が得られた.

表 5 - 9 アルコール炭素数による摩耗粉発生量, ロールコーティング量, 摩擦係数, 先進率への影響 (条圧延)

アルコールの炭素数		12	14	16	18
板付着分,	mg/m ²	3.91	5.55	5.75	6.01
油中混入分,	mg/m ²	1.41	1.37	1.86	2.10
合計,	mg/m ²	5.32	6.92	7.61	8.11
ロールコーティング量,	mg	1.07	0.99	1.03	0.97
摩擦係数		0.12	0.10	0.09	0.07
先進率,	%	2.32	2.01	1.87	1.66

**表 5-10 アルコール炭素数による摩耗粉発生量，
ロールコーティング量，摩擦係数，先進率への影響（箔圧延）**

アルコールの炭素数		10	12	14	16
板付着分，	mg/m ²	2.71	3.31	3.17	3.68
油中混入分，	mg/m ²	1.02	0.75	0.84	0.99
合計，	mg/m ²	3.33	4.06	4.01	4.67
ロールコーティング量，	mg	1.72	1.63	1.49	1.58
摩擦係数		0.073	0.069	0.067	0.063
先進率，	%	13.7	11.9	10.4	8.18

（2）油性剤添加量の影響

油性剤として 1-ドデカノールを用い，アルミニウムの板圧延で通常使用される添加範囲の 7mass%と，その倍の 14mass%を圧延油に添加した場合について，JIS A1050 材の圧延試験を行った．この圧延試験で得られた摩耗粉発生量，ロールコーティング量，摩擦係数，および先進率を表 5-11 に示す．1-ドデカノールの添加量を変えた場合，添加量の多い方が摩耗粉発生量は多く，これは特に板表面付着分において顕著であり，また，圧延時の摩擦係数，先進率は添加量の多い方が低くなった．この結果は第 3 章の結果と一致している．なお，ロールコーティング量には油性剤添加量の明確な影響はなかった．

**表 5-11 アルコール添加量による摩耗粉発生量，
ロールコーティング量，摩擦係数，先進率への影響（条圧延）**

アルコール添加量，mass%		7	14
板付着分，	mg/m ²	2.81	7.81
油中混入分，	mg/m ²	1.71	2.12
合計，	mg/m ²	4.52	9.93
ロールコーティング量，	mg	1.07	1.08
摩擦係数		0.12	0.05
先進率，	%	2.32	1.47

（3）油性剤官能基の影響

油性剤の官能基の違いによる摩耗粉発生量への影響を調べるため，主鎖の炭素数が 12 の 1-ドデカノール，ドデカン酸メチル，ドデカン酸を用いて圧延試験を行った．また，1-ドデカノールと PGE0.5mass%を併用した結果も併記した．なお，

予備試験において、アルミニウム条材の圧延では、ドデカン酸の場合に 50%の圧下率をとることができなかつたため、ここでは 1N30 材の箔圧延で検討した。箔圧延時の PGE を除く各油性剤の試料油への添加量は 2.0mass%である。結果を表 5-12 に示した。

摩耗粉発生量はアルコールおよびエステルを添加した試料油ではほぼ同等であるが、脂肪酸を添加したものはアルコールやエステルよりもかなり多くなった。一方、アルコール+PGE ではアルコールやエステルよりも少ない結果となった。油中に混入する摩耗粉の発生量に対する割合について「油中混入分/合計」として求めると、その値は、アルコールに比べてエステルが多く、脂肪酸はさらに多く、アルコール+PGE が最も多い結果となった。また、ロールコーティング量はエステルがアルコールに比べて若干少ないのに対し、脂肪酸、およびアルコール+PGE ではアルコールやエステルよりも大幅に少ない結果となった。

表 5-12 油性剤の種類による摩耗粉発生量，ロールコーティング量，摩擦係数，先進率への影響（箔圧延）

油性剤の種類		アルコール	エステル	脂肪酸	アルコール +PGE
板付着分,	mg/m ²	3.31	3.03	2.91	0.97
油中混入分,	mg/m ²	0.75	1.02	2.05	1.23
合計,	mg/m ²	4.06	4.05	4.96	2.20
油中混入分/合計		0.18	0.25	0.41	0.56
ロールコーティング量, mg		1.63	1.50	0.48	0.94
摩擦係数		0.069	0.108	0.115	0.067
先進率,	%	11.9	12.1	12.9	12.1

表 5-13 アルミニウム新生面に対する吸着活性

導入ガス	吸着活性, s ⁻¹
メタノール	0.51
エタノール	0.47
1-プロパノール	0.53
1-ブタノール	0.50
プロピオン酸メチル	0.57
プロピオン酸	1.31
PGE	0.85

(4) 吸着活性の測定結果

雰囲気制御した吸着試験によって、アルコール、エステル、および脂肪酸のモデル化合物ガスのアルミニウム新生面に対する吸着活性を求め、その結果を表5-13に示す。アルコールの結果はいずれも吸着活性が $0.5s^{-1}$ 程度であり有意な差はなく、異なる炭素鎖長の影響はあまり認められなかった。官能基の違いについては、エステルがアルコールに比べて若干吸着活性が高いだけであるのに対し、脂肪酸やPGEはこれらアルコール、エステルよりもかなり高い吸着活性を示した。

5. 2. 4 考察

(1) 摩耗粉発生量に対するアルコール分子鎖長、および添加量の影響

通常の摩擦現象では、潤滑性が向上すると摩耗量は低減される場合が多い。しかしながら、表5-9、および5-10を見ると、アルコールの炭素鎖長を大きくした場合、アルコールの添加量を多くした場合、摩擦係数が減少して潤滑性が向上するにもかかわらず、摩耗粉発生量は増加しており、予想に反している。この理由については以下のように考察した。

前章において、圧延全体におけるワークロールと圧延材との間の滑り距離を「滑り摩擦距離 S_f 」と定義し、これを求めるための式を提案し、材料の圧延長さ L で無次元化した「単位滑り摩擦距離」を求めた。

そして、先進率の変化による摩耗粉発生量が、この式で求まる単位滑り摩擦距離と良好な相関にあったことから、先進率の影響によって滑り摩擦距離が長くなると摩耗が増えることを明らかにした。

そこで、本式を用いて表5-9、5-10および5-12の実験結果の場合の単位滑り摩擦距離の計算を行い、その計算結果と摩耗粉発生量の関係を図5-9に示す。条圧延、箔圧延ともに、単位滑り摩擦距離と摩耗粉発生量は非常に良い対応関係を示しており、アルコール分子の炭素鎖長の増加、および添加量増加による摩耗粉発生量の増加は、ワークロールと圧延材間の滑り距離が増加するためと考えることができる。このように、ワークロールと圧延材間に生じる滑りは摩耗粉発生量に対し大きな影響を及ぼすことがわかり、その滑りの定量的把握が、単位滑り摩擦距離の式で可能なことが明らかとなった。

ところで、図5-9において、条材と箔材で単位滑り摩擦距離と摩耗粉発生量の関係を示す直線の傾きが若干異なっているが、これは摩耗粉発生量に対するアプレシブ摩耗と凝着摩耗との支配の割合が、両者の圧延条件の違いによって異なるためと思われる。

(2) 摩耗粉発生量に対する官能基の違いの影響

アルコール、エステル、脂肪酸のように油性剤の官能基が異なる場合でも、ワークロールと圧延材間の滑りに従って摩耗粉が発生するならば、単位滑り摩擦距離と摩耗粉発生量との間には正の相関が得られるはずである。図5-9において、エステルではアルコールを用いた場合の摩耗粉発生量と単位滑り摩擦距離との間の正の相関に比較的好く一致した結果が得られている。しかしながら、脂肪酸、およびアルコール+PGEのプロットはこの相関から大きく外れている。脂肪酸では滑り摩擦距離が小さいにもかかわらず摩耗粉発生量は多く、一方、アルコール+PGEではアルコールや脂肪酸エステルから期待できる値よりも摩耗粉発生量が少ない。しかも表5-12を見るとわかるように、脂肪酸やPGEを使用した場合にはロールコーティングが顕著に増加することがないため、過度の凝着を生じない比較的穏やかな圧延条件にあると想定され、そのような条件下では摩耗粉発生量と滑り摩擦距離との間に相関があるとした前章の結論とは異なるものである。

まず、脂肪酸は圧延材料とワークロールとの間に生じる局所的な切削に対し良好な潤滑剤として働く可能性があり、すなわち、圧延時の摩耗の主要因の一つをアブレシブ摩耗と考えれば、脂肪酸はその局所的な切削の効率を高くすることで、短い滑り摩擦距離にも関らず発生する摩耗量を増加するものと推測することができる。この脂肪酸によるアブレシブ摩耗の促進効果は第3章の表3-13によっても示唆することができる。

一方、PGEは第3章の図3-6に示すようにアルミニウム新生面の凝着を効果的に抑制する効果を持つため、圧延時の凝着摩耗を抑制したものと推測する。

つまり、脂肪酸やPGEではアルコールや脂肪酸エステルを使用した場合とは、アブレシブ摩耗と凝着摩耗のバランスが異なるため、摩耗粉発生量と滑り摩擦距離との間の相関の傾きが異なったものと考えられる。

以上の結果より、油性剤組成が異なれば摩耗粉発生量と滑り摩擦距離との間には各々異なった相関が得られ、このような吸着活性が大きく異なる化合物を用いた場合の摩耗粉発生量を、機械的な因子である滑り摩擦距離のみにより整理することは困難であるものと考えられる。官能基の異なる油性剤の摩耗粉発生量に対する影響については、アブレシブ摩耗、凝着摩耗、さらには化学摩耗などを考慮し、アルミニウム新生面および酸化表面への化学的親和性をも考えに入れた、さらなる検討が必要なものと考えられる。

(3) ロールコーティング量に対する官能基の違いの影響

表5-12に示したように、ロールコーティング量も官能基の違いによって大きく異なる結果が得られている。ロールコーティングは圧延材であるアルミニウ

ムがワークロール表面に移着したものである。ここで、アルミニウム新生面に対して吸着活性の高い脂肪酸、および PGE を油性剤として使用すると、その吸着により凝着を起こしやすいアルミニウム新生面が消失する傾向となるものと推測される。その結果、ワークロール表面へのアルミニウムの移着量が抑制され、ロールコーティング量が減少すると考えられる。図 5-10 は異なる官能基について、表 5-12 と 5-13 のデータから吸着活性とロールコーティング量との関係を調べたもので、吸着活性がロールコーティング量を減少させるかなり支配的な要因であることを裏付けている。

本結果のように、脂肪酸添加時にロールコーティング量が減少する結果は小豆島ら¹⁰⁶⁾も指摘している。また、Clarke ら¹⁰⁴⁾のアルミニウム合金のしゅう動による移着のメカニズムに従えば、圧延材であるアルミニウムとロールコーティング間では、アルミニウムのロール表面への移着および堆積したアルミニウムの脱落によるアルミニウム板表面への再移着が生じているはずである。しかし、脂肪酸の作用によってロールコーティング量が減少すると、アルミニウムの再移着による板表面上への摩耗粉脱落も抑制され、結果として摩耗粉の板表面付着分が減少し、相対的に油中混入分の割合が増大するものと予想される。表 5-12 で、脂肪酸、および PGE の場合に摩耗粉発生量に対する油中混入分の割合が大きくなった理由は、このような現象が原因と思われる。

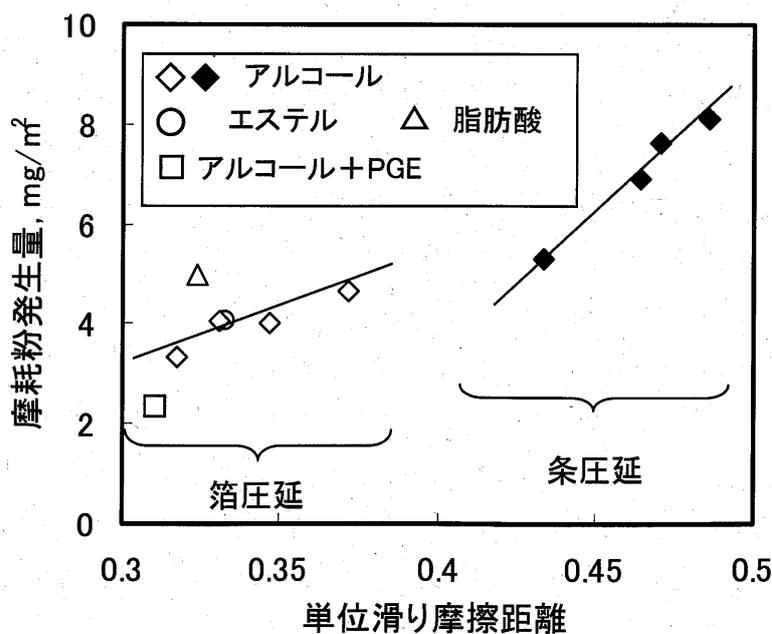


図 5-9 単位滑り摩擦距離と摩耗粉発生量の関係

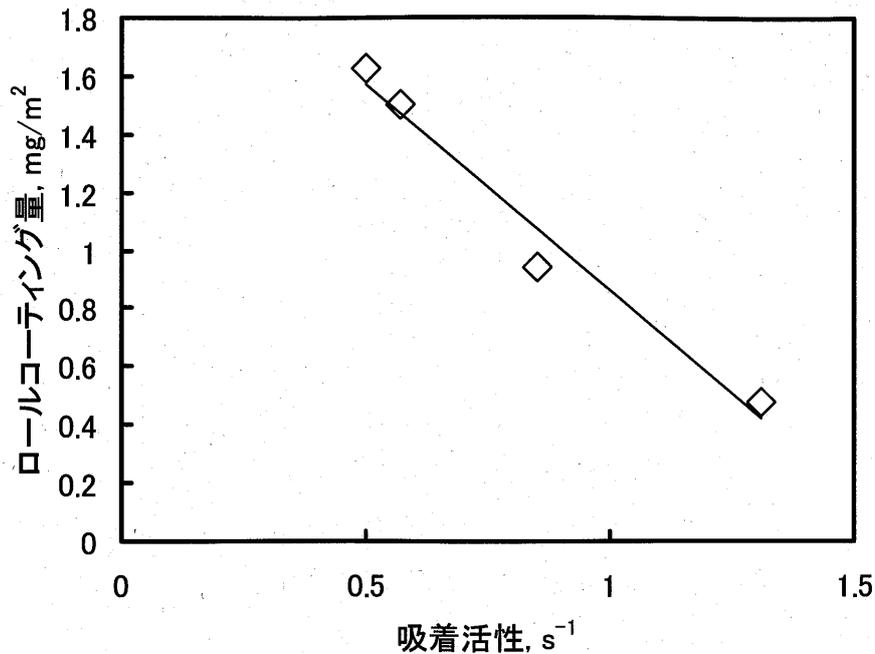


図 5 - 1 0 吸着活性とロールコーティングの関係

5. 2. 5 結論

機械的条件がほぼ同等の試験圧延を行い、圧延油に添加する油性剤の摩耗粉発生挙動に対する影響を調べた結果、以下のことがわかった。

- (1) 分子中のアルキル基の炭素鎖長が大きいアルコールを油性剤として使用することで摩耗粉発生量は増加する。また、アルコールの添加量を増加することでも摩耗粉発生量は増加する。
- (2) 上記の主な理由の一つとして、潤滑性の向上により先進率が低下したためワークロールと圧延材の滑り摩擦距離が増加したことが挙げられる。この滑り摩擦距離と摩耗粉発生量との間には、板圧延および箔圧延のいずれにおいても良好な相関のあることが確認された。
- (3) 脂肪酸やPGEのようなアルミニウム新生面に対する吸着活性の高い添加剤があると、それらによりアブレイブ摩耗と凝着摩耗の割合が変わり、アルコールや脂肪酸エステルの場合と比べ摩耗粉発生量を変化させる可能性がある。
- (4) 油性剤分子の官能基が異なるとロールコーティング量や発生した摩耗粉の油中混入分および板表面付着分の割合が変化する。この現象も、アルミニウム新生面に対する油性剤の吸着挙動の違いで説明できる。

第6章 環境配慮型添加剤の銅圧延への適用

6.1 はじめに

銅を主体とする代表的な金属としては純銅，黄銅，りん青銅等が挙げられ，これらを冷間圧延した材料は，現在，携帯電話やノートパソコンなど電子機器の基盤や部品用途として生産量が急激に増加している．これらの材料を冷間圧延するために用いられる圧延油は通常鉱油系の基油に脂肪酸エステルを主体とした油性剤が添加されているが，圧延油の潤滑性が不十分なため生産性に支障が生じている場合がある．そのような実態にも関わらず，銅系の材料に対する油剤の基礎的な研究報告はあまりなく，表面凝縮水の影響¹⁰⁷⁾や，表面損傷発生に及ぼす影響¹⁰⁸⁾を調べたものが見受けられる程度である．

そこで，本章では生産量が急増している銅系材料に対し，消費電力削減とろ過に関する廃棄物削減のため，第3章でアルミニウム向けに検討したのと同様の手法を用い新規な添加剤を探索した．検討はアルミニウムの場合と同様に銅系金属の化学的性質を基礎的に調べ，銅系金属新生面に対する化合物の吸着挙動を検討し実際の処方への応用を試みた．

6.2 実験方法

(1) 吸着活性測定方法

金属新生面に対する油性剤の吸着性を基礎的に調べ，圧延試験結果との関係を検討するため，第2章に示す方法により吸着活性を測定した．表6-1にその試験条件を，表6-2に用いた金属試験片の組成を示した．

(2) 圧延試験条件

表6-3，および6-4に示す条件で銅系材料の圧延を行った．表6-3には油性剤の潤滑性を調べるため純銅と黄銅を材料とし，段階的に圧下率を上昇させる条件を，表6-4にはロールコーティング量，および摩耗粉量を調べるために黄銅材を一定圧下率にて圧延する条件を示した．また，圧延油は表6-5に示す組成の鉱油系基油を用い，表6-6に示す添加剤組成の試料油を用いた．

(3) 摩耗粉量，ロールコーティング量の測定

摩耗粉量は第三章と同様，(a) 油中への混入分，(b) 圧延後の板表面への付着分，(c) ワークロールに付着してロールコーティングを形成する分，を考慮し，各々について測定を行った．なお，試験に用いた材料である黄銅材 (JIS C2600) は約 70% が銅であるため，発生する摩耗粉の大部分が銅であり，摩耗粉量はそれに含まれる銅の量比例するものと推測し，摩耗粉量の測定は補足した摩耗粉を酸溶解後，原子吸光法で銅を定量することにより行い，これを摩耗粉量とした．

- (a) 油中混入摩耗粉量：圧延後油に油の採取を行い，それらに含有されている銅量を求め，材料 1 m^2 を圧延する際に発生する摩耗粉量に換算した．
- (b) 材表面付着摩耗粉量：n-ヘキサンを含浸させた脱脂綿を圧延後の材料表面の上下に押し付け，所定の面積を拭き取った後，その脱脂綿に捕捉された摩耗粉を定量し，圧延材 1 m^2 に付着する摩耗粉量に換算した．
- (c) ロールコーティング量：圧延後のワークロールに生成したロールコーティングを #1500 研磨紙で削り落した後，研磨紙ごと酸溶解し銅を定量した．

なお，第 5 章におけるアルミニウムの場合と同様にロールコーティング量は，全圧延工程における摩耗粉総発生量の 1% 未満のため，本検討では油中混入分と板表面付着分の合計を「摩耗粉発生量」とした．

(4) 平板しゅう動試験

油剤が材料の凝着の程度に及ぼす影響を調べるため，平ビードを用いて，黄銅材の引き抜き試験を実施した．試験は，まずビードと材料である黄銅の表面を n-ヘキサンで脱脂した後，試料油中に 10 秒間浸漬し直ちに引き抜き試験を行い，引き抜きに要した最大の力を引き抜き力とした．試験は荷重 392N，引き抜き速度 100 m/min で実施し，引き抜きに要する最大引き抜き力を求めた．なお，試験は連続して 10 枚の材料を引き抜き，この間は治具であるビードの研磨などは行っていない．

表 6 - 1 吸着活性測定条件

導入ガス圧力, Pa	2.0×10 ⁻⁴
切削速度, mm/s	67
切削荷重, N	3.92
導入ガス	π電子系化合物 1-ヘキセン, ベンゼン, スチレン, エチルベンゼン
	含酸素系化合物 1-ブタノール, ジブチルエーテル, プロピオン酸メチル, プロピオン酸

表 6 - 2 試験片材質

No	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Cu	100	-	-	90	80	70	65	60	94	92
Zn	-	100	-	10	20	30	35	40	-	-
Sn	-	-	100	-	-	-	-	-	6	8

表 6 - 3 圧延試験条件 (段階圧延)

圧延試験材サイズ, mm	
純銅:	0.3 (厚), 50mm (幅)
黄銅(Cu70%,Zn30%)	0.3 (厚), 50 (幅)
張力 (前方/後方), N	490/815 (純銅) 900/1100 (黄銅)
圧下率, %	30~ (純銅) 20~ (黄銅)
圧延速度, m/min	50,100
ワークロール直径, mm	51
ワークロール粗度 (Ra), μm	0.04

表 6 - 4 圧延試験条件 (一定圧下率圧延)

圧延試験材		黄銅(Cu70%,Zn30%)
圧延試験材サイズ,	mm	0.4 (厚) ,50 (幅)
張力 (前方/後方) ,	N	981/981
圧下率,	%	40
圧延速度, m/min		45
ワークロール直径,	mm	51
ワークロール粗度,	μ m (Ra)	0.04

表 6 - 5 圧延油組成

非芳香族基油	パラフィン mass%	ナフテン mass%	芳香族 mass%	動粘度 (40℃) , mm ² /s
N 6	36	64	0	5.2

表 6 - 6 試料油の添加剤組成

試料油	6 - 1	6 - 2	6 - 3	6 - 4	6 - 5	6 - 6	6 - 7
ステアリン酸ブチル 添加量, mass%	10	10	10	10	10	10	
トリブチルセリノールジメチルエーテル 添加量, mass%	-	0.5	-	0.1	1.0	2.0	3.0
オレイン酸添加量, mass%	-	-	0.5	-	-	-	-

6. 3 実験結果

(1) 吸着活性の測定結果

銅, 亜鉛, およびそれらの合金である黄銅の新生面に対する各種化合物の吸着活性を表 6 - 7 に, 銅, スズ, およびそれらの合金であるリン青銅の新生面に対する各種化合物の吸着活性を表 6 - 8 に示す. なお, 表中の値は測定により得られた値を 100 倍したものを記載した.

純銅に対しては π 電子系, 含酸素系ともに吸着を示し, 中でも直鎖で二重結合を有する 1-ヘキセンが高い活性を示した. また, 含酸素化合物の中では脂肪酸であるプロピオン酸が高い活性を示した.

一方, 亜鉛は純銅に比べていずれの化合物も活性が低く, 純銅には高い活性を

示した1-ヘキセンやベンゼンはまったく活性を示さなかった。しかし、ベンゼン環にアルキル基が付加したスチレンやエチルベンゼンは比較的高い活性を示した。含酸素化合物の中ではエーテル結合を有するジブチルエーテル、プロピオン酸が比較的高い活性を示した。

黄銅は銅と亜鉛の比率に関わらずいずれも同様の傾向を示し、吸着活性の値は亜鉛と非常に近く、 π 電子系ではスチレン、エチルベンゼンが、含酸素化合物ではジブチルエーテル、プロピオン酸が比較的高い活性を示した。

また、スズは亜鉛以上に不活性でありいずれの化合物も亜鉛を下回る値となった。しかし、銅とスズの合金であるリン青銅はいずれも銅に近い値を示し、比較的高い活性が高く π 電子系、およびプロピオン酸に良好な活性を示した。

(2) 圧延試験結果

表6-7、および6-8より全ての材料に高い活性を示す化合物は、スチレン、およびエチルベンゼンである。しかし、芳香族化合物は種類によっては臭気や皮膚刺激性など人体に対して有害な性質を示すものもあり安全性、作業環境を考えると圧延油の添加剤としては適当でない²⁾。そこで、どの材料にも比較的良好な活性を示したエーテル結合を有する化合物、および脂肪酸を選びその効果を試験圧延により調べた。

材料としては化学的に活性な代表として純銅を、不活性な代表として黄銅（銅70%、亜鉛30%）を用い圧延試験を行った。油剤は銅冷間圧延の油性剤として一般的なステアリン酸ブチルを添加した試料油6-1を標準油とし、これにエーテルを更に添加した試料油6-2、および脂肪酸を更に添加した試料油6-3ものを用いた。ここで、エーテル結合を持つ化合物としては、分子内に水酸基、カルボニル基やカルボキシル基を有さず、人体に対する有害性や熱脱脂性に問題がないことよりトリプロピレングリコールジメチルエーテルを、脂肪酸としては、冷間圧延油の油性剤として比較的一般的なオレイン酸を各々0.5mass%試料油6-1に添加し使用した。結果を図6-1（純銅）、および図6-2（黄銅）に示す。

表 6 - 7 銅, 亜鉛に対する吸着活性, s^{-1} ($\times 100$)

材料	1	2	4	5	6	7	8
1-ヘキセン	35	0	4	0	0	0	0
ベンゼン	21	0	0	0	0	0	0
スチレン	17	15	19	15	14	20	15
エチルベンゼン	19	8	10	6	10	5	11
1-ブタノール	7	2	0	0	0	3	4
ジブチルエーテル	5	7	5	8	4	6	8
プロピオン酸メチル	10	3	4	0	5	2	4
プロピオン酸	16	7	12	7	9	5	8

表 6 - 8 銅, スズに対する吸着活性, s^{-1} ($\times 100$)

材料	1	3	9	10
1-ヘキセン	35	0	3	22
ベンゼン	21	0	14	23
スチレン	17	2	21	15
エチルベンゼン	19	4	14	14
1-ブタノール	7	0	2	4
ジブチルエーテル	5	5	5	6
プロピオン酸メチル	10	2	4	8
プロピオン酸	16	2	13	11

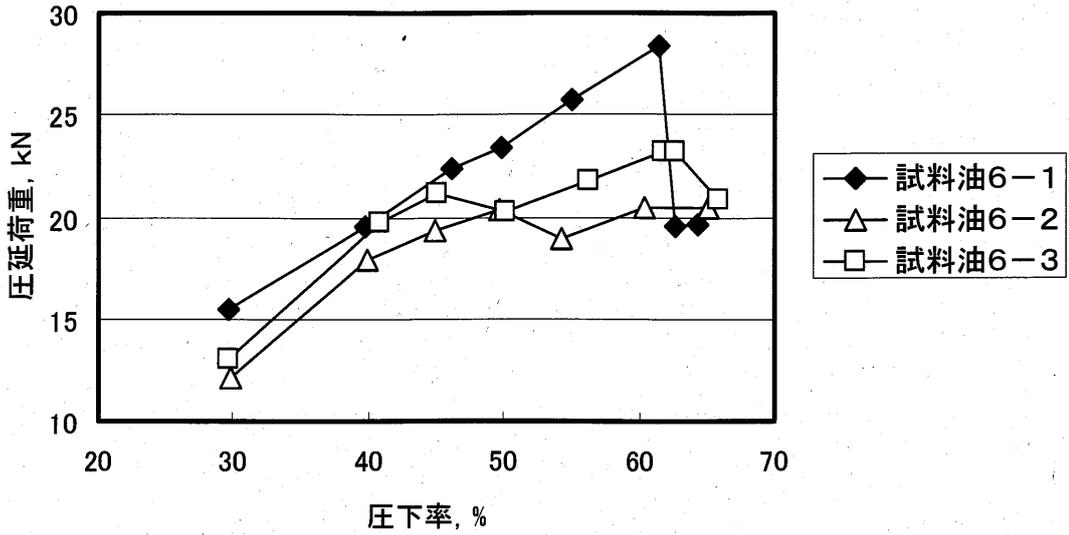


図 6 - 1 圧下率に対する圧延荷重の比較（純銅）

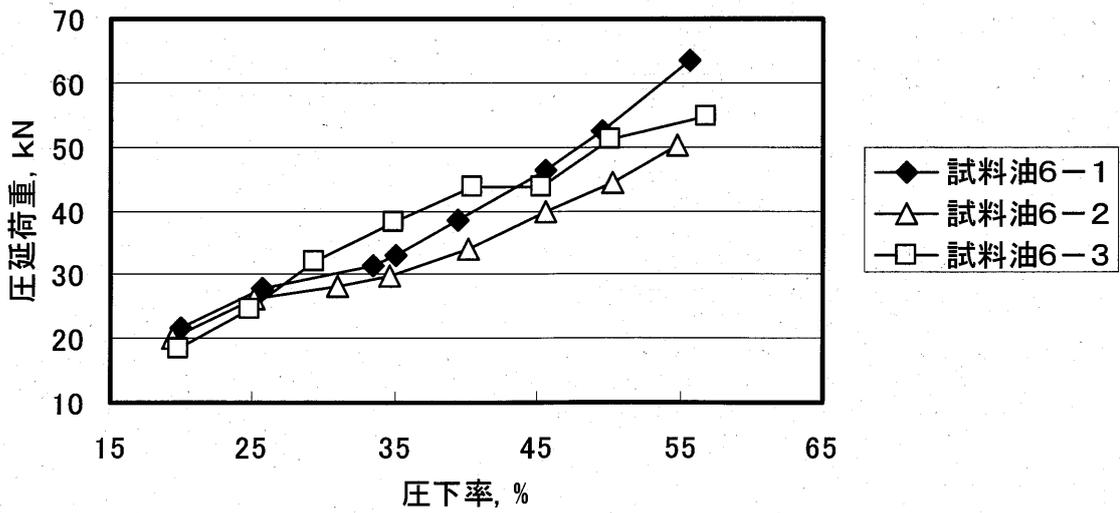


図 6 - 2 圧下率に対する圧延荷重の比較（黄銅）

純銅を材料として用いた場合、エーテル、および脂肪酸の添加により特に高圧下率側での圧延荷重が低減しており、潤滑性が良好となっていることがわかる。一方、純銅に比べて不活性な銅-亜鉛合金の場合、脂肪酸では明確な添加効果が得られなかったが、エーテルでは荷重が低減した。

次に、図6-1、6-2にて、純銅、黄銅ともに効果の認められたトリプロピレングリコールジメチルエーテルの添加量の効果を調べるため、試料油6-1に対し0.1、1.0、3.0%添加して（試料油6-4、6-5、6-7）黄銅（銅70%、亜鉛30%）を材料に用い圧延試験を実施した。なお、試験をより過酷な条件にするため圧延速度をこれまでの50m/minから100m/minに変更して試験を行った。結果を図6-3に示した。

エーテル化合物を添加しない試料油6-1では圧下率40%付近より潤滑性が不良となり荷重が上昇し、また、エーテル化合物を0.1mass%、および1.0mass%添加したものでは圧延荷重は低減できるものの、標準油と同様にある圧下率以上になると荷重が急激に上昇する。一方、エーテル化合物を3.0mass%添加したものではこの荷重の急激な上昇が認められず、圧下率を上昇させても良好な潤滑状態を維持できることがわかった。

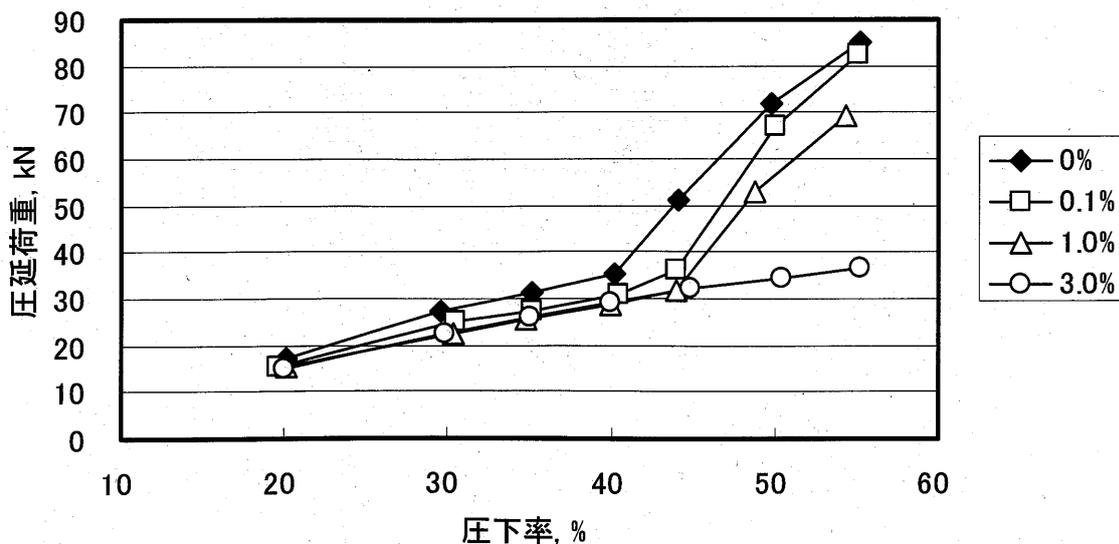


図6-3 エーテル化合物の濃度効果

(3) 摩耗粉発生量の比較

摩耗粉発生量に対するエーテル化合物の濃度効果を調べるため、試料油 6-1, 6-2, 6-4, 6-5, 6-6 を用いて黄銅材を一定圧下率条件で圧延し摩耗粉発生量を調べた。結果を図 6-4 に示した。エーテル化合物を添加しない場合の摩耗粉量が他よりも多くなっている。ここで、油中摩耗粉量よりも材料に付着した摩耗粉量で大きな差が見られる。エーテル化合物を添加した場合の摩耗粉発生量はほぼ同じであり、エーテル濃度による影響は本検討の範囲では認められなかった。

(4) ロールコーティング量の比較

黄銅材を一定圧下率で圧延した際のロールコーティング量を比較し図 6-5 に示した。コーティング量はエーテル化合物の添加により少なくなり、概ね 1.0mass% の添加で一定の値を示した。

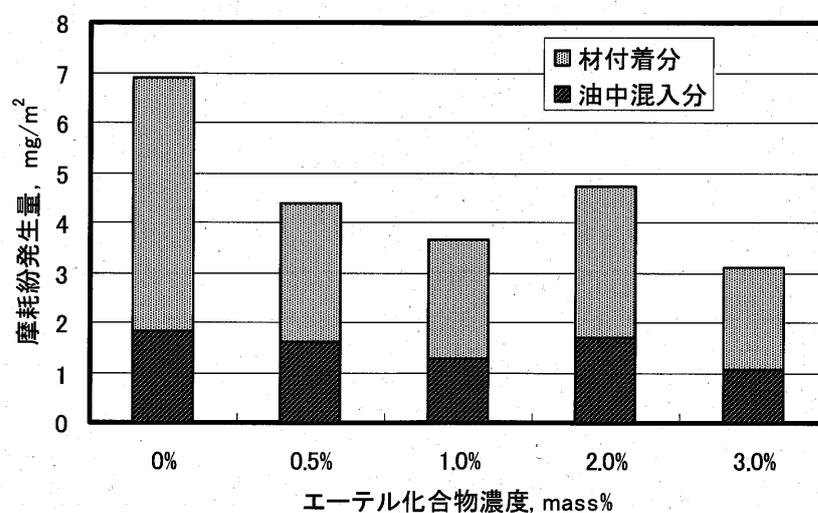


図 6-4 エーテル化合物濃度と摩耗粉発生量の関係

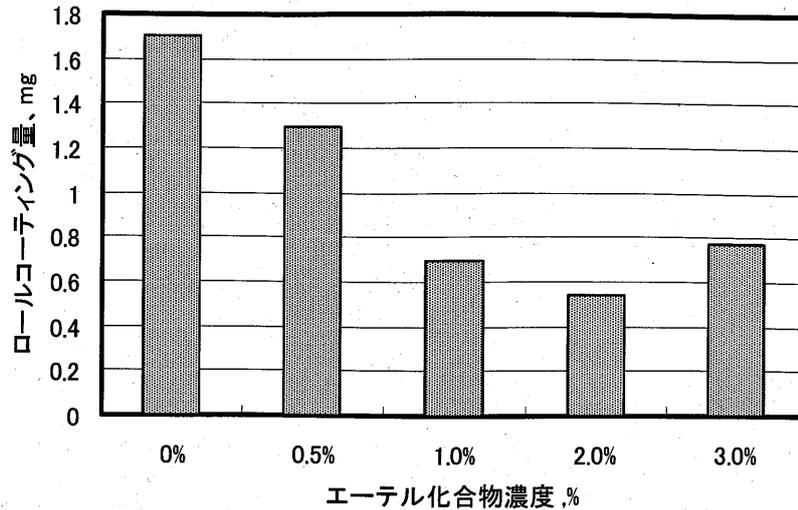


図 6 - 5 エーテル化合物濃度とロールコーティング量の関係

(5) 平板しゅう動試験

エーテル化合物の濃度を変えた試料油（試料油 6 - 1, 6 - 2, 6 - 4, 6 - 5, 6 - 6）にて平板引き抜きの試験を行い，最大引き抜き力，および凝着の度合いを調べた．最大引き抜き力の結果を図 6 - 6，および試験後の銅の凝着量を図 6 - 7 に示す．引き抜き回数が増加すると，ある引き抜き回数で凝着が発生し急激に引き抜き力が増加しているが，エーテル化合物の添加によりこの引き抜き力が急激に増加する引き抜き枚数が多い方に移動している．また，試験後の凝着量もエーテル化合物を添加したものが少ない値を示した．

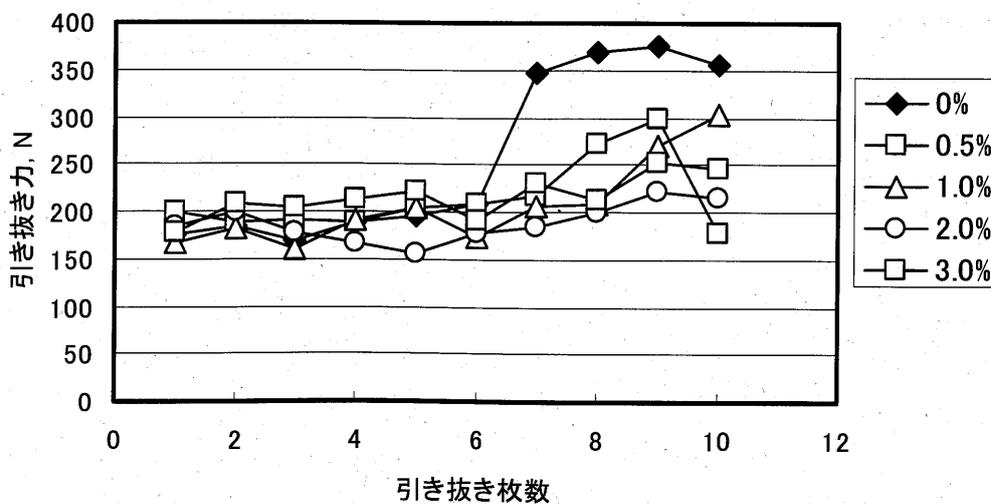


図 6 - 6 引き抜き枚数に対する引き抜き力の推移

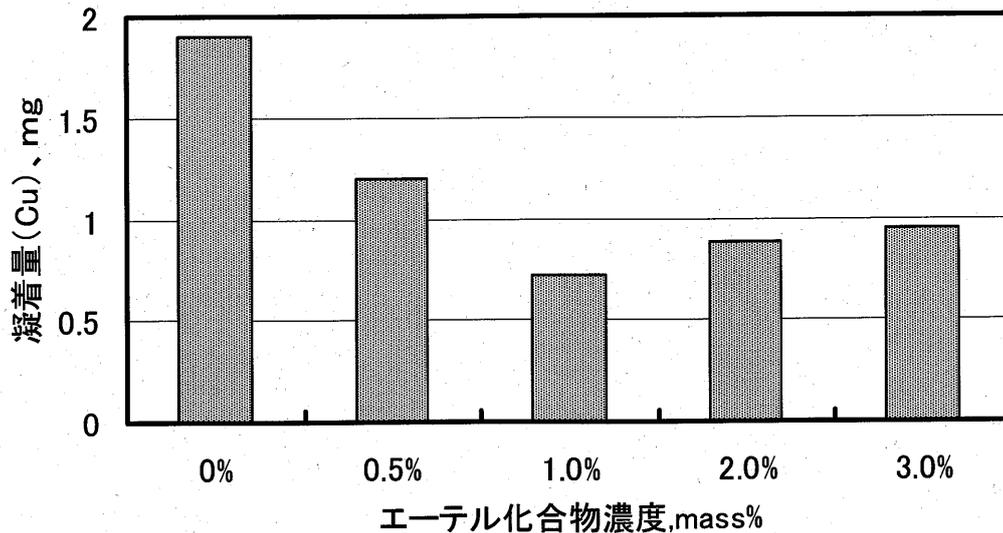


図 6-7 エーテル化合物濃度と凝着量の関係

6.4 考察

(1) 金属新生面の化学的性質

銅は元素の状態では d 殻が電子により満たされており遷移金属ではない。しかし、表 6-6, および 6-7 より、銅新生面の π 電子を有する化合物に対する活性は、亜鉛やスズ新生面に比べ非常に高い活性を示しており、化学的には遷移金属の性質を有するとの結果が得られている。これは、 Cu^{II} が $3d^9$ 配置を持ち電子により部分的に満たされた d 殻を有するためと考えられる。

また、遷移金属の性質を有する銅に亜鉛を添加した合金は、亜鉛の添加量が最も少ない 10% であっても新生面の性質は亜鉛の性質に非常に近いものとなっている。

森ら¹⁰⁹⁾が銅と典型元素であるアルミニウムの合金の性質を調べたところ、本来遷移金属の性質を示す銅にアルミニウムを 10% 添加すると、合金新生面の遷移金属的性質が失われ純アルミニウムと同様に典型元素的性質を示したと報告している。この理由として遷移金属性を示した銅にアルミニウムから電子が供与されたためと考察しており、本結果も同様な機構で銅の遷移金属的性質が失われたものと考ええる。

一方、銅にスズを添加した材料の場合、今回の試験範囲であるスズの添加量が 6~8% ではその合金は銅の遷移金属的性質を残している。

これらの実験で用いた材料は銅-亜鉛合金の場合は、亜鉛の含有量により丹銅、および黄銅と呼ばれ、また、銅-スズ合金の場合はりん青銅と呼ばれ、いずれの合金も一般的に実用されている材料である。また、森⁶⁹⁾は銅に亜鉛を 20% 添加し

た材料、および銅にスズを 10%添加した材料にてその表面の化学的性質を調べており、いずれの合金も銅の遷移金属性が低下するとの結果を得ている。この結果に本検討結果を勘案すると、実用されている銅-亜鉛合金はいずれも純銅とは異なった化学的性質を有する材料であり、銅-スズ合金はスズを多く含む特殊なものでない限り純銅と似た性質を示す材料であるものと考えられる。

(2) エーテル化合物、脂肪酸の添加効果

図 6-1, および 6-2 に示すように、純銅では予想通りエーテル、および脂肪酸ともに効果を示したが、黄銅ではエーテルのみが効果を示した。この試験の際、純銅材では材料のワークロールへの移着（ロールコーティング）がほとんど認められなかったのに対し、黄銅ではこの移着が起こっていた。この移着は凝着によるものと考えられ、エーテルと脂肪酸の凝着に対する効果の差が黄銅材での違いとなったものと推測する。

表 6-9 に段階圧延を実施した後の油中摩耗粉濃度を示す。ここで、脂肪酸を用いた試料油 6-3 の場合に摩耗粉量が大幅に増加しており、第 3 章の図 3-9, および第 5 章の表 5-12 に示すアルミニウムの場合と同様の結果となった。銅の圧延においても脂肪酸は圧延材料とワークロールとの間に生じる局所的な切削に対し良好な潤滑剤として働く可能性が考えられ、すなわち、圧延時の摩耗要因の一つであるアブレシブ摩耗を、脂肪酸がその局所的な切削の効率を高くすることで増加させるものと推測することができる。

図 6-3 でエーテル化合物の添加量を 3.0mass% にすることによって特に高圧下率側の圧延荷重が低減している。この理由については以下のように考える。図 6-8 は図 6-3 に示した圧延試験後のワークロール写真である。ワークロール中央部に認められる黄色部が黄銅の移着により生じたロールコーティングである。エーテル化合物の添加量が 1.0mass% 以下の場合にはワークロール表面に黄銅材が移着しているが、3.0mass% では材料と接触した跡のみが確認でき、黄銅の移着が認められない。この移着はロールコーティングと呼ばれ、材料のワークロールへの凝着によって生じるものである。また、図 6-9 に図 6-3 に示した圧下率 35%, 45%, および 55% で圧延した後の材料表面顕微鏡写真を示す。圧下率 35% では差がないが、圧下率 45% ではエーテル化合物 0mass%, および 0.1mass% の表面が 35% のものから変化しているのがわかる。さらに、圧下率 55% ではエーテル化合物を 3.0mass% 添加したものを除いた他のすべての表面が変化している。凝着の発生、すなわちロールコーティングの生成により表面様態が変化したものと推測する。以上より、本実験で使用したエーテル化合物を 3.0% 添加することにより、圧延により生じた銅-亜鉛材新生面に十分に吸着し凝着を防止し、その結果圧延荷重が

低減したものと考える。

なお、本エーテル系化合物の 3mass%の添加により圧延荷重に関わる電力を 10～20%低減することが可能となる結果が実圧延機で確認されている。

表 6 - 9 油中摩耗粉濃度の比較, ppm

	試料油 6 - 1	試料油 6 - 2	試料油 6 - 3
純銅	<0.1	0.9	5.9
黄銅	0.2	<0.1	1.0

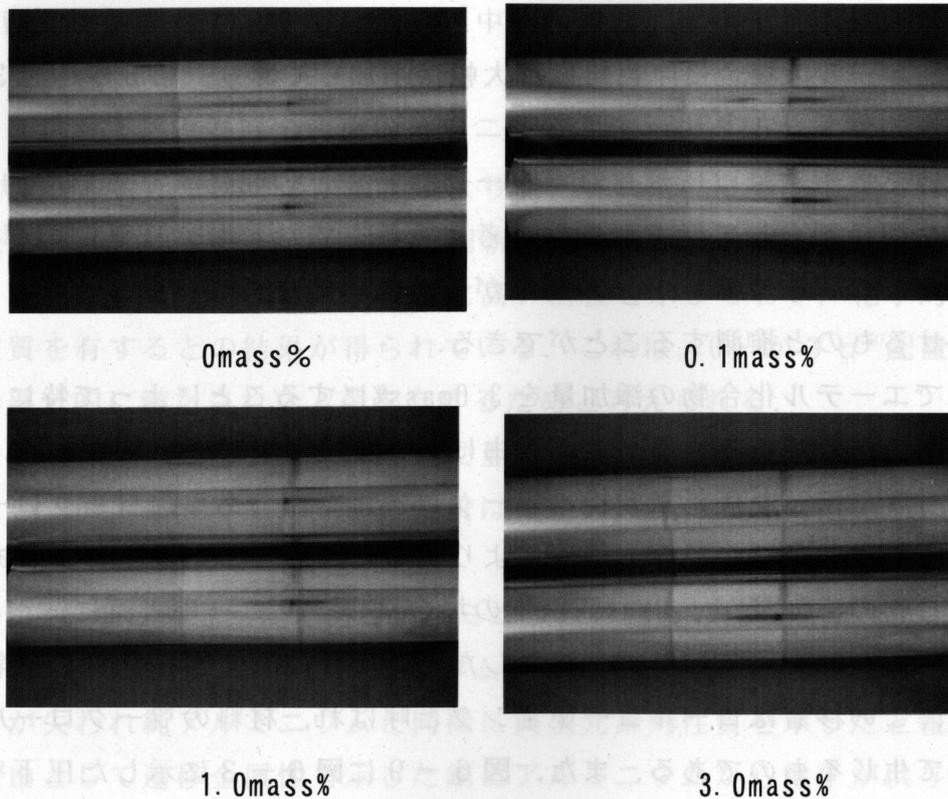


図 6 - 8 ロールコーティングの生成状態の比較

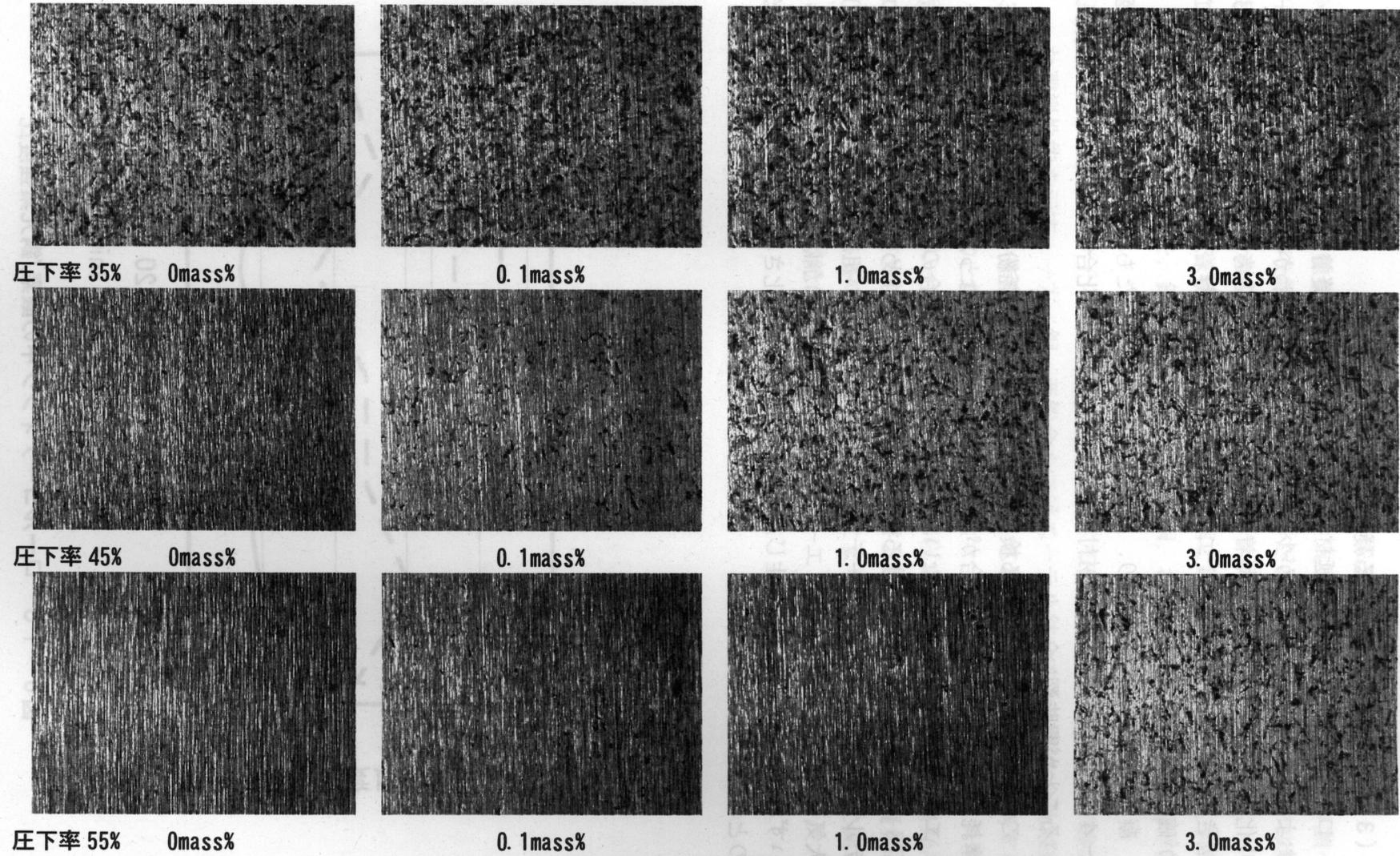


図6-9 圧延後の材料表面顕微鏡写真(170倍)

(3) エーテル化合物による凝着防止能力

ロールコーティングは圧延材がワークロール表面に凝着したものであり、図6-5、および図6-8よりこの量が少なくなっていることがわかる。この結果より、エーテル化合物は圧延中に生じる凝着を防止する効果があると考えられる。このことは平板引き抜きの結果からも推測でき、エーテル化合物の添加が凝着の発生を遅らせていることが確認できる。

凝着を防止することにより、摩耗粉発生量も減少したものと考えられるが、さらに図6-4における油中混入量と材付着量の比率がエーテル化合物の添加によって変化していることが興味深い。

この点に関してはさらなる検討が必要であるが、摩耗粉発生量に対するアプレシブ摩耗と凝着摩耗の支配の割合が油剤の組成によって異なったためと推測している。

エーテル化合物を添加しない場合と2.0%添加した場合のロールコーティング組成をXPSにより測定し、銅に対する酸素の比率(O/Cu)を求め図6-10に示した。エーテルの添加によりロールコーティングはより酸素の多い組成となっている。このOが大気中の酸素由来のものか、エーテル化合物由来のものかは未だ検証できていないが、いずれにしても圧延により生じた新生面が効果的に酸化され、凝着を防止しているものと考えられる。

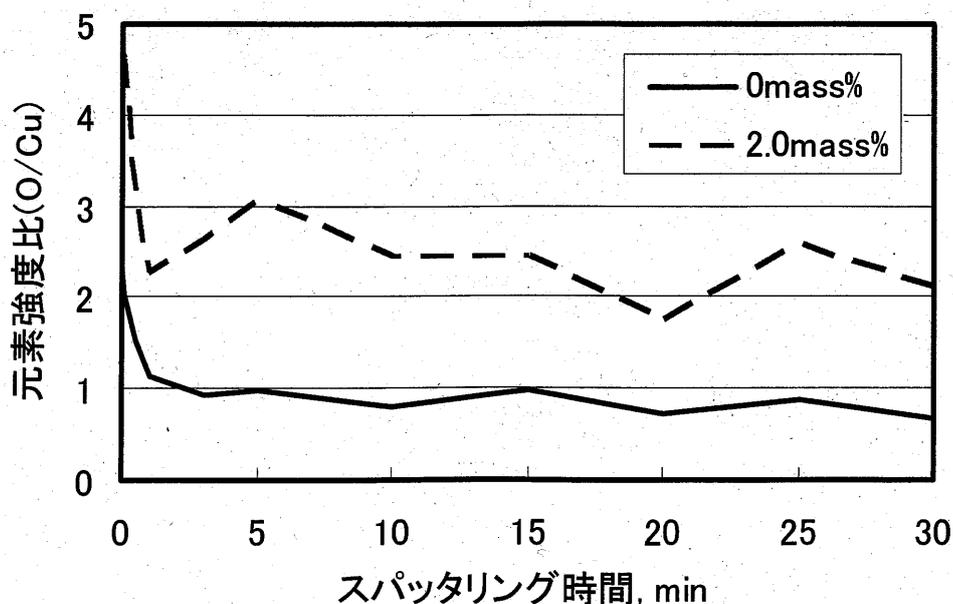


図6-10 ロールコーティング中の酸素/銅元素強度比

6.5 結論

銅系材料に使用される各種材料の新生面の化学的性質を吸着活性の測定により調べ、良好な活性を有する化合物を試験圧延によって評価したところ、分子内にエーテル結合を有する化合物が有効であることがわかった。

- (1) 一般的に使用されている銅系材料の中で、純銅と銅-スズ合金であるりん青銅は遷移金属的性質を、銅-亜鉛合金である丹銅、および黄銅は典型元素的性質を示す。
- (2) 純銅に対しては、分子内にエーテル結合を有する化合物、および脂肪酸が良好な潤滑性能を示す。一方、銅-亜鉛合金にはエーテル結合を有する化合物は効果を示したものの、脂肪酸は効果がなかった。これは、材料の凝着を抑制する効果の差によるものと推測する。
- (3) 本検討に使用したエーテル化合物は 3.0mass%以上添加することにより良好な潤滑効果を示し、さらに摩耗粉発生量を低減させた。この効果は材料の凝着を抑制することによるものと考え、この効果により消費電力削減やろ過に関わる廃棄物の削減が可能となると考える。

第7章 水溶性圧延油の環境配慮化検討

水は優れた冷却性と不燃性、そして価格が安いことにより圧延に対する潤滑剤の基材としては最適の流体であり、難燃性を要求される熱間圧延や、加工速度が大きいため冷却速度が重視される炭素鋼の冷間圧延では水を連続相としたエマルジョン型圧延油が広く用いられている。しかし、エマルジョン型圧延油の潤滑性は分散相である油分の性質と分散した状態から油分が接触弧に取り込まれる度合いの両方が関与するため、均一相であるニート型の圧延油に比べ処方設計が難しいうえに、分散型であるが故の安定性不良、および製品光沢の不均一性といった問題を有している。さらに、いかに厳密な管理をおこなっていても油剤の劣化や機械油の混入などのため定期的に全量もしくは部分的な油剤の入れ替えをする必要がでてくる。その際、廃液には大量の油剤成分が含まれているためそのまま排出することはできず、また、鉱油系のように燃料として焼却排気することもできない。そのため、エマルジョン型圧延油の廃液処理には凝集剤¹¹⁰⁾の使用が一般的であり、さらに、凝集性の劣る非イオン系乳化剤を使用した場合には加熱による分離回収¹¹¹⁾、特殊な凝集¹¹²⁾、処理方法¹¹³⁾などが行われ、多くのコストや手間が必要となる。また、処理し廃液として河川や海に排出される廃液にも総理府や各自治体が定める基準以下であるとはいえ、水溶性の添加剤由来の成分が微量に残存しており環境に対する負荷となっている。

本章では、分離処理が乳化型に比べて容易な基材を用いたソリューション型圧延油に着目し、まず、7.1項で冷却性に加え高压下での粘度が低いといった水の性質を生かした圧延油の性能を変形抵抗の高いステンレス鋼を材料に用いて他のタイプの油剤と比較した。さらに、7.2項でソリューション型油剤の性能に大きく影響するポリマーの熱分離挙動、および油性剤の作用機構について検討を行った。

7.1 ソリューション型圧延油の性能評価

7.1.1 実験方法

(1) 圧延試験

試験用の圧延機を用いて JIS SUS430 帯鋼のリバース圧延を行い、一定の圧延条件下における圧延荷重、圧延後の材料表面温度と表面光沢、および摩耗粉発生量を測定した。試験条件を表7-1に示す。

試料油は水溶性ポリマー（ポリアルキレングリコール、平均分子量 240、試料油

7-7のみ平均分子量 540), 油性剤 (オレイン酸ナトリウム), 水からなるソリューション型圧延油を試作し, ニート型, およびエマルジョン型と比較した. また, ソリューション型については組成の違いについても評価を実施した. 試料油の動粘度を表7-2に示す. なお, 試料油7-2はエマルジョン型の試料油7-3の原液である.

表7-1 圧延試験条件

条件 I	材料	JIS SUS430 2B	
	材料のサイズ, mm	0.5 (厚), 50 (幅)	
	圧延速度, m/min	100	
	圧下率, %	25 (1~3パス), 30%~ (4パス)	
条件 II	材料	JIS SUS430 アズロール	
	材料のサイズ, mm	0.05 (厚), 75 (幅)	
	圧延速度, m/min	100	
	圧延荷重, kN	100	
ワークロール	直径, mm	51	
	表面粗度 (Ra), μm	0.03	

表7-2 試料油剤の添加剤組成と動粘度

試料油	7-1	7-2	7-3	7-4	7-5	7-6	7-7
鉱油	80	77.5	7.75	-	-	-	-
エステル	20	20	2	-	-	-	-
ノニオン系界面活性剤	-	2.5	0.25	-	-	-	-
ポリアルキレングリコール	-	-	-	50	50	-	16
オレイン酸ナトリウム	-	-	-	1	-	1	1
水	-	-	90	49	50	99	83
油剤のタイプ	ニート		エマルジョン	ソリューション			
動粘度 (40°C), mm^2/s	6.58	7.65	0.77	8.52	7.87	0.80	3.78

(2) 光沢性

圧延後のステンレス表面の光沢度は, 下側のワークロールと接している光沢面を圧延方向に対し直角に, スガ試験機製カラーコンピュータ SM-2 により入射角 60° で測定した.

7. 1. 2 結果

(1) 潤滑性の評価

油剤のタイプによる違いを図7-1, 7-2および7-3に示す。図7-1に示すように圧延条件Iで行った試験においては、ニート型に比べ含水型であるソリューション型およびエマルジョン型の方が低い荷重を示した。

図7-2には、加工条件の厳しくなる4パス目においてBland & Fordの式¹¹⁴⁾により圧延荷重から逆算した摩擦係数を示した。ソリューション型はエマルジョン型よりも摩擦係数が低い傾向があり、圧下率が大きいほどその差が大きくなった。

図7-3に示すとおり、圧延条件2では、厚さ0.05mmのアズロール材(0.35mmの2B材を圧延したもの)を0.03mmまで圧延するためにニート型の試料油7-1では10パス以上を要するのに対して、ソリューション型の試料油7-4ではパス数を半分以下に削減でき、試料油7-1よりも潤滑性に優れていることが確認できた。

さらにパス回数を増やした際の圧延可能な最小板厚は試料油7-1の0.028mmに対し、試料油7-4では0.014mmであった。

次に、ソリューション型の組成による違いを図7-4に示した。水だけで圧延した場合は潤滑性不良のため2パス以降は圧延が不可能だったのに対し、ポリマーを加えることにより4パスまでの圧延が可能となり、ポリマーの添加効果が確認できた。また、油性剤のみを水に添加した試料油7-6においても4パスまでの圧延が可能になり、その効果はポリマーのみを添加した場合よりも大きかった。さらに、ポリマーと油性剤を併用することにより潤滑性はより向上した。

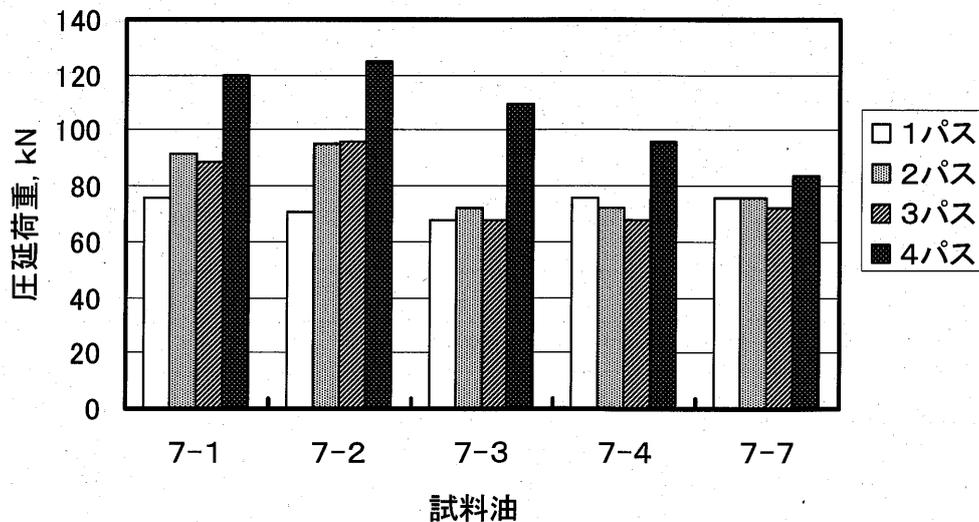


図7-1 圧延荷重の比較 (条件I : 圧下率30%)

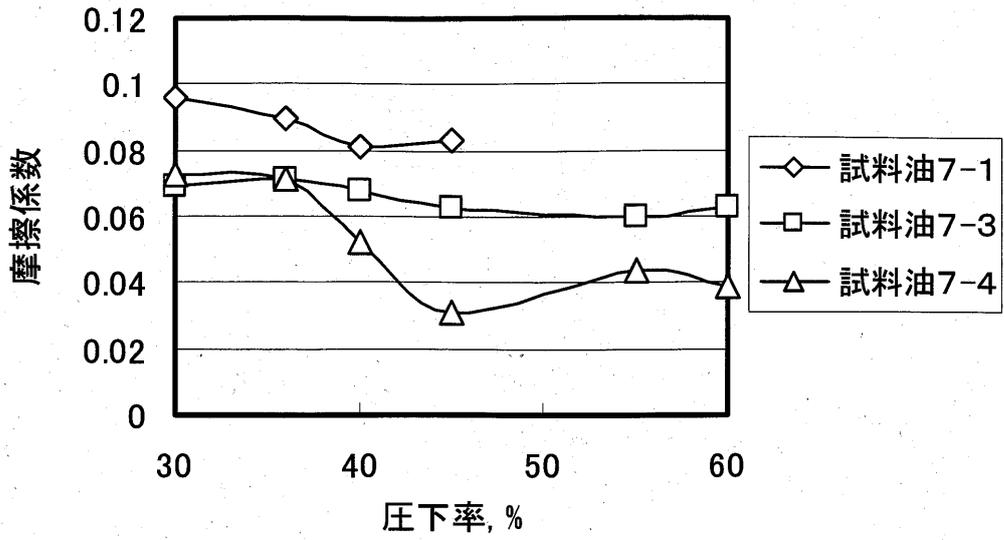


図7-2 摩擦係数の比較 (条件I)

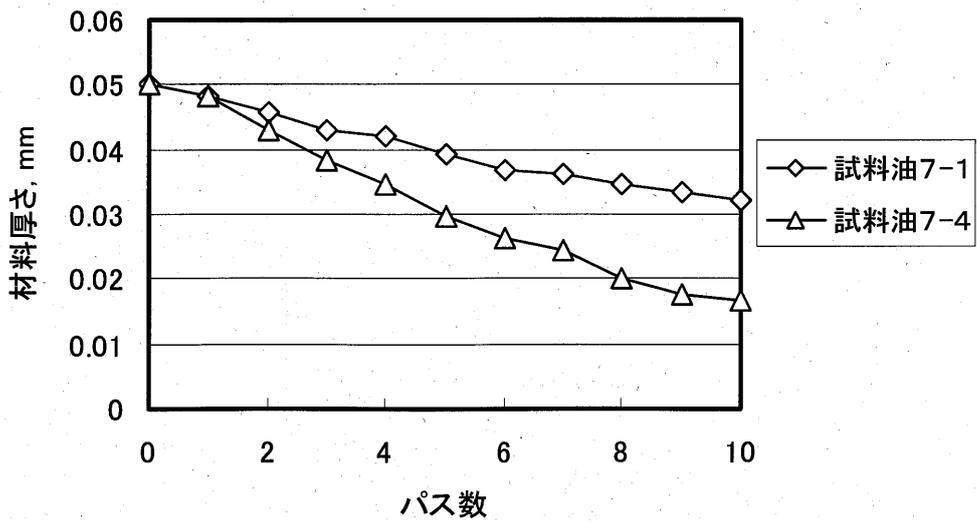


図7-3 材料厚さの変化 (条件II)

(2) 光沢性の評価

圧延条件 I における圧延後の材料表面光沢値を図 7-5 に示した。ニート型の試料油 7-1，および油性剤だけを水に溶かした試料油 7-6 は 2 パス目以降ほぼ一定の光沢値を示すのに対し，エマルジョン型の試料油 7-3 およびポリマーを含むソリューション型の試料油 7-4，7-5 は圧延回数と共に光沢値が徐々に向上することがわかった。図 7-6 に示した試料油 7-1 と 7-4 についての 2 パス目以降の光沢値と総圧下率の関係でも同様の傾向を示した。

次に，圧延条件 1 の 3 パス目における表面光沢値と摩擦係数の関係を図 7-7 に示す。油性剤を含まない試料油 7-5 を除くソリューション型とエマルジョン型では表面光沢値と摩擦係数が良く対応し，同程度の光沢の場合はニート型の試料油 7-1，エマルジョン型の試料油 7-3 の原液である試料油 7-2 に比べ，より低い摩擦係数を示した。

(3) 摩耗粉発生量の評価

圧延条件 1 において 4 パス圧延終了時の摩耗粉発生量（油中混入分+材料付着分）を Fe 濃度として求めた結果を表 7-3 に示した。ニート型に比べソリューション型やエマルジョン型では摩耗粉量が非常に少なかった。

(4) 材料表面温度

3 パス目における出側材料温度を表 7-4 に示した。ニート型の場合に到達温度が最も高いが，試料油間の差は最大でも 20℃ となりそれほど大きな差ではない。

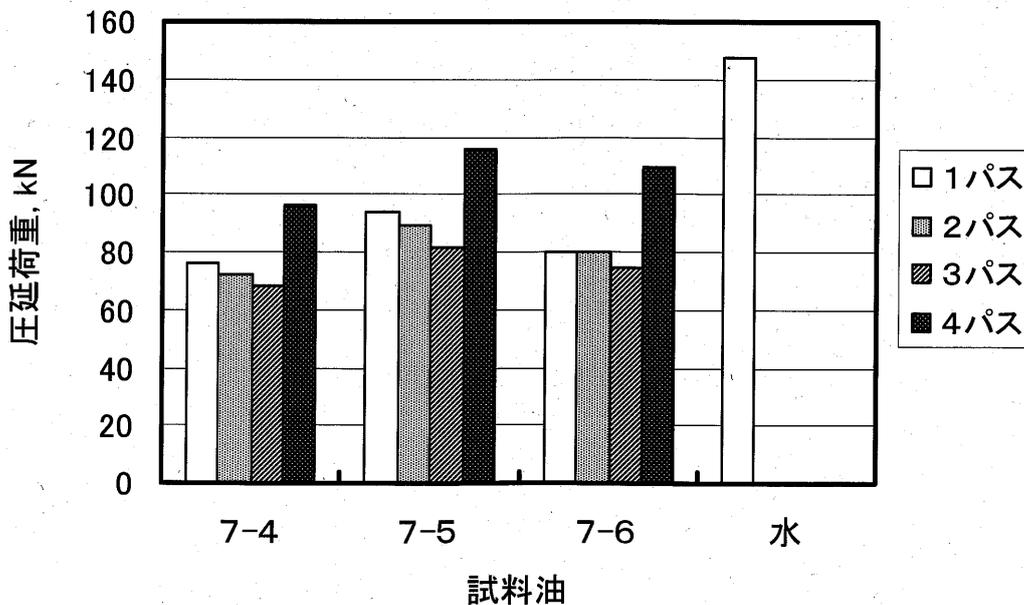


図 7-4 圧延荷重の比較 (条件 I : 圧下率 30%)

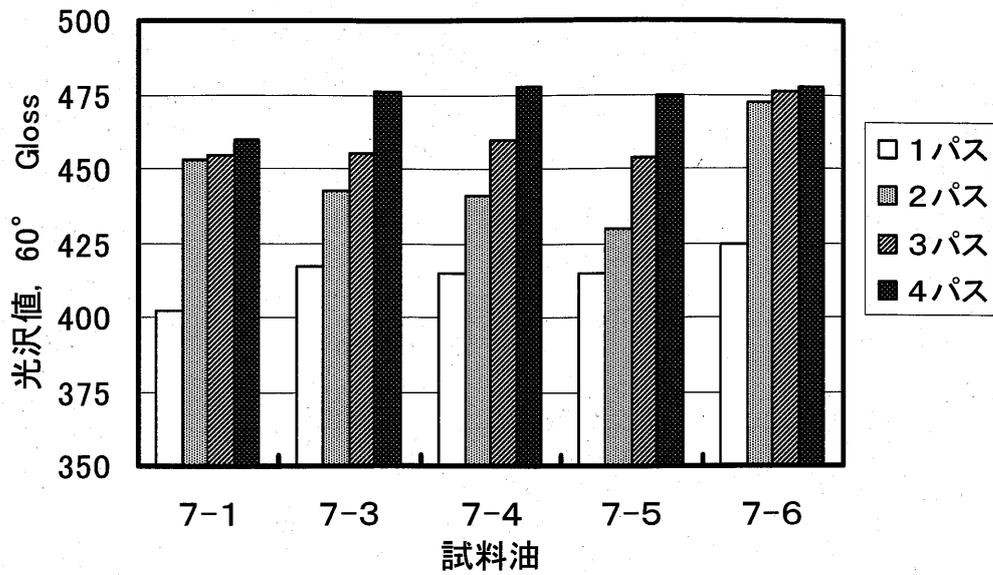


図 7-5 表面光沢値の比較 (条件 I : 圧下率 30%)

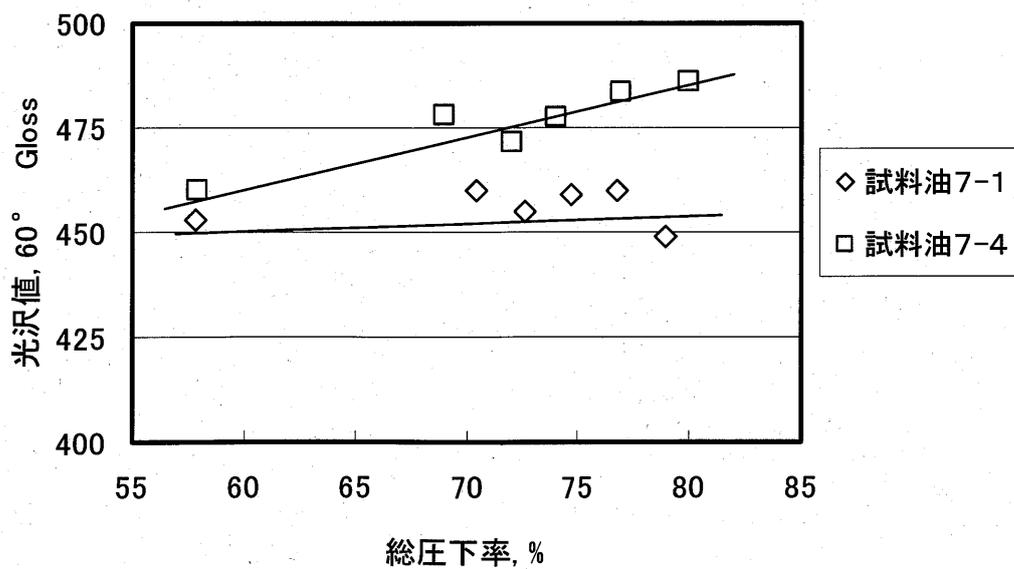


図 7-6 表面光沢値と総圧下率の関係 (条件 I)

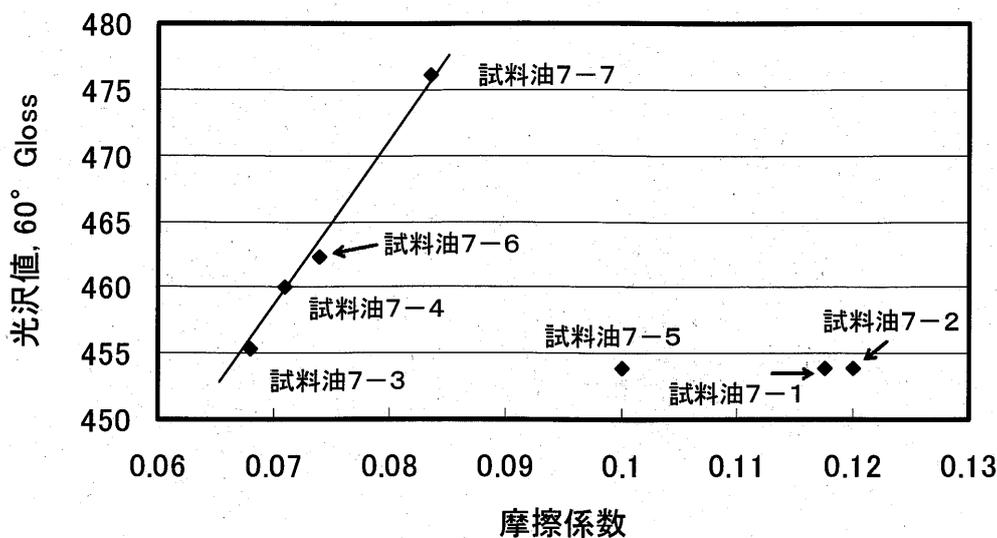


図7-7 表面光沢値と摩擦係数の関係 (条件1 : 3パス目)

表7-3 摩耗粉発生量の比較

試料油	7-1	7-2	7-3	7-4	7-5	7-6	7-7
摩耗粉量 (Fe) , ppm	91	120	11	22	38	7	8

表7-4 材料温度の比較

試料油	7-1	7-2	7-3	7-4	7-5	7-6	7-7
材料温度, °C	127	130	118	110	118	14	126

7. 1. 3 考察

(1) 潤滑性

ソリューション型の油剤を使用した場合に、特に高圧下条件でニート型に比べて優れた潤滑性を示す理由としては、①水の高圧粘度が低い、②水溶性ポリマーの熱分離、③水の冷却性による微細接触点の焼きつき防止、の3点が考えられる。

①水の高圧粘度：従来、エマルション型の圧延油では有効成分である油分がいかに接触弧内に取り込まれるかが問題とされ、水そのものの潤滑性は無視されてきた。しかし、均一相をなすソリューション型の場合には水の物性、特に高圧下における粘度が

低いことが重要な意味を持つものと思われる。ステンレス鋼のように硬い材料では接触弧内の圧力が非常に高くなるため、高圧下における油剤の粘度上昇も非常に大きく、油剤膜のせん断抵抗における粘性抵抗の影響が大きくなる¹¹⁵⁾。

表7-5には落球式高圧粘度計で測定した試料油の粘度圧力係数を水の値¹¹⁶⁾と共に示した。水の圧力粘度係数 α が非常に小さいことがわかる。一方、今回使用した水溶性ポリマーは鉱油を主成分とするニート型の試料油7-1に対して比較的低い粘度圧力係数を示しているが、これを水に溶解することによっていっそう粘度圧力係数が低減し試料油7-4のような値になっており、そのために高圧下圧延にて効果を示したものと推測する。

表7-5 粘度圧力係数の比較

	7-1	7-4	ポリマー (7-4に使用)	水
粘度圧力係数, GPa ⁻¹	10.5	4.34	8.71	1.00

圧延条件2では材料厚さが小さいこともあって次項以下で述べる熱分離や焼きつきは考えにくい。したがって、ここで見られる潤滑性の違いは主として粘度圧力係数の違いによるものと推測する。

圧延可能な最小板厚 h_{\min} は次式(7-1)で表されるように、接触弧内の平均摩擦係数 μ に比例する。

$$h_{\min} = 3.58D\mu(k-q)/E \quad (7-1)$$

ただし、D:ワークロールの直径、k:材料の変形抵抗、q:張力、E:ワークロールのヤング率、である。

試料油7-4を用いると試料油7-1に比べて h_{\min} が1/2になるということは、 μ も1/2になることを意味する。一方、接触弧入り口の膜厚は圧力粘度係数に比例するので²³⁾、表7-5に示した粘度圧力係数の値から試料油7-4使用時の膜厚は試料油7-1の場合に比べて約1/2になり、したがって接触率は高く、 μ も高くなるといえる。それにも関わらず μ が1/2と低いことは、粘度圧力係数の差のほうが大きく影響しているといえる。

②ポリマーの熱分離: PAG(ポリアルキレングリコール)系の水溶性ポリマーは無水の状態ではn-パラフィンと同じようなジグザグ型の構造をとっているが、水溶液の状態ではメアンダー型と呼ばれるねじれた構造となり、外側に向けた酸素原子に水分子が配位している。ところが、ある一定以上の温度になると水素結合が切れることにより水分子がはずれて溶解性を失い、ポリマーが水溶液中から分離する性質を有している¹¹⁷⁾。

このため、圧延時にワークロールの温度がある程度以上上昇するとロールの周辺には

分離したポリマーが付着し、これとバルクの試料油が混合することにより接触弧に引き込まれる液の粘度はバルクの値よりも高くなっているものと考えられる。さらに、粘度増加により液膜が厚くなりロールと材料の接触率が低減し潤滑性が向上したものと推測する。

条件 I で圧延した場合、試料油 7-4 よりバルク粘度が低いにも関わらず試料油 7-7 の方が潤滑性に優れる理由は、試料油 7-7 に使用したポリマーがより高分子量で粘度が高いため、熱分離を起こした際の液膜がより厚くなったためと考える。

ところで熱分離により接触弧に導入される試料油のポリマー濃度が高くなると、水の割合はバルクの場合と比べて低くなり、高圧粘度はバルクよりも高くなる。そのため①で考察した潤滑性は低下するはずである。したがって、潤滑性に対して高圧粘度と膜厚のどちらの影響が支配的かは圧延条件によって決まる潤滑状態によるものと思われる。

圧延時における潤滑性と滴下法による油膜厚さとの関係を求めた結果、油膜厚さのパラメータ RLI 値がおよそ $10^5 \text{cSt} \cdot \text{m}/\text{min}$ 以上では流体潤滑になることが報告されている¹¹⁸⁾。これを本実験条件にあてはめると、試料油試料油 7-4 の場合、条件 2 では RLI 値が $10^5 \text{cSt} \cdot \text{m}/\text{min}$ 以上となり、ほぼ完全に流体潤滑領域にあり、このため、高圧粘度の違いが大きく現われたものと推測する。

一方、条件 I の場合では同じ試料油 7-4 で RLI 値は約 $2 \times 10^4 \text{cSt} \cdot \text{m}/\text{min}$ で混合潤滑領域にあると言える。したがって接触率低下の効果の方が大きく現われたものと考えられる。さらに熱分離した場合のポリマー相中には、かなりの水分が含まれるため、熱分離によりポリマー濃度が増加した試料油の圧力粘度指数はそれほど大きく変わらないと考えられる。この熱分離の詳細については次項で検討する。

③焼きつき防止：小倉ら¹¹⁸⁾は水の優れた冷却性に関し報告しているが、今回の実験条件下では表 7-4 に示したように材料温度にはそれほど大きな影響は見られず、出側材料温度で $10 \sim 20^\circ\text{C}$ 程度の差でしかなかった。したがって、潤滑性に影響を与えるのは、このようなマクロな冷却性ではなく、材料とロールの接触点におけるヒートスポットを冷却性および蒸発潜熱の大きい水が効果的に冷却して微細な焼付きを防止するという作用であると考えられる。ただし、ここで言う微細な焼付きとは目視で判定可能なヒートスクラッチとは異なり、顕微鏡で観察して初めて判定できる程度のものである。

圧延後の材料表面を原子間力顕微鏡 (AFM) で観察すると、図 7-8 に示すようにソリューション型の試料油 7-4 では圧延方向に対して平行に認められるワークロールの研磨目の転写が明確でなく、さらにオイルピット状の窪みが確認できる対して、ニート型の試料油 7-1 ではワークロールの研磨目の転写が明確で、焼付きによると思われる盛り上がったピークが認められることから上述の構造が推定できる。また、試料油 7-2 を水に分散させた試料油 7-3 が接触弧に導入される油量は、試料

油 7-2 よりも少ないと推定されるにも係わらず試料油 7-2 よりも圧延荷重が低く、摩耗粉発生量が非常に少ないのも、接触弧に導入されるのが油分だけでなく水分も含まれており、これが微細な焼付き防止に役立っているものと考えられる。

図 7-7 において試料油 7-5 のみが他の含水型の試料油と異なる傾向を示したのは、試料油 7-5 が油性剤を含まないため、含水型ではあるがニート型に近い微細な焼付きが一部生じたためと推測する。

(2) 光沢性

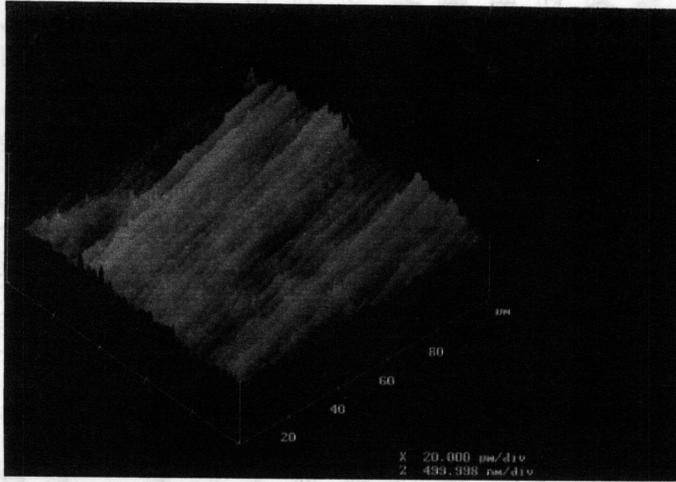
AFM による材料表面の解析結果からも明らかなようにニート型とソリューション型では表面光沢を支配する因子はかなり異なったものであることが分かる。すなわち、試料油 7-4 では低圧下率においてはオイルピットなどの窪みが見られ、圧下率の上昇とともに窪みが減少するのに対し、試料油 7-1 では低圧下率領域においても窪みは殆ど認められない反面、焼付きと思われる盛り上がった傷があり、これらが光沢低下の原因になっているものと思われる。

これらの窪み深さと盛り上がりのピーク高さを AFM 像の $10\mu\text{m}\times 10\mu\text{m}$ の視野で高い方から 10 点求め、3 視野で平均したものを図 7-9、7-10 に示した。試料油 7-1 では窪みが検出されなかったため図 7-9 には試料油 7-4 のデータのみを示してある。

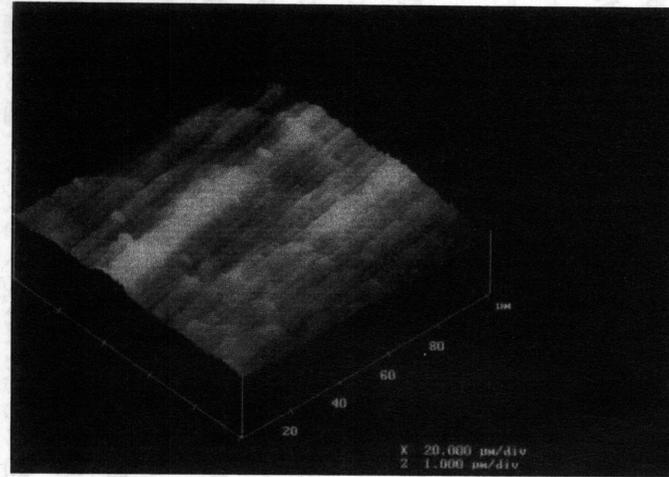
ソリューション型で見られる窪みは油剤の封じ込みにより発生したものと思われ、熱分離による油剤粘度の上昇もオイルピットの生成を助長していると思われる。しかし、ニート型の場合にオイルピットが全く発生しないとは考え難い。したがって、ニート型では、摩耗粉発生量が非常に多いことから想像されるように、材料表面の組織がロール表面にロールコーティングとして移着し、取り除かれること、および微細な焼付きで表面が荒れることによりピットが目立たなくなることが考えられる。含水型圧延油が一般に光沢性の変る原因はこのような摩耗が抑制されるためといえる。

従来、圧延製品の光沢性については主としてオイルピットの多少のみで議論され、解析が行われてきたが、今後はロールコーティング¹¹⁹⁾、¹²⁰⁾ を経由する摩耗の影響も考慮することが必要であろう。

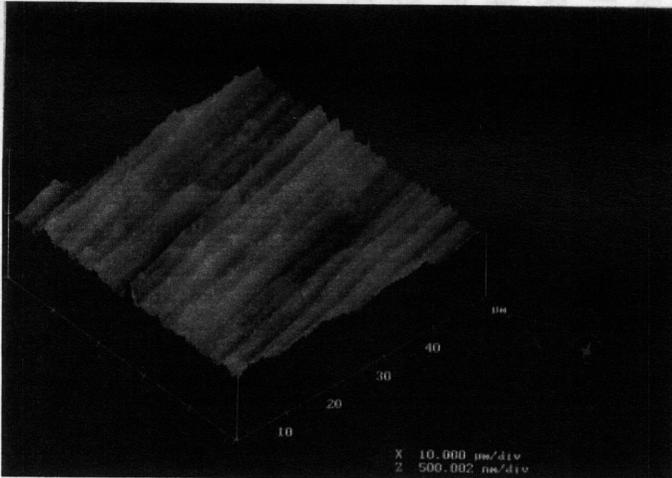
次に、ピーク高さについてみると、試料油 7-4 の場合、図 7-8 では試料油 7-1 で見られるようなピークが認められないのに、計算上は図 7-10 に示したように大きな値として求められた。これはプロットの分布を図 7-9 と比べると分かるように、ピーク高さの検出に窪みの値が反映されたためと思われる。



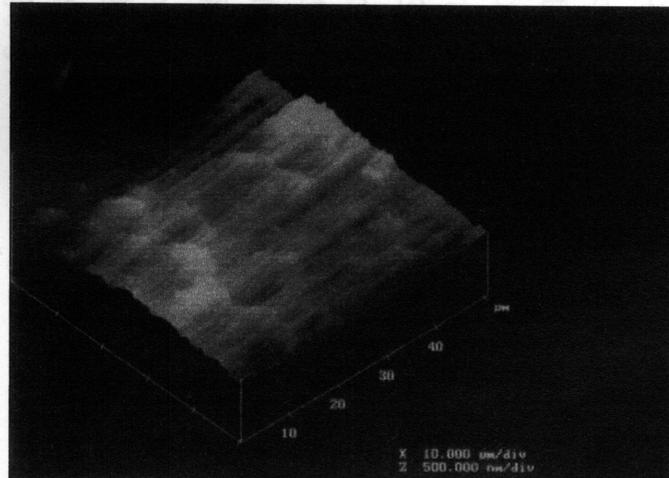
試料油 7-1 観察視野 100 μ角



試料油 7-4 観察視野 100 μ角



試料油 7-1 観察視野 50 μ角



試料油 7-4 観察視野 50 μ角

図 7-8 AFM による表面観察

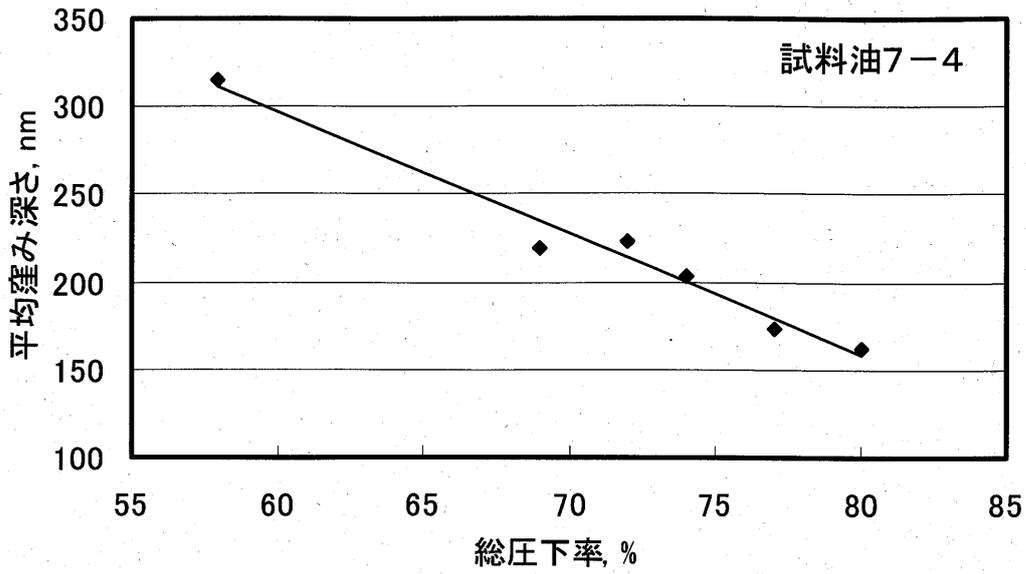


図 7 - 9 平均窪み深さと総圧下率の関係

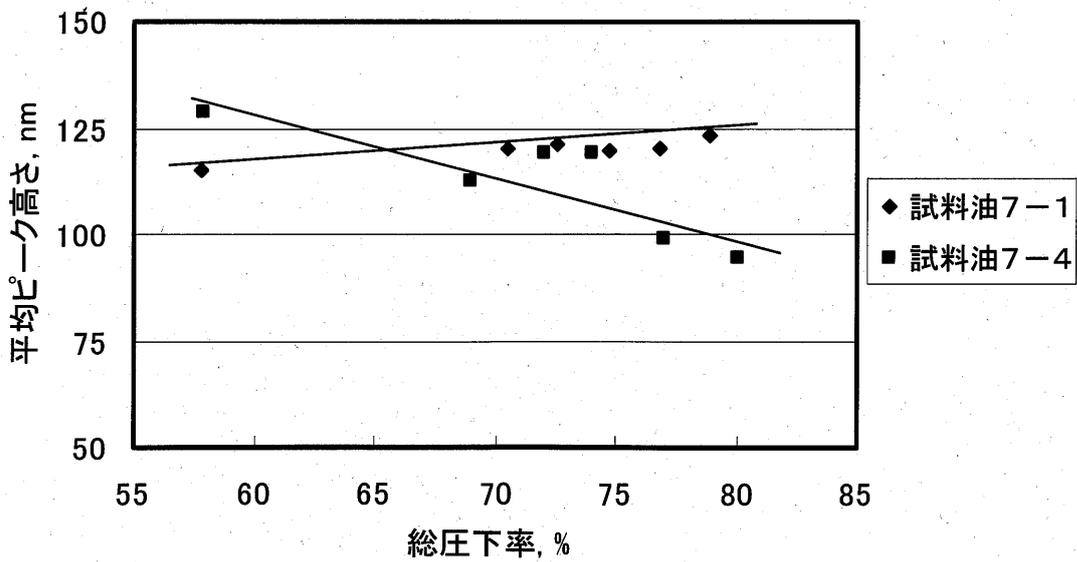


図 7 - 1 0 平均ピーク高さと総圧下率の関係

7. 1. 4 結論

難燃性を有し、かつ均一系なためニート型と同じように扱え、廃水処理が容易な圧延油開発の可能性を探るため、ソリューション型圧延油剤を試作し、ステンレス鋼の冷間圧延における性能をニート型圧延油と比較した結果、次のような特徴を有することを明らかにした。

- (1) 潤滑性が優れ、とくに高圧下条件において、その差が顕著である。
- (2) 光沢性は高圧下条件ではニート型と同等以上であるが、低圧下条件においてはニート型より劣る。
- (3) ソリューション型油剤の潤滑性が優れる理由としては、水の高圧粘度が低いこと、水溶性ポリマーの熱分離、水の冷却性による微細な接触点の焼付き防止、の3点が考えられる。
- (4) ポリマーが熱分離することによりロール周辺の油剤粘度が上昇し、油膜厚さが増大して接触率は低下すると思われる。一方、ソリューション型油剤で表面光沢性が劣る理由としては、接触率低下によるオイルピットの増加に加えてニート型に見られるような微細焼付きによる材料表面の摩耗が抑制されることが考えられる。

7. 2 水溶性ポリマーの熱分離挙動

7. 2. 1 はじめに

前項にて、廃液処理がエマルジョンに比べ容易と考えられるソリューション型圧延油剤の可能性を検討した結果、ステンレス鋼の圧延に供した場合、ニート型に比べ、とくに圧下条件の厳しい場合に優れた潤滑性を示す事を明らかにした。

しかし、低圧下条件の場合、ソリューション型では同じ粘度グレードのニート型油剤に比べて圧延後の材料表面のオイルピットが多く、光沢が低い傾向があり、これは増粘剤として使用した水溶性ポリマーが圧延加工で温度上昇したロール表面で熱分離を起こし、接触弧へ導入される液膜の粘度がバルク粘度よりも高くなるためと推定した。

本項では、高温および高圧下における水溶性ポリマーの熱分離状態を確認し、ポリマーの熱分離性が圧延性能に与える影響を明らかにするとともに、もう一つの構成要素である油性剤の作用についても評価した。

7. 2. 2 実験方法

(1) 圧延試験

試験用圧延機により SUS430 帯鋼を圧延し、前項と同様に厚さ 0.5mm の 2B 材を用いた場合（条件Ⅰ）と厚さ 0.05mm のアズロール材を用いた場合（条件Ⅱ）について試験を行い、圧延時の荷重、圧延後の材料の表面温度、表面光沢を測定した。試験条件を表 7-6 に示した。

(2) 熱分離性

熱分離温度（以下 HST と略す）の測定は次の方法で行った。

常圧の場合は試料油を 100ml のガラススクリュウ管に入れ、これを空気浴中で静置して徐々に温度を上昇させ液が透明から白濁に変わる温度を目視で判定した。熱分離は温度に対して非常に敏感で、測定精度は±1℃以内であった。

熱分離した後の水層とポリマー層の性状を測定する場合には、共栓付き分液漏斗に入れた試料油を HST よりも 5℃以上高い温度で静直して分離させた後、液温が低下しないうちに素早く分別した。

高圧の場合は落球式粘度計用の高圧容器を用い、落体を取り除いた状態で試料油を封入して加圧・昇温し、本来は球の通過を測定するために使用するフォトセルにより液の熱分離による濁りを判定した。

(3) 試料油

ソリューション型油剤としては、前項と同様に水溶性ポリマー（ポリアルキレングリコール）と油性剤をそれぞれ水に溶解したものをを用いた。また比較試料としてニート型圧延油（試料油 7-1）を用い、試料油の組成および粘度を表 7-7 に示した。

試料油 7-7 ~ 7-9 に用いたポリマーは試料油 7-4 に用いたポリマーと同じ原料から合成したものであるが、粘度が異なる（重合度が異なる）ものであり、試料油粘度が同じレベルになるようにポリマー濃度を調整した。

試料油 7-10 ~ 7-12 に使用したポリマーは HST の値を変えるため原料を変えて合成したものである。一方、試料油 7-3 ~ 7-15 は油性剤処方を変えたものである。

表 7-6 圧延試験条件

条件 I	材料		JIS SUS430 2 B
	材料のサイズ,	mm	0.5 (厚), 50 (幅)
	圧延速度,	m/min	100
	圧下率,	%	25 (1 ~ 3 パス), 30% ~ (4 パス)
条件 II	材料		JIS SUS430 アズロール
	材料のサイズ,	mm	0.05 (厚), 75 (幅)
	圧延速度,	m/min	100, 50
	圧延荷重,	k N	100
ワークロール	直径,	mm	51
	表面粗度 (Ra),	μ m	0.03

表 7-7 試料油剤の添加剤組成と動粘度

試料油		7-1	7-4	7-7	7-8	7-9	7-10
エステル,	%	20	-	-	-	-	-
ポリアルキレングリコール,	%	-	50	16	30	50	50
動粘度 (40°C),	mm ² /s		20	350	20	8	20
オレイン酸ナトリウム,	mol/l	-	0.033	0.033	0.033	0.033	-
オレイン酸トリエタノーアミン,	mol/l	-	-	-	-	-	0.032
オレイン酸,	mol/l	-	-	-	-	-	-
動粘度 (40°C),	mm ² /s	6.58	7.47	3.78	3.50	5.52	7.87
HST,	°C	-	60	58	58	58	56

表 7-7 試料油剤の添加剤組成と動粘度 (続き)

試料油		7-11	7-12	7-13	7-14	7-15	7-16
エステル,	%	-	-	-	20	20	2
ポリアルキレングリコール,	%	50	50	30	30	30	50
動粘度 (40°C),	mm ² /s	20	20	20	20	20	20
オレイン酸ナトリウム,	mol/l	-	-	0.033	-	-	-
オレイン酸トリエタノーアミン,	mol/l	0.032	0.032	-	0.032	0.032	-
オレイン酸,	mol/l	-	-	0.035	-	0.035	-
動粘度 (40°C),	mm ² /s	7.17	7.27	4.00	3.55	4.70	0.80
HST,	°C	78	>100	58	56	56	55

7. 2. 3 実験結果

(1) 圧延試験

条件 I で圧延した場合の荷重を図 7-11 および図 7-12 に示した。また、一部の試料油 7-1, 7-4, 7-8 について Bland & Ford の式¹⁴⁾により圧延荷重から逆算した摩擦係数を図 7-13 に示した。同一ポリマーで添加量を変えた試料油 7-4 と 7-8 では添加量が多く高粘度の試料油 7-4 の方が荷重は低い、その差は小さかった。また、ポリマーの分子量による違いを液の粘度が同レベルの試料油 (試料油 7-7 ~ 7-9) で比較すると、高分子量のポリマーを少量添加したものの方が低い荷重を示した。

HST の違いによる影響は、試料油 7-10 ~ 7-12 を比較すると分かるように、全般に HST の低い液ほど荷重が低くなる傾向を示したが、それほど大きな差はなかった。

油性剤の種類による影響は、試料油 7-8, 7-13 ~ 7-15 を比べると分かるように、ナトリウム塩を使用した処方よりもアミン塩を使用した処方の方が優れた潤滑性を示した。一方、ナトリウム塩やアミン塩処方に更に脂肪酸を追加

してもあまり効果はなかった。

次に、条件Ⅱにより薄いアズロール材を一定荷重で圧延した場合の摩擦係数を図7-14に示した。

条件Ⅰの場合とは異なり、ポリマーの添加量が多く液粘度が高い試料油7-4と添加量が少なく液粘度が低い試料油7-8とは潤滑性に大きな差があり、粘度が低い試料油7-8は試料油7-4よりも遥かに高い摩擦係数を示し、ニート型の試料油7-1に近い潤滑性であることが分かった。また液粘度が高い試料油7-4でも圧延速度を低くすると摩擦係数は試料油7-8と同じレベルまで上昇した。

(2) 表面光沢

圧延後の材料の表面光沢を図7-15に示した。ポリマーの種類や濃度による影響は摩擦係数ほど明瞭でないが、図7-11と比較すると分かるように潤滑性の良い(荷重の低い)試料油の方が光沢を下げる傾向が認められた。

圧延後の表面温度は、条件Ⅰの場合は表7-8に示したようにニート形の試料油7-1を除いて試料油間の差は殆んどなかった。一方、条件Ⅱでは油剤の種類に関わらず表面温度は低く、常に50℃以下であった。これは条件Ⅰに比べて圧延材料が非常に薄いことおよび圧下率が低いことから、発生熱量が少なく、ロール表面の温度上昇が低いことに起因していると思われる。

(3) 熱分離性

試料油7-4に使用した水溶性ポリマーの濃度とHSTとの関係を図7-16に示した。濃度が50%以下の添加量の場合、HSTはほぼ一定の値を示した。油性剤を含む試料油のHSTについては表7-7に示したようにポリマーのみの場合より10℃程度高くなった。重合度のみを変えて合成した粘度の異なるポリマーを使用した場合、ポリマーの粘度や添加量を変えても試料液による差は殆んどなかった。圧力の影響については試料油7-4について求めた結果を図7-17に示した。HSTは圧力が高い程上昇し、0.5GPaにおいては常圧時に比べて約50℃高い値を示した。

試料油7-8について熱分離後の水層とポリマー層の比率および各層の組成を求めた結果は表7-9に示した通りで、分離後においてポリマー層の体積が添加量以上に増加しているのは、水相中にはポリマーが殆んど溶解していないのに対してポリマー相中には約10%の水が溶解しているためである。この傾向はポリマーの重合度が異なる場合でもほぼ同等であった。油性剤濃度は、試料油7-8の場合、水層の方がポリマー層より低くなったが、これは油性剤処方により異なる結果となった。

ポリマーが同じで油性剤を変えた場合の熱分離後のポリマー層中の油性剤濃度を表7-10に示した。脂肪酸塩による違いは、試料油7-8, 7-13と試料

油 7-14, 7-15 とを比較すると分かるように, ポリマー層中の濃度はアミン塩の方が若干高くなった. また, 脂肪酸塩だけを使用した試料油 7-8, 7-14 に比べて脂肪酸を過剰に加えた試料油 7-13, 7-15 の場合, 過剰な脂肪酸の大部分がポリマー層中に分配した.

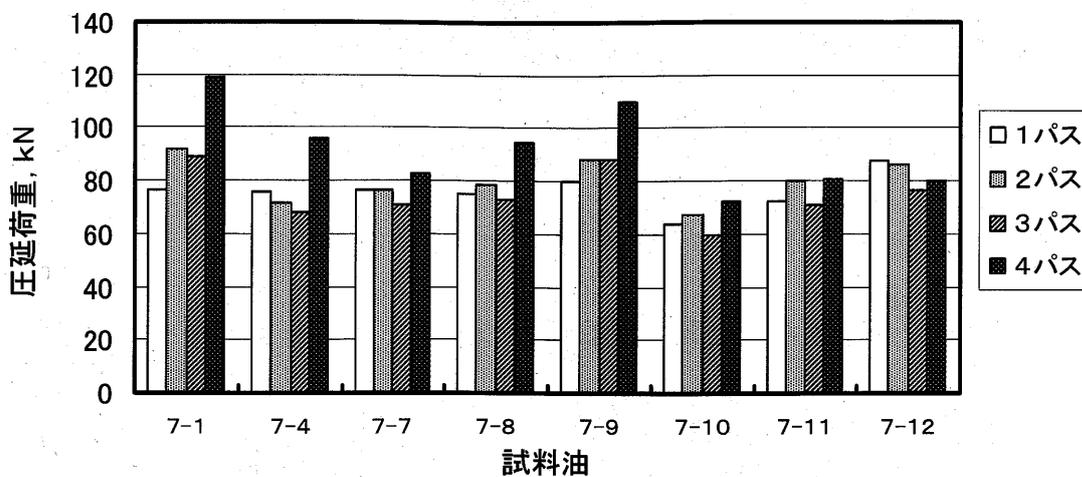


図 7-11 圧延荷重の比較 (条件 I)

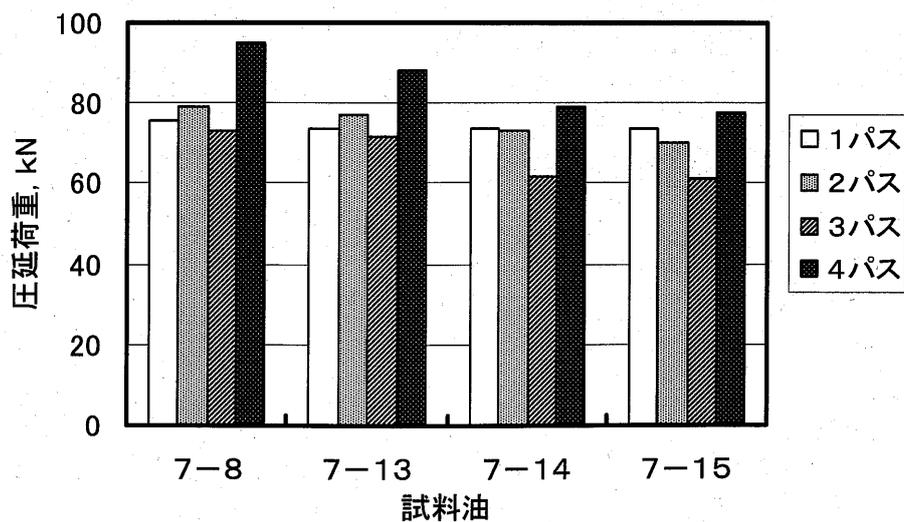


図 7-12 圧延荷重の及ぼす油性剤組成の影響 (条件 I)

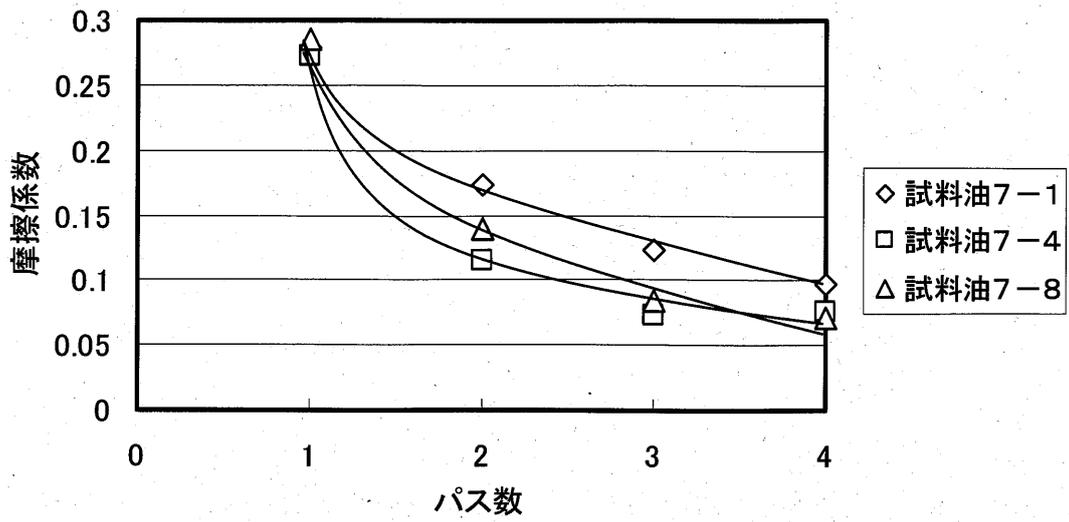


図 7 - 1 3 摩擦係数の比較 (条件 I)

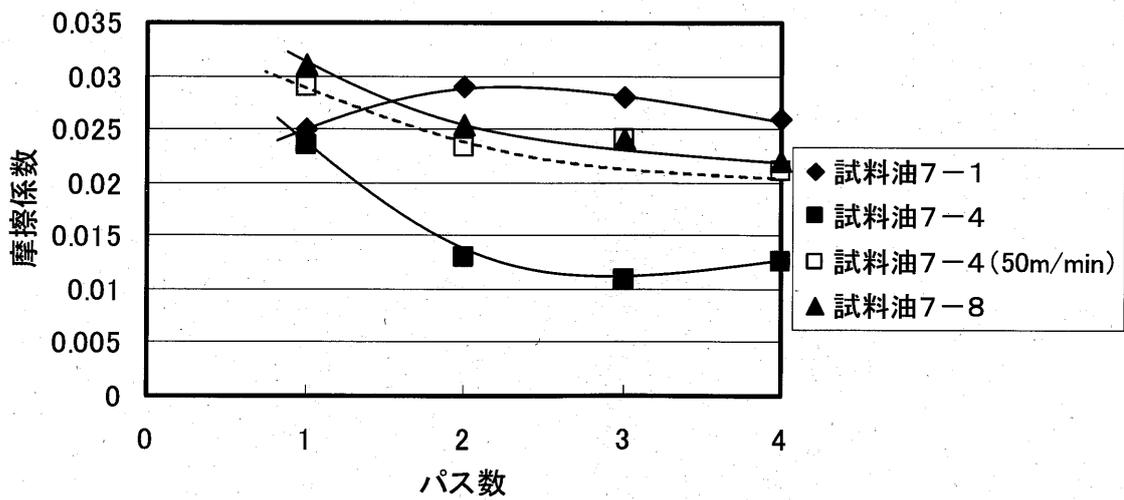


図 7 - 1 4 摩擦係数の比較 (条件 II)

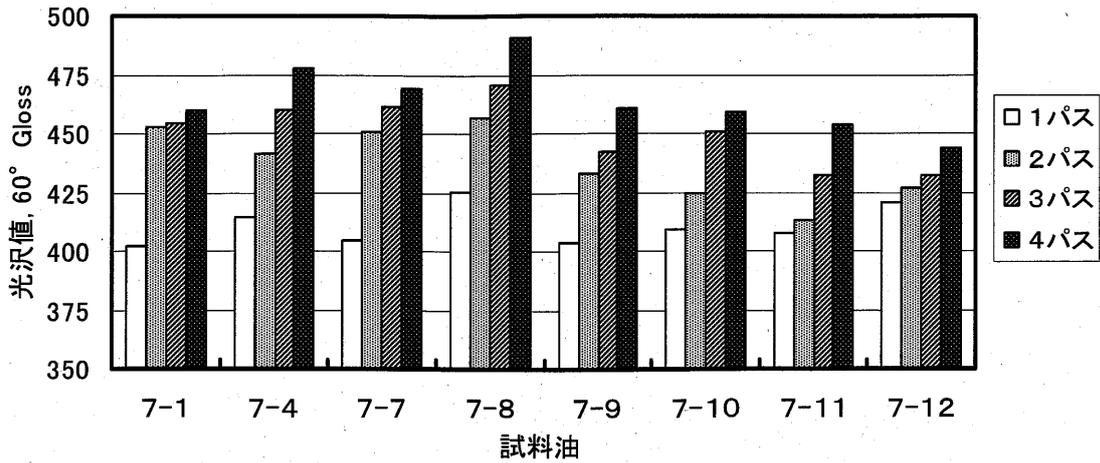


図 7 - 1 5 表面光沢の比較 (条件 1)

表 7 - 8 圧延後の材料温度 (条件 1), °C

試料油	7-1	7-4	7-7	7-8	7-9	7-10	7-11	7-12
1パス	82	78	84	84	75	73	81	72
2パス	120	108	106	105	105	108	112	108
3パス	127	110	125	120	113	112	121	115
4パス	140	119	130	119	122	120	123	115

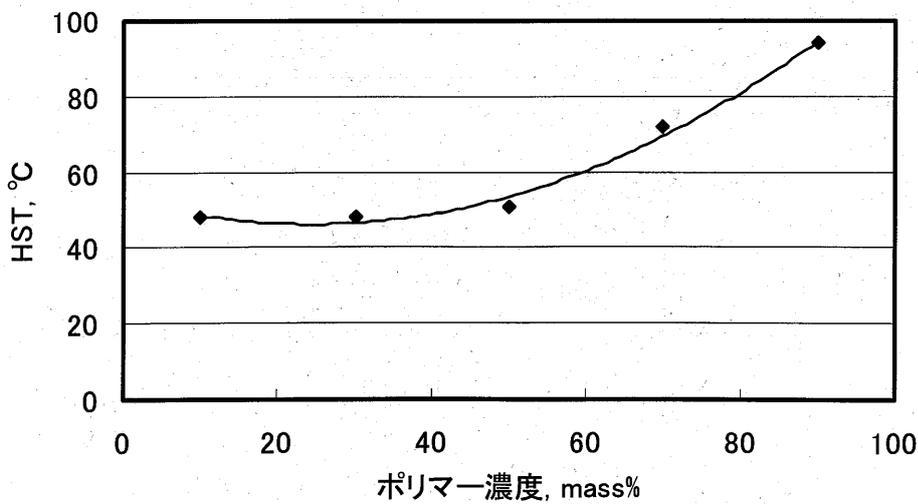


図 7 - 1 6 ポリマー添加量と HST の関係

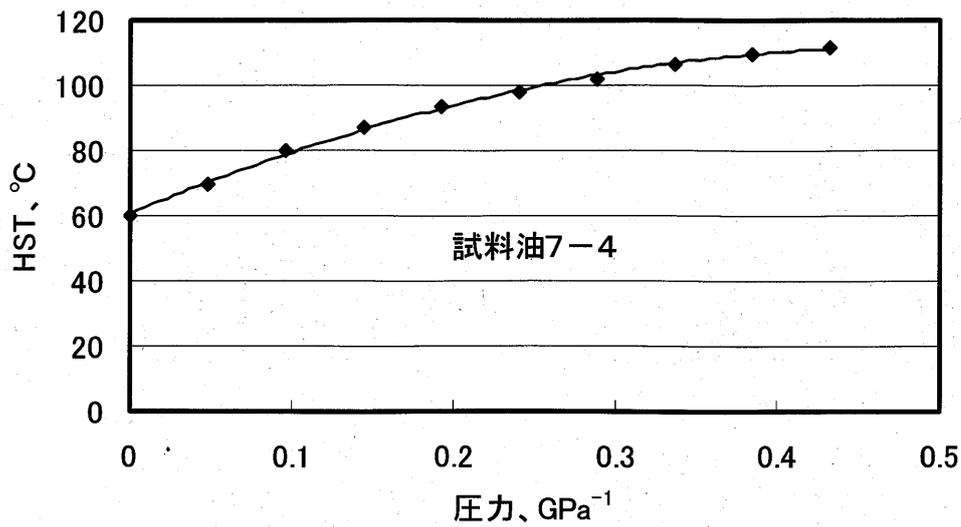


図 7 - 1 7 圧力が HST におよぼす影響

表 7 - 9 試料油 7 - 8 の熱分離後の各相の体積と組成

		水相	ポリマー相
体積, %		68	32
ポリマー濃度,	mass%	<0.5	90
水濃度,	mass%	>99.5	10
油性剤濃度,	mol/l	0.027	0.045

表 7 - 1 0 熱分離後のポリマー相中の油性剤組成

試料油		7 - 8	7 - 1 3	7 - 1 4	7 - 1 5
レイン酸ナトリウム,	mol/l	0.045	0.042	-	-
レイン酸トリエタノールアミン,	mol/l	-	-	0.054	0.043
レイン酸,	mol/l	-	0.079	-	0.090

7. 2. 4 考察

(1) 熱分離の影響

前項では、水溶性ポリマーを増粘剤として使用したソリューション型油剤の潤滑性が良好であること、および低圧下率の条件下で板光沢が低いことの原因として、ポリマーの熱分離を推定した。この熱分離は、水溶性ポリマーの酸素原子に水の分子が水素結合で配位することにより溶解性を示していたものが、高温で水素結合が切れることにより溶解性を失い分離するものと説明されている¹¹⁷⁾。熱分離試験時においては、HSTを越えると液は一瞬白濁したのち二層に分離していくが、この時の外観の変化から推定するに、途中、液はポリマー/水型の分散をしているものと思われる。したがって、圧延時における接触弧への導入はO/W型エマルジョンと類似の機構¹²¹⁾によると推定される。

圧延条件Iでは、表7-7に示した通り、圧延後の板表面温度は1パス目で80℃程度であるが、2パス以降では100℃を超えている。このため、本項でソリューション型油剤に使用したポリマーの場合、そのHSTから推定して、2パス以降では温度上昇したワークロール表面近傍で試料油中から分離していることは十分考えられる。

その結果として、分離したポリマーの混合により接触弧に導入される、ポリマー濃度の高い分散液はバルク粘度よりも高粘度になるため、バルク粘度に基づく値よりも液膜が厚くなり、接触率が小さくなることによりニート型に比べて潤滑性が良好である半面、オイルピットが多くなるというソリューション型油剤の性能の特徴が得られたものと考えられる。なお、図7-17に示したように、圧力を高くするとHSTが上昇すること、および圧延後の材料の表面光沢が均一なことから、一度接触弧内に入った後に熱分離を起こすことはなく、均一な流体として存在するものと思われる。

圧延条件Iで、バルク粘度が等しくても高粘度ポリマーを用いた試料油の方が低い荷重を示すのは、分離したポリマー粘度が高いため接触弧に導入される液の粘度上昇がより高くなり、接触率低下の度合いがより大きくなるためと考えられる。同じポリマーで添加量の異なる試料油7-4と7-8が特にパス回数の多いところで殆ど同等の潤滑性を示すのは、ロール表面で熱分離したポリマーとの混合により接触弧に導入される液膜の粘度にほとんど差がないためと推定される。

これに対して、圧延条件IIの場合に試料油7-4と7-8の潤滑性に大きな差が現れる理由は、ロール表面の温度上昇が50℃以下と小さいためポリマーが熱分離しにくく、油膜厚さにより決まる接触率に対しては、ニート型の場合と同様にバルク粘度による影響が支配的であるためと考えられる。試料油7-4を使用して圧延速度を下げた場合に潤滑性が低下するのは、通常ニート型圧延油で見られるように、粘度を低くすることと速度を低くすることが等価であるためと言える。

(2) 油性剤の効果

前項ではソリューション型の油剤における油性剤の効果を知るために油性剤を添加しない系についても圧延試験を行い、油性剤の効果が大きいことを確認した。その結果、油性剤を全く使用しないポリマーだけの水溶液では十分な潤滑性が得られないのに対して、油性剤としてオレイン酸ナトリウムを加えた試料油7-4が優れた潤滑性を示すことが分かった。本項では、さらに油性剤の種類を変えて比較を行った。

オレイン酸塩同士の比較ではアミン塩の方がナトリウム塩よりも優れた潤滑性を示したが、この理由としては、まずアミン塩の方の熱分離後のポリマー層中濃度が高いことが考えられる。

しかし、過剰なオレイン酸の添加によりポリマー層中に分配する油性剤量が圧倒的に多くなっても潤滑性にあまり寄与しない点を考えると、必ずしも濃度だけの理由とは言い切れない面がある。事実、試料油7-4の油性剤量を1/5に減らした試料油7-16処方について圧延した結果、図7-18に示したように、このような少量でも十分な効果が認められた。したがって、ここで得られた油性剤による違いは水溶液中における吸着活性の違いと見るべきであろう。この点については、さらに検討する必要がある。

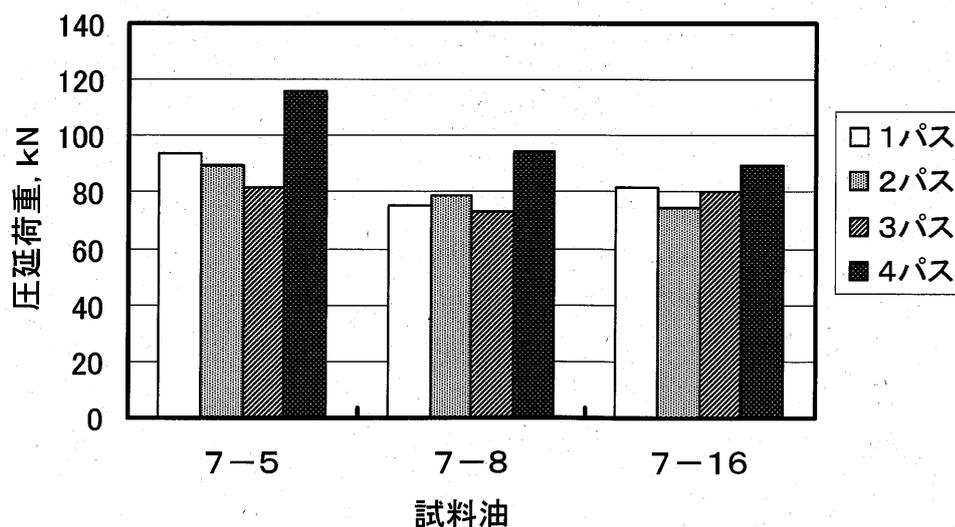


図7-18 油性剤濃度が圧延荷重に及ぼす影響

(3) 光沢性

図7-19は今回使用したソリューション型油剤について圧延条件Iによる3パス圧延後の表面光沢と摩擦係数の関係を前章のデータと併せて示したものである。この図から明らかなように、摩擦係数と光沢値は良く対応し、摩擦係数の低い方が光沢は低くなった。

この理由としては、今回の圧延条件ではソリューション型油剤の場合には焼付きによる表面損傷がないため、油膜厚さの違いによる接触率の差、および、油性剤の潤滑性の違いが材料表面の摩耗に与える影響、の二つが合わさって光沢を決定していることが考えられる。

前者については、ポリマーの熱分離や濃度により接触弧に導入される液粘度が異なり、これが油膜厚さの違いとなって光沢性に影響し、後者については前章で提唱したように、潤滑性が低いほど摩耗による平滑化が抑制されて光沢が向上し難くなると考えられる。この摩耗による光沢への影響はソリューション型に限らずニート型圧延油でも起こることであり、今後さらに検討する必要がある。

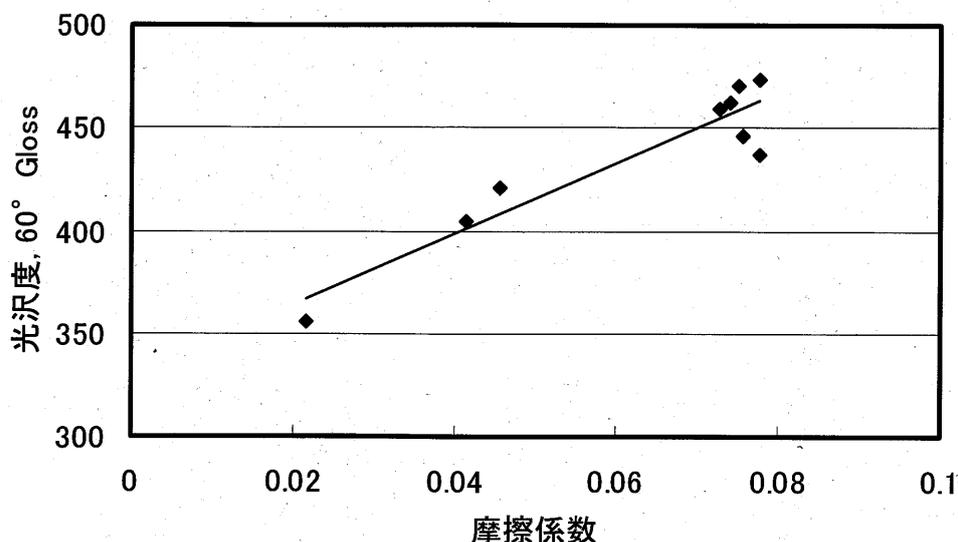


図7-19 摩擦係数と表面光沢度の関係 (条件I)

7. 2. 5 結論

水溶性ポリマーを増粘剤として使用したソリューション型圧延油剤の特徴が高温におけるポリマーの分離にあると考え、分離温度の測定および圧延試験を行った結果、以下の理由により通常の圧延条件ではポリマーはワークロール表面で分離・付着し、接触弧に導入される液膜粘度を上昇させ、ロールと材料の接触率を下げるものと考えられる。

- (1) ワークロール表面温度はポリマーの熱分離温度よりも十分に高い。
- (1) 高粘度のポリマーを使用した方が液粘度は同じでも潤滑性が向上する。
- (2) 同一ポリマーを使用した試料油では液粘度が大きく異なっても潤滑性は殆ど変わらない。しかし、ワークロール表面温度上昇の低い圧延条件では液粘度の影響を大きく受ける。
- (3) 油性剤の種類が異なると液が熱分離した時のポリマー層中への分配率に違いがあり、適切な構造の油性剤を選択することにより、より排水処理性の高い油剤処方となるものと期待する。

第8章 総括

本研究は冷間圧延油の環境負荷低減を目的とし、圧延油の非芳香族化、消費電力削減のための圧延荷重の低減、廃棄物削減のための摩耗粉発生量の低減、廃水処理の容易な水溶性圧延油処方の開発、等を目的としたものである。

第1章では本研究に関する技術的な背景と目的、およびこれまでに報告されている研究の中から本研究に関連するものについて概説した。

1.1項では冷間圧延油の環境対応化に関する考え方と、本研究の目的を述べた。

1.2項では鉄鋼分野で作業環境改善に関する検討が行われていることを述べ、さらに、潤滑油中の芳香族成分が示す障害作用に関する研究を述べた。

1.3項ではワークロールと材料の接触状態を油膜厚さで分類して示した。接触率に関しては油膜厚さの測定法、推定法を中心に従来の研究を述べた。流体潤滑部の摩擦係数に関しては、高圧下における粘度挙動の検討について、境界潤滑部の摩擦係数に関しては油性剤、極圧剤の検討を中心とした研究について述べた。

1.4項では金属新生面の化学的反応性の評価方法に関する研究を述べ、さらに新生面の反応性については、遷移金属、および典型元素に対する化合物の吸着挙動についての研究を述べた。

1.5項では圧延における摩耗粉が問題となる問題の報告を記載し、摩耗粉の発生機構、および摩耗粉発生に対する潤滑油粘度や添加剤の影響に関する研究を述べた。

1.6項では冷間圧延での水溶性油剤の使用状況について述べ、水溶性油剤の有する問題点に関する報告を記載した。また、水溶性油剤の性質に大きな影響を及ぼす水に関する検討結果について述べた。

第2章では、基油組成が圧延潤滑性に及ぼす影響を評価し、臭気や皮膚刺激性といった人体や環境に対する負荷が非常に小さい非芳香族基油のアルミニウム用圧延油への適応の可能性を明確にした。

異なった組成の基油を用いてアルミニウムの圧延実験を行ったところ、潤滑性に対しては、パラフィン、ナフテンの含有量による影響はほとんど認められないものの、芳香族がない場合には潤滑性が低下する場合があることを見出した。

油性剤であるアルコールの吸着活性をアルミニウム新生面に対して評価したと

ころ、芳香族が共存することによりアルコールの吸着活性が向上し、その効果の度合いは比較的長鎖のアルキル基を有するアルキルベンゼンで大きく、ベンゼン環にアルキル基を複数有する化合物や、ナフテン環を有する化合物では効果は認められないことを示した。

芳香族による効果は箔圧延で認められたものの、条圧延では認められなかった。この理由として、箔圧延は油性剤の添加量が少ないため、芳香族による僅かな吸着活性の変化が潤滑性に反映されたためと考察した。

環境対応型基油である非芳香族基油に臭気、皮膚刺激性などの心配のないドデシルベンゼンを添加することにより、従来基油と同等の性能を得ることができ、この際、ドデシルベンゼンの添加量は最低でも 5mass% 必要であることを明らかにし、潤滑性に問題のない非芳香族基油の添加剤処方を見出した。

第3章では、第2章で明らかとした非芳香族基油の使用技術をさらに進めて、芳香族成分に頼らない非芳香族基油の使用技術を確立した。従来のアルミニウム用圧延油には使用されていない含酸素化合物に着目し、その特性を基礎的に調べた。さらに、非芳香族基油使用時の摩耗粉発生量および圧延潤滑性に及ぼすこれら化合物の効果を調査し、その作用機構について考察を行った。

油性剤添加量の増量は非芳香族基油の潤滑性を向上させる効果を有するが、摩耗粉発生量を増加させ摩耗粉の汚れによる材料の品質低下、圧延油のろ過コストの増大が懸念され、また、摩擦係数の低下によるワークロールと圧延材間のスリップ発生の危険も危惧されることを示した。

アルミニウム新生面に対する吸着活性を測定した結果、従来から油性剤として使用されてきたアルコール、脂肪酸エステルに比べ PDO、PGE、および TPG が高い値を示すことが分かった。

PGE、および TPG を 1-ドデカノールと併用することにより潤滑性を向上させ、摩耗粉発生量を低減でき、これらの添加剤を使用することにより非芳香族基油を使いこなすことが可能となることを示した。一方、最も吸着活性の高い PDO では PGE、および TPG ほどの効果は認められず、これは PDO の吸着活性が高すぎるため、1-ドデカノールの吸着を妨げることによるものと推測した。

PGE、および TPG の最適添加量を検討した結果、各々 0.5mass%、0.3mass% が最適であり、これらの化合物は多く添加しすぎた場合潤滑性を阻害する恐れがあることが分かった。この理由は上記 PDO の場合と同様に油性剤であるアルコールの吸着を阻害するためと考察した。

ロールコーティングの分析結果より、PGE、および TPG の添加による潤滑性向上、摩耗粉発生量低減の効果はアルミニウム新生面で発生する凝着の防止によるものであることを示した。

第4章では、油膜を厚くすることによる省エネルギーのための潤滑性向上の可

能性について検討した。圧延したアルミニウム表面の損傷を定量的に把握する手法を確立し、さらに、圧延速度、圧延油の動粘度といったパラメータを変化させた圧延実験を行い、油膜厚さが圧延材の表面損傷、光沢値、および圧延荷重に及ぼす影響を定量的に示した。

走査電子顕微鏡により得られる反射電子像を画像解析することにより、オイルピット等の表面欠陥を定量的に把握できることを示した。

異なる粘度の圧延油を用いアルミニウム箔の圧延を行うことにより、油膜が厚くなることにより材料の表面光沢値が低下することを確認し、この光沢値の低下の主原因はオイルピットの占有面積、および深さの増加であることを明らかとした。また、角形粒子、角形粒子に付随するくぼみは油膜厚さの影響は受けず、光沢に対する影響も少ないことを示した。

接触弧内の油膜を厚くすることにより荷重の低減が可能であるが、同時に光沢値も低下し、その低下は流体潤滑が支配的になると推測される $RLI60,000 \text{ cSt}\cdot\text{m}/\text{min}$ 以上で顕著であるが、一方、 $RLI20,000 \text{ cSt}\cdot\text{m}/\text{min}$ 以下ではあまり大きい影響を及ぼさないことが分かった。

上記理由により、 $RLI20,000 \text{ cSt}\cdot\text{m}/\text{min}$ 以下の潤滑条件で圧延を行えば、著しく光沢値が低下することなしに、圧延荷重の低減効果が得られ、荷重に関わるエネルギーを削減できることを見出した。

第5章では、摩耗粉発生機構と潤滑性の関係を調べ、摩耗粉発生量の低減技術の確立を目的とし、まず、5.1項でワークロールと圧延材間の滑り摩擦距離および接触の度合いが摩耗粉発生量に及ぼす影響を定量的に検討し、さらに、滑り摩擦距離を求める新たな式を提案し、ワークロールと圧延材との接触度合い、および滑り摩擦距離の変化が摩耗粉発生量に及ぼす影響について考察を行った。続いて5.2項では前項で得られた知見をもとにして、圧延油の潤滑性能に重要な影響を及ぼす油性剤組成および添加量の摩耗粉発生挙動に対する影響を調べた。

5.1項では、アルミニウムを材料に用い圧延試験を行い、摩耗粉発生量を実験的に求め、その発生量について検討を行った。

先進率が負の条件も取り扱うことができ、圧延時の接触弧内におけるワークロールと圧延材との間に生じている滑りの合計の距離、すなわち「滑り摩擦距離」を計算できる式を新たに提案した。

過度の凝着摩耗を生じないような比較的穏やかな圧延条件下の摩耗粉発生機構には、上記の提案式が良く適用できることから、摩耗粉発生量は金属同士の接触度合いによるものではなく、ワークロールと圧延材料間の滑り距離の大小に影響されることを明らかにした。

5.2項では、前項で得られた知見をもとにして、圧延油の潤滑性能に重要な影響を及ぼす油性剤添加量および組成の摩耗粉発生挙動に対する影響を調べるた

め、機械的条件がほぼ同等の試験圧延を行い、圧延油に添加する油性剤の摩耗粉発生挙動に対する影響を明らかとした。

分子中のアルキル基の炭素鎖長が大きいアルコールを油性剤として使用することで摩耗粉発生量は増加し、また、アルコールの添加量を増加することでも摩耗粉発生量は増加することを見出した。

上記の主な理由の一つとして、潤滑性の向上により先進率が低下したためワークロールと圧延材の滑り摩擦距離が増加したことが考えられ、この滑り摩擦距離と摩耗粉発生量との間には、板圧延および箔圧延のいずれにおいても良好な相関のあることを確認した。

脂肪酸やPGEのようなアルミニウム新生面に対する吸着活性の高い添加剤があると、それらによりアブレシブ摩耗と凝着摩耗の割合が変わり、アルコールや脂肪酸エステルの場合と比べ摩耗粉発生量を変化させる可能性があることを示した。

油性剤分子の官能基が異なるとロールコーティング量や発生した摩耗粉の油中混入分および板表面付着分の割合が変化し、この現象もアルミニウム新生面に対する油性剤の吸着挙動の違いで説明できることを示した。

第6章では、生産量が急増している銅系材料に対し、消費電力削減とろ過に関する廃棄物削減のため、第3章でアルミニウム向けに検討したのと同様の手法を用い環境負荷低減のための新規な添加剤の探索を行った。

銅系材料に使用される各種材料の新生面の化学的性質を吸着活性の測定により調べ、良好な活性を有する化合物を試験圧延によって評価したところ、分子内にエーテル結合を有する化合物が有効であることを明らかとした。

一般的に使用されている銅系材料の中で、純銅と銅-スズ合金であるりん青銅は遷移金属的性質を、銅-亜鉛合金である丹銅、および黄銅は典型元素的性質を示すことがわかった。

純銅に対しては、分子内にエーテル結合を有する化合物、および脂肪酸が良好な潤滑性能を示し、一方、銅-亜鉛合金にはエーテル結合を有する化合物は効果を示したものの、脂肪酸は効果がなく、これは、材料の凝着を抑制する効果の差によるものと推測した。

本検討に使用したエーテル化合物は3.0mass%以上添加することにより良好な潤滑効果を示し、さらに摩耗粉発生量を低減させ、この効果は材料の凝着を抑制することによるものであることを示した。

エーテル化合物の添加により消費電力削減やろ過に関わる廃棄物の削減が可能となる可能性を示した。

第7章では、分離処理が乳化型に比べて容易な基材を用いたソリューション型圧延油に着目し、まず、7.1項で冷却性に加え高圧下での粘度が低い、といった水の性質を生かした圧延油の性能を変形抵抗の高いステンレス鋼を材料に用い

て他のタイプの油剤と比較した。さらに、7. 2項でソリューション型油剤の性能に大きく影響するポリマーの熱分離挙動、および油性剤の作用機構について検討を行った。

7. 1項では、難燃性を有し、廃水処理が容易な圧延油開発の可能性を探るため、ソリューション型圧延油剤を試作し、ステンレス鋼の冷間圧延における性能をニート型圧延油と比較した。

ソリューション型圧延油はニート型、エマルジョン型と比べ潤滑性が優れ、とくに高圧下条件において、その差が顕著であることを示した。

ソリューション型油剤の潤滑性が優れる理由としては、水の高圧粘度が低いこと、水溶性ポリマーの熱分離、水の冷却性による微細な接触点の焼付き防止、の3点が考えられることを示した。

ソリューション型の圧延油の光沢性は高圧下条件ではニート型と同等以上であるが、低圧下条件においてはニート型より劣る性能を示した。

ソリューション型圧延油中のポリマーが熱分離することによりロール周辺の油剤粘度が上昇し、油膜厚さが増大して接触率は低下すると思われる。一方、ソリューション型油剤で表面光沢性が劣る理由として、接触率低下によるオイルピットの増加に加えてニート型に見られるような微細焼付きによる材料表面の摩耗が抑制されることを示した。

7. 2項では、高温および高圧下における水溶性ポリマーの熱分離状態を確認し、ポリマーの熱分離性が圧延性能に与える影響を明らかにするとともに、もう一つの構成要素である油性剤の作用についても評価した。

水溶性ポリマーを増粘剤として使用したソリューション型圧延油剤の特徴が高温におけるポリマーの分離にあると考え、分離温度の測定および圧延試験を行った結果、ワークロール表面温度はポリマーの熱分離温度よりも十分に高く、高粘度のポリマーを使用した方が液粘度は同じでも潤滑性が向上し、同一ポリマーを使用した試料油では液粘度が大きく異なっても潤滑性は殆ど変わらないが、ワークロール表面温度上昇の低い圧延条件では液粘度の影響を大きく受けることなどから、試製したソリューション型圧延油の潤滑機構は、ポリマーがワークロール表面で分離・付着し、接触弧に導入される液膜粘度を上昇させ、ロールと材料の接触率を下げるためであることを明らかとした。

油性剤の種類が異なると液が熱分離した時のポリマー層中への分配率に違いがあり、適切な構造の油性剤を選択することにより、より排水処理性の高い油剤処方となる可能性を示した。

第8章は第1章から第7章までを総括した。

参考文献

- 1) 軽金属学会金属加工部会表面欠陥分科会, 「アルミニウム板圧延油の現状」 (1985) 8.
- 2) 小山内博: 労働科学, 51, 9 (1975) 525.
- 3) 吉田作人: 日石レビュー, 38, 3 (1996) 129.
- 4) 日本塑性加工学会 プロセストライボロジー分科会 「年間報告書(2002年度)」 (2003) 161.
- 5) 瀬本正三・岡本隆彦: 塑性と加工, 33, 378 (1992) 790.
- 6) 守田義之: 冷間圧延における品質・作業環境と圧延潤滑性Ⅱ ティンミルの場合, 塑性加工シンポジウム, 170 (1996) 21.
- 7) 浅野弘揮・辻晃一郎・脇本政哉: 名古屋製鉄所 2TCM 新型圧延油の間発, 材料とプロセス, 8, 2 (1995) 495.
- 8) R.B.Sims: J.Iron Steel Inst., 178 (1954-Sept) 19.
- 9) 小倉茂稔: 塑性と加工, 20, 218 (1979) 215.
- 10) 中島浩衛・柴田嘉基・上堀雄司: 鉄と鋼, 65 (1973) 173.
- 11) A.H.Uppal & S.D.Probert: Wear, 23 (1973) 173.
- 12) 小豆島明・木原諄二・五弓勇雄: 塑性と加工, 19, 214 (1978) 958.
- 13) 佐伯邦男・橋本宥司: 塑性と加工, 8, 72 (1967) 34.
- 14) 小倉茂稔: 昭和 50 年度塑性加工講演会講演論文集, (1975) 41.
- 15) J. Whetzel & P.Random: Iron & Steel Engr., (1959) 123.
- 16) 福山敏・御園生一長: 塑性と加工, 25, 285 (1985) 899.
- 17) 左海哲夫・斉藤好弘・岡本昭治・加藤健三: 塑性と加工, 19, 214 (1978) 972.
- 18) J.M.Thorp: Proc.Inst.Mech.Engr., 175 (1961) 593.
- 19) H.Christensen & K.Tonda: Trans.ASME, 95F (1971) 324.
- 20) 山本普康・御園生一長: 塑性と加工, 25, 284 (1984) 799.
- 21) 高草木達雄・岩崎守・福山敏・御園生一長: 東洋鋼鉄, 24, (1978), 34.
- 22) 佐伯邦男・橋本宥司: 塑性と加工, 9, 95 (1968) 838.
- 23) 水野高爾: 塑性と加工, 7, 66 (1966) 447.
- 24) W.R.D.Wilson & L.E.Murch: Trans.ASME, F98, 3 (1976) 426.
- 25) H.S.Cheng: Friction & Lubrication in Metal Processing, ASME (1966) 68.
- 26) T.A.Dow, J.W.Kannel & S.S.Bupara: Trans. ASME, F97, 1 (1975) 4.
- 27) 志渡誠一・小野寺健次・川並高雄: トライボロジスト, 37, 7 (1992) 583.
- 28) C.Barus: Am.J.Sci., 45 (1893) 87.
- 29) W.R.Jones, R.L.Jonson, W.O.Winer & D.M.Sanbone: ASLE Trans., 18, No.4 (1975) 249.

- 30) J.D.Novak & W.O.Winer : J.Lubr.Tech., 90, No.3 (1968) 580.
- 31) P.W.Pregman : Proc.Am.Acad.Arts.Sci., 77 (1949) 117.
- 32) 桑野則行・大野信義・辻広 : 佐賀大学理工学部集報, No.9 (1981) 163.
- 33) W.Hirst & A.J.Moore : Proc.Roy.Soc.Lond., A365, 1723 (1979) 537.
- 34) K.L.Johnson & J.L.Tevaarwerk : Proc.Roy.Soc.Lond., A365, 1685 (1977) 215.
- 35) E.M.Griest, W.Webb & R.W.Schiessler : J.Chem.Phys., 29 (1958) 711.
- 36) D.A.Lowitz, L.W.Spencer, W.Webb & R.W. Schiessler : J.Chem.Phys., 30 (1959) 73.
- 37) 村木正芳・木村好次 : 潤滑, 30, 10 (1985) 767.
- 38) P.W.Pregman : Proc. Am. Acad. Arts. Sci., 77 (1949) 117.
- 39) 藤城郁哉・中村裕一 : 機論 C, 51, 468 (1985) 2000.
- 40) 軽金属学会研究報告書 No.5「アルミニウムおよびアルミニウム合金の表面欠陥分類」, (1980) 19.
- 41) 影山政夫・松井邦夫・辻邦夫 : 昭和 58 年潤滑学会春期講演会予稿集, (1981) 177.
- 42) 吉岡明 : 潤滑, 9 (196) 82.
- 43) 松下富春・高塚公郎・松井邦夫・影山政夫・辻邦夫 : 昭和 58 年度塑性加工春季講演会講演論文集, (1983) 389.
- 44) 村田裕滋・高橋恒夫 : 材料試験技術, 29, 21 (1984) 47.
- 45) 木原諄二 : 第 28 回塑性加工連合会講演会論文集, (1977) 111.
- 46) 志渡誠一・小野寺健次・泊康則・弟子丸順一・飯野光明 : 塑性と加工, 28, 318 (1987) 739.
- 47) 木村紘 : 第 55 回軽金属学会講演概要, (1978) 98.
- 48) S.F.Chisholm : J.Inst.Metals, 78 (1951) 483.
- 49) L.Dromgold & S.Rodman : Lub.Eng., 28 (1970) 26.
- 50) B.W.Hotten : Lub.Eng., 30 (1974) 398.
- 51) 戸口一男・直林茂樹・外山晴二・広江達雄・広井進 : 昭和 57 年度塑性加工学会春季講演会講演論文集, (1982) 139.
- 52) R.D.Guminski & J.Villis : J.Inst.metals, 88 (1960-3) 481.
- 53) C.Kajdas : Wear, 116, 2 (1987) 167.
- 54) 佐藤捷夫・上杉平二・萩原文男 : 潤滑, 17, 6 (1972) 34.
- 55) M.Nagano, S.Ogura & T.Toyoda : Preprint of Am. Chem. Soc .Div. Petrol .Chem .Sept. 7-12, NY (1969) A112.
- 56) 細野弘男 : 潤滑, 27, 8 (1982) 588.
- 57) 佐藤捷夫・上杉平二・萩原文男・野上忠 : 塑性と加工, 19, 208 (1978) 395.
- 58) 益田静三・佐藤太紀・新井宏・安富清次郎・萩原文男・八木政太郎 : 塑性と加工, 28, 316 (1987) 488.
- 59) 小豆島明・宮川松男 : 塑性と加工, 25, 285 (1984) 915.

- 60) S.Ogura & K.Seki : Synthetic Lubrication, 5, 4 (1989) 251.
- 61) 森誠之 : トライボロジスト, 37 (1992) 889.
- 62) L.E.Pierre & R.S.Owens : Nature, 202 (1964) 1204.
- 63) 猪狩征也・滝川雄治・森誠之・芳本雅博 : トライボロジスト, 38, 12 (1993) 1083.
- 64) I.L.Goldbatt : Ind.Eng.Chem., Prod.Res.Devlop., 10 (1971) 270.
- 65) M.M.Walczak, P.K.Leavitt & P.A.Thiel : J.Am.Chem.Soc., 109 (1987) 5621.
- 66) S.Mori, M.Suginoya & Y.Tamai : ASLE Trans., 25, 2 (1982) 261.
- 67) S.Mori : Appl.Surface. Sci., 68 (1993) 605.
- 68) S.Mori & Y.Imaizumi : STLE Trans., 31, 4 (1988) 449.
- 67) 森誠之 : 潤滑, 33 (1988) 585.
- 68) 森誠之・設楽裕治 : 表面科学, 12, 5 (1991) 278.
- 69) 森誠之 : トライボロジスト, 38, 10 (1993) 884.
- 70) 澤部寿之・佐藤克行・小倉茂稔 : 石油学会第 28 回研究発表会講演要旨,(1986) 87.
- 71) J.T.Laemmle & J.Bohaychick : Lub.Eng, 43, 9 (1987) 717.
- 72) P.C.Nautiyal & J.A.Schey : ASME J.of Trib., 112 (1990) 282.
- 73) S.Hironaka & T.Sakurai : Wear, 50 (1978) 105.
- 74) B.W.Hotten : Lub.Eng, 30, 8 (1974) 398.
- 75) R.S.Montgomery : Wear, 8 (1965) 289.
- 76) R.S.Montgomery : ibid, 8 (1965) 466.
- 77) R.S.Montgomery : ibid, 9 (1966) 297.
- 78) R.S.Montgomery : ibid, 10 (1967) 310.
- 79) R.S.Montgomery : ibid, 14 (1969) 213.
- 80) T.Konishi,E.E.Klaus & J.L.Duda : Trib.Trans, 39, 4 (1996) 811.
- 81) ALMINIUM TODAY,OCTOBER/NOVEMBER, (1995) 27.
- 82) 永塚誠,関克巳 : 日石レビュー, 28, 1 (1986) 12.
- 83) E.E.Mcdle & J.ASLE, 27, 3 (1971) 91.
- 84) 益子正文・岡部平八郎 : 日本潤滑学会第 31 期研究会予稿集, (1986) 469.
- 85) 永森弘之 : 潤滑, 30, 2 (1985) 109.
- 86) 北沢宏造 : 潤滑, 32, 8 (1987) 599.
- 89) 田中政輔 : 潤滑, 32, 8 (1987) 20.
- 90) 前田陸三 : 潤滑, 29, 2 (1984) 101.
- 91) 木村貢 : 軽金属学会「軽金属シンポジウム」, (1980) 38.
- 92) 小豆島明 : 第 42 回塑性加工連合講演会, (1991) 849.
- 93) 梅本,宮本,早川 : 金属材料, 11, 6 (1972) 33.
- 94) 大裕進 : 日石レビュー, 28, 1 (1986) 18.
- 95) W.R.Jones,R.L.Jones,W.O.winer & D.M.Sanborn : ASLE trans, 18 (1975) 249.

- 96) 益子正文：潤滑, 32, 8 (1987) 593.
- 97) K.E.Bett & J.B.Cappi : Nature, 207 (1965) 620.
- 98) D.Eisenberg & W.Kauzmann : The Structure and Properties of Water ,
Oxford , (1969) 150.
- 99) K.E.Weale : 高压化学反応, 倍風館,(1969) , 14.
- 100) S.Mori,M.Suginoya & Y.Tamai : ASLE Trans., 25 (1982) 261.
- 101) J.F. Archard : J.Appl.Phys., 24 (1953) 981.
- 102) L.G.Hector & S.Sheu : J. Materials Processing and Manufacturing Sci.,
2, 1 (1993) 63.
- 103) R.A.Reich,J.M.Epp & D.E.Gantzer : J.Trib.Trans., 39, 1 (1996) 23.
- 104) J.Clarke & A.D.Sarker : Wear, 82 (1982) 179.
- 105) M.D.Stone : Iron & Steel Eng., 2 (1953) 61.
- 106) 小豆島明・小原裕二郎・河西庸介・千田憲雄：第 42 回塑性加工連合講演会,
(1991) 853.
- 107) 志渡誠一・泊康則：昭和 63 塑性加工春季講演会論文集, (1988) 297.
- 108) 泊康則・志渡誠一：昭和 63 塑性加工春季講演会論文集, (1988) 293.
- 109) 森誠之：塑性と加工, 36, 413 (1995) 586.
- 110) 高橋弘二：PPM, 10, (1978) 20.
- 111) J.E.Knepp : Lub.Eng., 40, 9 (1984) 554.
- 112) 萩原一芳・村山幸夫：水処理技術, 14,6 (1973) 581.
- 113) 中村好伸：水処理技術, 20, 11 (1979) 1059.
- 114) D.R.Bland & H.Ford : Proc.Inst.Mech.Eng., 159 (1948) 144.
- 115) 小倉茂稔：塑性と加工, 32, 363 (1991) 488.
- 116) 日本化学会編：化学便覧, (1993) II -37.
- 117) 磯田孝一・藤本武彦：界面活性剤入門, (1963) 82.
- 118) 小倉茂稔・関克巳：塑性と加工, 16, 168 (1975) 85.
- 119) 小倉茂稔・澤部寿宏・関克巳・遠藤和彦：塑性と加工, 29, 328 (1988) 498.
- 120) 剣持一仁・福原明彦・磯辺邦夫・清野芳一・鏑田征雄・赤澤高：第 46 回塑
性加工連合講演会, (1995) 139.
- 121) H.Ratoi-Alagean & H.A.Spikes : Trib.Trans., 40, 4 (1997) 569.

謝 辞

本論文の提出にあたり、御懇切なる御指導を賜った静岡大学教授 中村保博士に深甚なる感謝の意を表します。また、本論文について有益なる御助言と御指導を賜った静岡大学 鈴木康夫博士、野飼享博士、ならびに柳沢正博士に深く感謝いたします。

新日本石油株式会社 潤滑油研究所 所長 五十嵐仁一博士をはじめ、新日本石油株式会社 中央技術研究所 副所長 岡田美津雄氏、潤滑油研究所 松岡徹博士、横田秀雄博士、潤滑油販売部 木下広嗣氏、元新日本石油株式会社 潤滑油研究所 小倉茂稔博士、関克巳氏、湘南工科大学 教授 村木正芳博士には、本研究を遂行するにあたり、終始示唆に富む御指導と温情あふれるご鞭撻を戴き心から感謝いたします。

さらに、本研究を行うにあたり貴重なご助言とご指導を賜った香川大学 工学部 教授 若林利明博士に深く感謝の意を表します。

また、共同研究者として御協力いただいた菅原常年氏、亀塚大氏、星野浩之氏をはじめ、中央技術研究所、潤滑油事業部の多数の関係者の方々に深く御礼申し上げます。

最後に本論文の発表を許可いただいた新日本石油株式会社 潤滑油研究所所長 五十嵐仁一博士に改めて感謝の意を表します。