

銅及び銅合金の冷間圧延油用添加剤の検討

Study of Oiliness Agent for Cold Rolling Oil of Copper and Copper Alloy

今泉 榮*
Sakae Imaizumi

五十嵐 稔*
Minoru Igarashi

柴田 潤一*2
Junichi Shibata

概要 銅及び銅合金の冷間圧延油には、低粘度鉱物油に油性剤として高級アルコール、及びその脂肪酸エステルが添加された市販品を用いるのが一般的である。しかし、銅及び銅合金の圧延性に及ぼす油性剤の影響や使用法については各社のノウハウであり、系統的に報告された例はほとんど無い。そこで、まず汎用的な圧延油を用い、代表的な銅合金についてテストミルで評価し、基本特性を把握することとした。この結果、黄銅では材料のワークロールへのコーティングが起こり、圧延性を改善する必要があると考え、銅や銅合金に対する吸着活性に注目して添加剤の検討を行った。吸着活性の高かった添加剤を使用して更に圧延実験を行ない、黄銅の潤滑性改善に効果のある新しいタイプの添加剤としてエーテル化合物を選択し、エーテル化合物の種類、適正量、一部潤滑機構の解明のための検討も行なった。

1. はじめに

銅及び銅合金の冷間圧延油には低粘度鉱物油に油性剤として高級アルコール、脂肪酸エステルが添加されたものを用いるのが一般的である。しかしながら、ほとんどの圧延メーカでは油性剤が添加された圧延油を購入しており、銅及び銅合金の板表面に及ぼす潤滑油の影響や、使用法については各社のノウハウとなっているため、系統的に報告された例は現在のところほとんど無い。第一段階として現状の基本的な圧延特性を把握することを目的として、代表的な3種類の銅及び銅合金について汎用的な圧延油を使用し、テストミルを用いて圧延実験を行なった。

この結果、市販油の添加剤組成では黄銅材のワークロールへのコーティングが顕著であることから、黄銅に適した添加剤の検討を行うこととした。検討に当たり、添加剤は化学的に材料表面又はロールコーティングに化学吸着することが重要であると考え、金属新生面への化学吸着を測定できる装置を用いて、油性剤のモデルガスによって吸着活性度を測定し、エーテル化合物と脂肪酸が黄銅に対して吸着活性が高いことを突き止めた。

脂肪酸はその後の調査で板表面に変色を起こすという結果が得られたため、エーテル化合物の種類及び添加量等の効果について詳細な検討を行ない、エーテル化合物が黄銅の圧延性の改善に効果のあることが確認できたので以下に報告する。

2. 実験

2.1 市販油による圧延実験

2.1.1 圧延実験

表1にテストミルの緒元及び圧延条件を示す。

圧延材は純銅 (C1100)、30% Zn黄銅 (C2600)、8% Snりん青銅 (C5212) を選択した。圧延は一定速度で圧延しながら、60 sごとに圧下率を上げる方法で段階圧延をし、各圧下率での

表1 テストミルの仕様と圧延条件
Test mill specification and rolling conditions.

Test mill type	Reversing Z-High type mill			
Work roll	ϕ 51 × 220 mm (SKD-11) Surface roughness Ra = 0.04 μm			
Material	Copper (C1100) (t) 0.3 × (w) 50 mm × coil Brass (C2600) (t) 0.3 × (w) 50 mm × coil Bronze (C5212) (t) 0.3 × (w) 50 mm × coil Buffing surface after full annealing			
Rolling Speed	70 m/min			
Tension	Copper	Entry : 815 N	Exit : 490 N	
	Brass	Entry : 1360 N	Exit : 1000 N	
	Bronze	Entry : 1360 N	Exit : 1000 N	
Rolling Oil	Total volume	10 ℓ		
	Flow rate	7 ℓ/min (Entry side)		
	Temperature	40°C		
Reduction	Copper	30, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70%		
	Brass	20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55%		
	Bronze	20, 30, 40, 45, 50, 55, 60, 65%		
	Rolling for 60 s at each reduction			

* 研究開発本部 メタル総合研究所

*2 新日本石油株式会社 潤滑油研究所

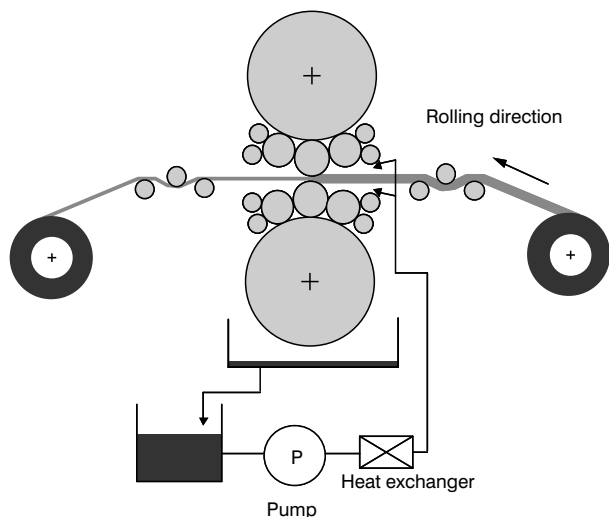


図1 Z-High ミルの概要
Z-High type test mill.

圧延データを採取した。圧延張力は一定とした。圧延油は、粘度4.6 mm²/sの鉱物油に油性剤としてエステル15%、アルコール約1%を含んでいるものである。各材質ごとに新しい圧延油、新しいワークロールを使用し、ワークロール粗度はRa=0.04 μmとした。圧延機の概要を図1に示す。

2.1.2 圧延実験結果

圧延実験では圧延速度、入出側板速度、圧延荷重、圧下率、入出側張力、油温を測定した。

純銅材、黄銅材及びりん青銅材の圧下率と圧延荷重の関係を図2に示す。

純銅材については50%以上の圧下率では、圧下率が上がっても荷重が上昇しなくなるが、黄銅材とりん青銅材では圧下率が増加するにつれて圧延荷重は増加し、りん青銅材では圧下率が45%を超えるとその傾向が大きくなった。

図3に50%圧下率での板表面顕微鏡写真を示す。純銅材及びりん青銅材ではワークロールの転写模様とオイルピットを観察することができるが、黄銅材では金属凝着と思われる鱗片状の模様が観察され、この表面状態は圧下率30%を超えると顕著になってくる。これは圧延後のロールコーティングの観察で、純銅材はロール表面に目視では全くコーティングの跡が観察されないが、黄銅材でははっきり認められることと関連していると思われる。りん青銅材では純銅材と黄銅材の中間程度である

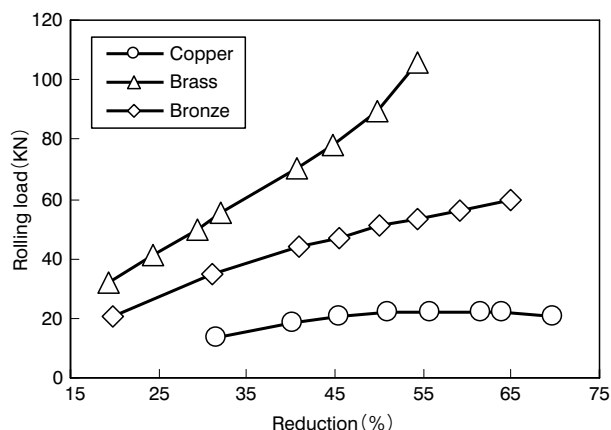


図2 圧延荷重と圧下率の関係
Relationship between rolling load and reduction.

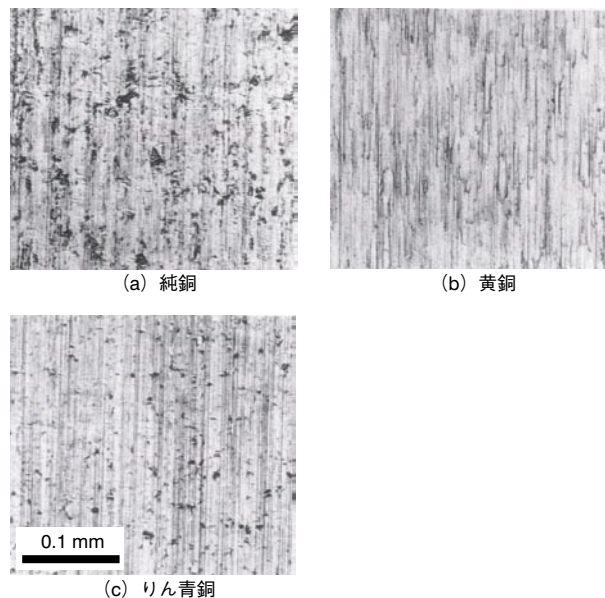


図3 圧下率50%での板表面顕微鏡写真
Photomicrograph of strip surface at 50% reduction.

が、はっきりしたコーティングが認められた。

以上の結果から、銅圧延に用いる汎用的な圧延油は純銅、りん青銅に対しては大きな問題は見られないが、黄銅では低圧下率でもワークロールへの凝着が起り、圧延荷重の増加になっていることが考えられたため、黄銅の圧延性改善を目標に検討を進めることとした。新添加剤の検討にあたり、油性剤が圧延材またはワークロールに吸着することが重要と考え、金属に対する吸着活性を測定して油性剤を選択することとした。

2.2 吸着活性の測定

銅及び黄銅、亜鉛の新生面に対する油性剤の吸着性を調べ、圧延試験結果との関係を検討するため、柴田らがアルミニウムで行った方法と同じ装置により吸着活性を測定した。銅合金としては表2に示す合金とし、亜鉛の添加量に応じて吸着活性が変化するか否かを確認するため、実用上使用されている純銅、純亜鉛及び黄銅5種類、計7種類の材料について調査した。図4に吸着活性を求めるための装置の概要を示す。なお実際の圧延油に用いる油性剤は吸着試験の装置内に導入するには十分な蒸気圧を有していないため、この装置に導入する試料としては、アルコール、エステル、脂肪酸、エーテル等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。測定結果を表2に示す。

これらの結果から、金属新生面へのモデルガスの吸着活性は、純銅に対しほとんどの試料が良好な吸着活性を示しているのに対し、黄銅では銅に亜鉛が10%添加されただけで純亜鉛の吸着活性に近いものとなり、母材である銅とは異なる挙動を示した。亜鉛ではジブチルエーテル、プロピオン酸が比較的良好的な吸着活性を示したが、これらについては森ら²⁾がすでに検討した結果とはほぼ一致している。

この結果より、脂肪酸としてオレイン酸を、エーテル化合物としてはアルキレングリコールジオールを選択し圧延実験を行った。

2.3 油性剤の種類の検討

供試油の組成を表3に示す。脂肪酸とエーテル化合物の添加

表2 モデル油性剤の金属新生面への吸着活性
Adsorption activity of model oiliness agents on the nascent surface of metal.

Model compounds of introduced gas	C1100 (0%Zn)	C2200 (10%Zn)	C2400 (20%Zn)	C2600 (30%Zn)	C2680 (35%Zn)	C2801 (40%Zn)	Zn
1-Butanol	0.07	0	0	0	0.03	0.04	0.02
Dibuthylether	0.05	0.05	0.08	0.04	0.06	0.08	0.07
Methylpropionate	0.10	0.04	0	0.05	0.02	0.04	0.03
Propionic acid	0.16	0.12	0.07	0.09	0.05	0.08	0.07

(Adsorption activity, s⁻¹)

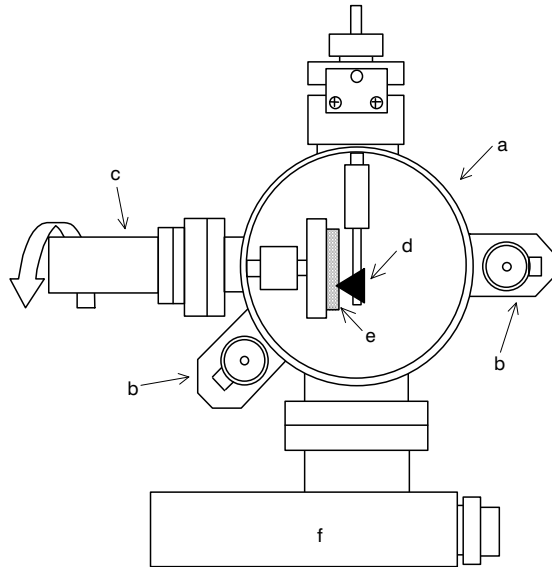


図4 吸着試験装置
Experimental apparatus for adsorption test.

表3 実験油種
Test lubricants.

Oil No.	Viscosity @40℃	(mass%)		
		Butyl Stearate	Oleic Acid	Ether
S1	5.2 mm ² /s	10	—	—
S2	5.2 mm ² /s	10	0.5	—
S3	5.2 mm ² /s	10	—	0.5

量は、アルミニウム圧延の経験から0.5%とした。圧延条件は表1と同様に行ったが、圧延材としては純銅 (C1100) と黄銅 (C2600) の2種類についてのみ行った。

各試油で圧延した時の純銅、黄銅材の圧下率と圧延荷重の関係を図5及び図6に示す。

今回の実験は黄銅材に適する添加剤を検討することが目的であったが、これらの結果から脂肪酸、エーテル化合物の添加により純銅、黄銅材いずれに対しても圧延荷重の低減が見られることが分かる。

ブチルステアレートのみを添加した標準油S1に比較して、0.5%の脂肪酸を添加した試油S2とエーテル化合物を0.5%添加試油S3では、純銅材の圧延ではいずれの圧下率においても試油S2, S3の圧延荷重が低い。また黄銅材では低圧下率で試油S2の荷重が標準油より高い傾向を示しているものの、高圧下

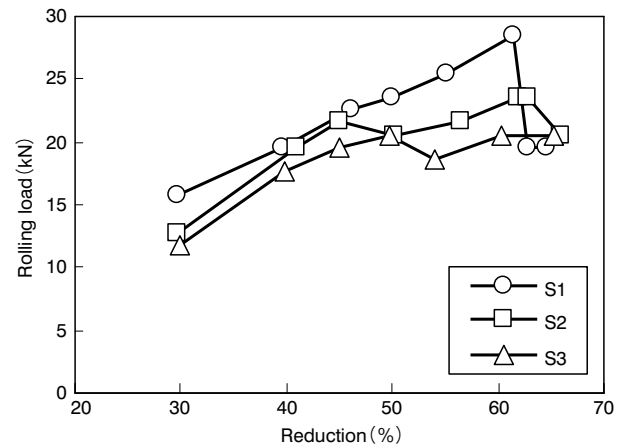


図5 圧延荷重と圧下率の関係(純銅)
Relationship between rolling load and reduction (Copper).

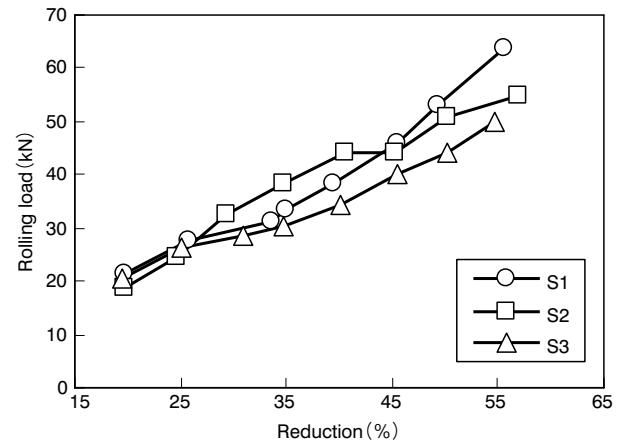


図6 圧延荷重と圧下率の関係(黄銅)
Relationship between rolling load and reduction (Brass).

率では標準油S1より荷重は低くなった。試油S2の傾向として高圧下率ほど標準油S1よりも圧延荷重が低くなることから、脂肪酸はより厳しい圧延条件で効果が出るものと考えられる。試油S3ではすべての圧下率で標準油S1より低い圧延荷重を示し、試油S2よりも圧延荷重低減の効果が大きく、軽圧下率でも効果が認められた。

図7には標準油S1、試油S2, S3で圧延した黄銅の圧下率55%時の板表面顕微鏡写真を示す。標準油S1で圧延した板表面では市販圧延油の実験と同様、凝着と思われる大きなりん片状の模様が観察されるが、試油S2では弱くなり、更に試油S3で圧延した板表面ではりん片状模様は明らかに細かく弱くなっている。また試油S2, S3では一部にオイルピットが認められる。また、各圧下率ごとの板表面の顕微鏡観察から、りん片模様

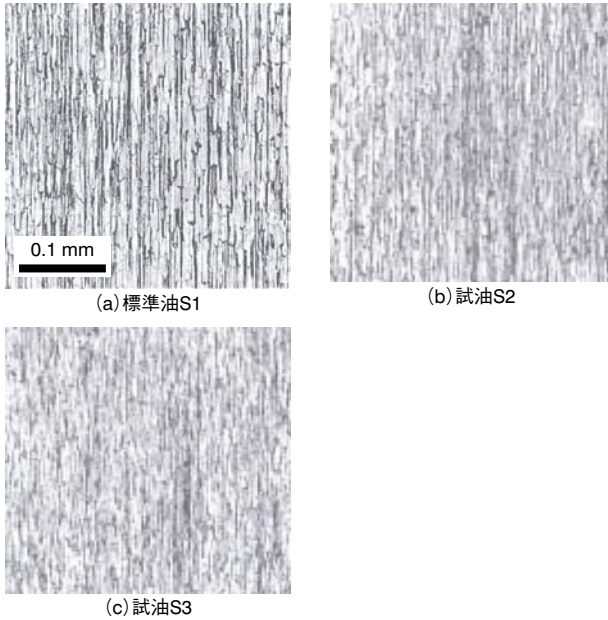


図7 圧下率55%での板表面顕微鏡写真(黄銅)
Photomicrograph of strip surface at 55% reduction (Brass).

が現れる圧下率は標準油S1では30%であるが、試油S3では45%であった。

黄銅材への吸着活性が高いと思われる油性剤の脂肪酸やエーテル化合物は、黄銅材の圧延潤滑性向上に有効であることが確認されたが、黄銅材だけでなく純銅材にも荷重低減効果があることが分かった。しかし脂肪酸については試験後の圧延油が金属石けんによるものと思われる変色が見あり、圧延試験から数週間後の圧延材板表面に変色が見られたことから銅用圧延油への適用は問題があると思われる。したがって、次のステップとしてエーテル化合物の種類について検討することとした。

2.4 エーテル化合物の種類の検討

供試油の組成を表4に示す。油性剤種類検討の実験と同じ標準油S1を用い、それぞれのエーテル化合物の添加量も同様に0.5%とした。圧延条件は表1と同様としたが、圧延材としては純銅材、黄銅材の2種類についてのみ行った。

図8及び図9に純銅と黄銅の圧下率と圧延荷重の関係を示す。

図8より純銅では標準油S1にエーテル化合物を0.5%添加するといずれも、圧延荷重低減に効果が見られることが分かる。エステル系の試油S2、S3では比較的荷重低減効果が大きく、エーテル系の試油S5が大幅な荷重低減効果を示している。しかし試油S3は圧延後油が青緑色に変色しており、前回実験で

表4 実験油種
Test lubricants.

No.	Content
S1	Base oil+Butylstearate 10 mass% (Standard)
S2	S1+Alkylene glycol monooleate 0.5 mass%
S3	S1+Alkylene glycol diester 0.5 mass%
S4	S1+Alkylene glycol monoether 0.5 mass%
S5	S1+Alkylene glycol monolaurylether 0.5 mass%
S6	S1+Alkylene glycol diol 0.5 mass%
S7	S1+Alkylene glycol monoglycerilether 0.5 mass%

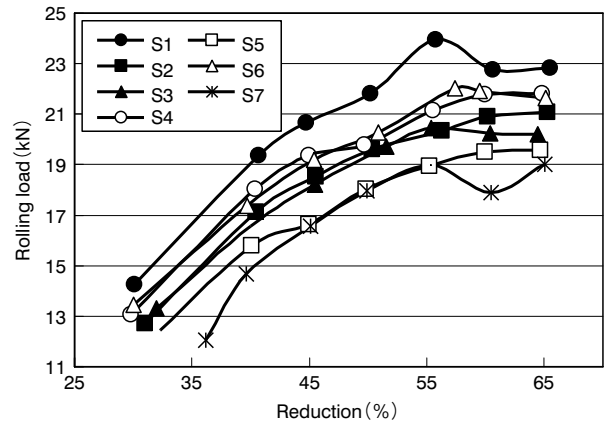


図8 圧延荷重と圧下率の関係(純銅)
Relationship between rolling load and reduction (Copper).

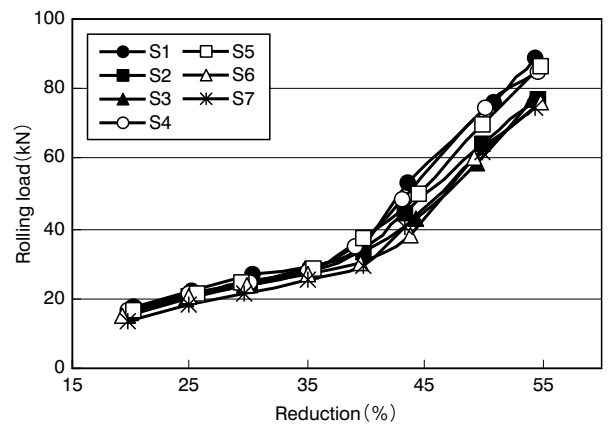


図9 圧延荷重と圧下率の関係(黄銅)
Relationship between rolling load and reduction (Brass).

の脂肪酸の添加と同様であることから遊離脂肪酸が存在した可能性が考えられる。

図9の黄銅材では圧下率40%以下では相対的に試油間の圧延荷重の変化は比較的小さく、圧下率が45%を超えると大きくなっている。

黄銅材表面は図10に示すように、標準油S1、試油S2、試油S4及び試油S5では凝着模様が観察されるが、試油S3、試油S6及び試油S7では凝着模様は少なく、オイルピットとワークロールの転写模様が観察される。特に試油S6はオイルピットが多く観察され、りん片模様はほとんど見られない。

2.5 エーテル化合物添加量の検討

2.4項で評価したエーテル化合物は0.5%という微量の添加にもかかわらず、標準油に比較して黄銅材の圧延荷重低減に効果があり、更に純銅材の荷重低減にも効果を示した。次にエーテル化合物の適正添加量把握のために、前回の実験で中間的な圧延荷重低減効果の見られたアルキレングリコールモノオレエート(S2)と大きな効果が見られたアルキレングリコールジオール(S6)について添加量を変化させ、その効果について検討を行なった。圧延実験条件は表1と同様に、圧延材としてはやはり純銅材、黄銅材の2種類について行った。圧延油としては前実験と同様、基油には粘度5.2 mm²/s@40℃の鉱物油を使用し、標準油S1にはブチルステアートを10%添加したものを使用した。表5に供試油の内容を示す。

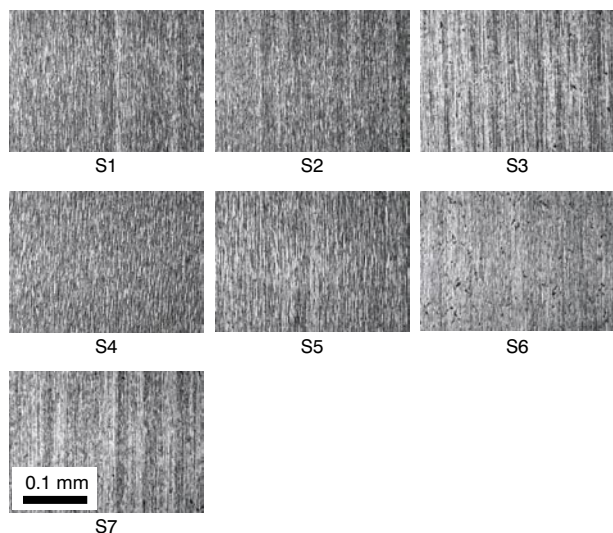


図10 圧下率45%での板表面顕微鏡写真(黄銅)
Photomicrograph of strip surface at 45% reduction (Brass).

表5 実験油種
Test Lubricants.

(mass%)				
Oil No.	Base Oil (mm ² /s @40℃)	Butyl-stearate	Alkylene-glycol monooleate	Alkylene-glycol diol
S1	5.2	10.0	0.0	0.0
S2-1	5.2	10.0	0.25	0.0
S2-2	5.2	10.0	1.0	0.0
S2-3	5.2	10.0	3.0	0.0
S6-1	5.2	10.0	0.0	0.25
S6-2	5.2	10.0	0.0	1.0
S6-3	5.2	10.0	0.0	3.0

図11にはモノオレエート及びジオールを濃度別に添加した場合の純銅材の圧下率と圧延荷重の関係を、図12には黄銅材についての関係を示す。

図11から、純銅材ではモノオレエートを0.25%添加した試油S2-1でも標準油S1に比較して圧延荷重は低下し、圧下率が上がるにつれて圧延荷重の低下量は大きくなっており、添加量を上げた試油S2-2、S2-3でも同様の傾向を示した。同様に、ジオールを添加した試油S6-1～S6-3でも、圧延荷重低減効果が見られるが、特に試油S6-3では標準油S1に比較してすべての圧下率で20～25%程度圧延荷重が低くなっている。

図12の黄銅材では、モノオレエート添加の試油S2-1～S2-3でもジオール添加の試油S6-1～S6-3でも圧下率40%以下では標準油S1に比較して圧延荷重の低下は大きくないが、それ以上の圧下率では標準油S1に比較し、大きな圧延荷重低下が見られる。またS2、S6とも添加量が多いほど高圧下側で圧延荷重が増加しない傾向がみられる。

図13には圧延後の黄銅材の板表面顕微鏡写真を示すが、黄銅材では標準油S1は45%圧下率で完全に凝着表面になっているが、試油S2-3では凝着表面と若干のオイルピットが認められるだけであり、試油S6-3では多くのオイルピットが認められ、凝着模様は認められない。

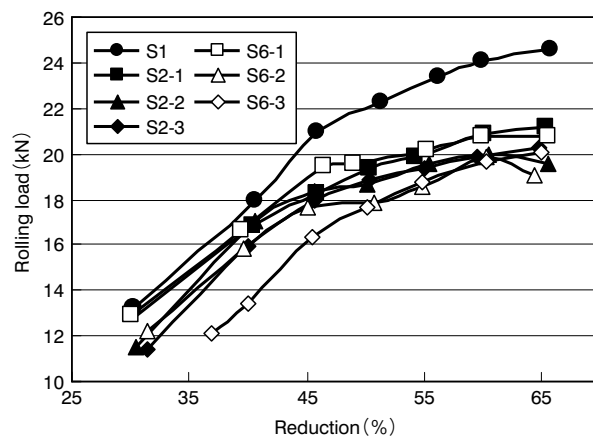


図11 圧延荷重と圧下率の関係(純銅)

Relationship between rolling load and reduction (Copper).

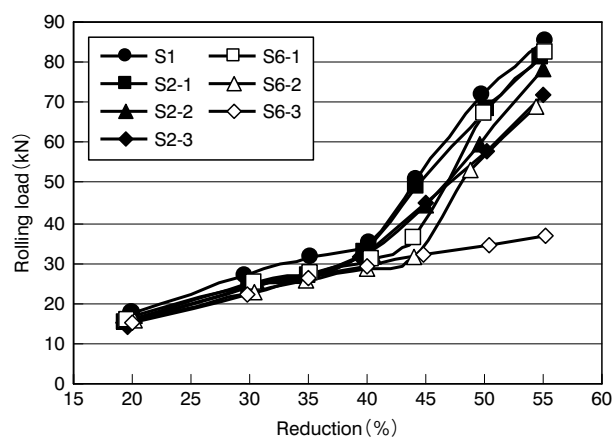


図12 圧延荷重と圧下率の関係(黄銅)

Relationship between rolling load and reduction (Brass).

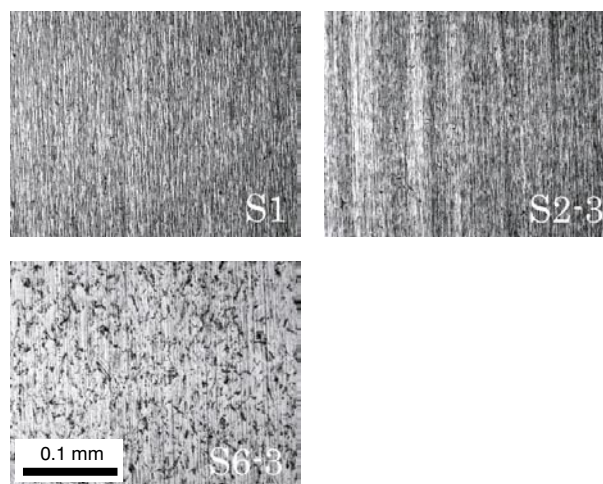


図13 圧下率45%での板表面顕微鏡写真(黄銅)
Photomicrograph of strip surface at 45% reduction (Brass).

図14には黄銅材を圧延後のロール表面顕微鏡写真を示す。圧延前のロール表面に比較して標準油S1や試油S2-3で圧延したロール表面には金属の付着が認められるが、試油S6-3で圧延したワークロールには金属付着がほとんど認められず、これが圧延荷重が大きく低減した理由であると思われる。

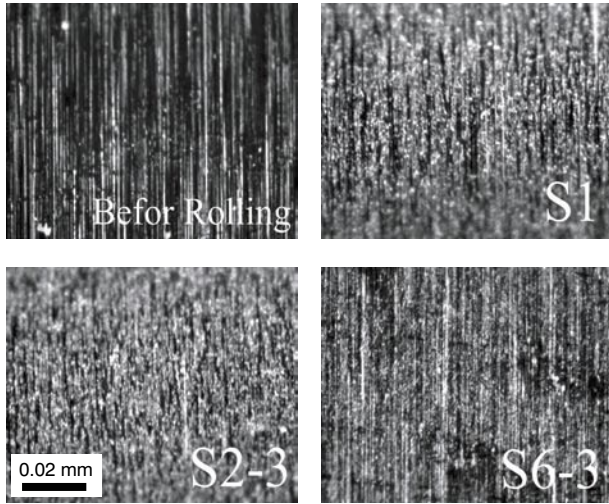


図14 圧延後のロール表面顕微鏡写真(黄銅)
Photomicrograph of roll surface after rolling (Brass).

2.6 潤滑機構の確認

黄銅に対してそのロールコーティングを抑制し、圧延荷重を低減する化合物を見出したが、この化合物は分子内にエーテル結合を有し、その部分で銅系材料に強く吸着する性質を持つものと推測できる。しかし、このエーテル系化合物がどのような機構により銅材料の圧延潤滑に寄与しているかは不明であるため、エーテル化合物の潤滑機構を解明するために更なる検討を進めた。

圧延条件は表1に準拠して行い、圧下率は45%一定で黄銅材のみ圧延した。圧延油には粘度:5.2 mm²/sの鉱物油に油性剤としてブチルステアレートと10%添加したものを基準とし、エーテル化合物であるジオールの濃度を変えた。実験油の組成を表6に示す。

図15にその際の圧延荷重の比較を示す。ジオールを添加しないものに対し、添加したものはいずれも低い荷重を示し、その添加量に対する効果は2.0%ではほぼ一定となる。

摩耗粉発生量の比較を図16に示した。ジオール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。ジオールを添加した場合の摩耗粉発生量はほぼ同じであり、ジオー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。

圧延試験後のロールコーティング量を比較し図17に示した。コーティング量はジオールの添加により少なくなり、概ね1.0%の添加で一定の値を示した。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、この量が少なくなっていることからジオールは圧延中に生じると凝着を防止する効果があると考えられる。凝着を防止することにより、摩耗粉発生量も減少したのと考えられるが、さらに油中混入量と板材付着量の

表6 実験油の添加剤量
Composition of oiliness agents.

	(mass%)				
Coolant No.	1	2	3	4	5
Butyl stearate	10	10	10	10	10
Ether	0	0.5	1.0	2.0	3.0

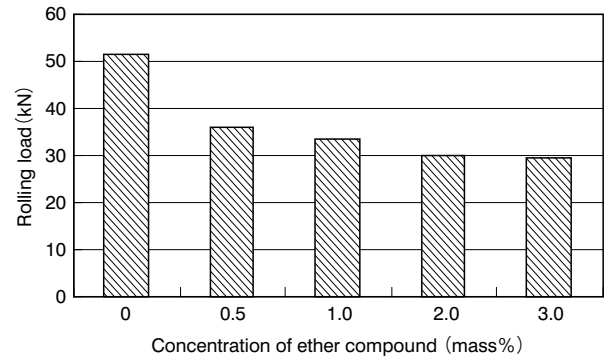


図15 エーテル化合物添加量と圧延荷重の関係
Relationship between ether concentration and rolling load.

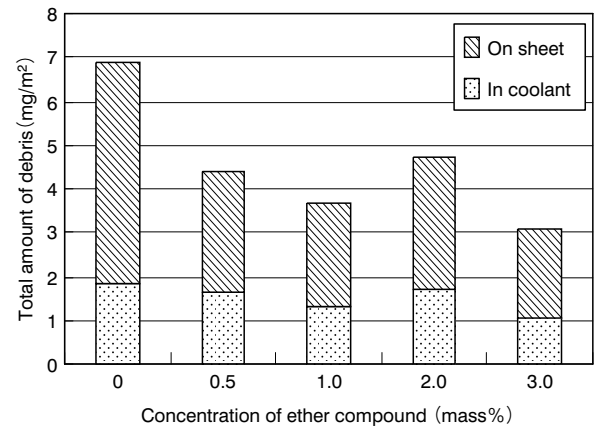


図16 エーテル化合物添加量とトータル発生摩耗粉量の関係
Relationship between ether concentration and total amount of debris.

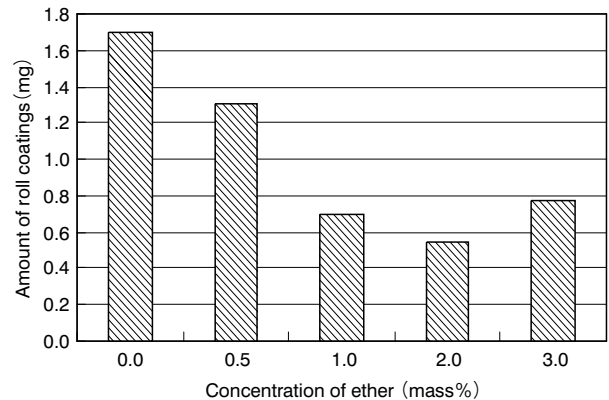


図17 エーテル化合物添加量とロールコーティング量の関係
Relationship between ether concentration and amount of roll coating.

比率がジオールの添加によって変化していることは興味深い。ジオール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を用いて測定し、銅に対する酸素の比率(O/Cu)を求め図18に示した。ジオー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。

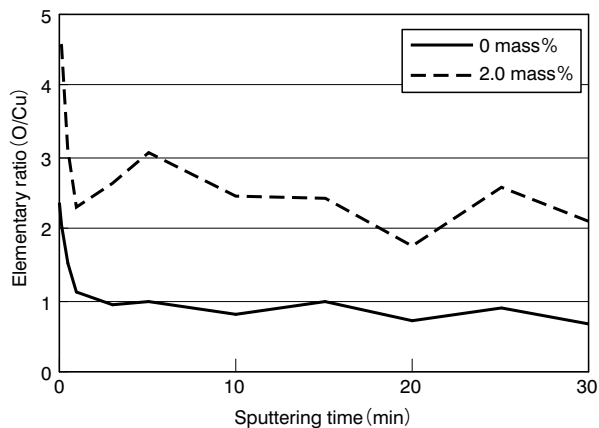


図18 XPSによるスパッタ時間とO/Cu量比率の関係
Relationship between sputtering time and O/Cu elementary ratio by XPS.

3. まとめ

- ・ エーテル化合物の添加により銅及び銅合金の圧延荷重，摩耗粉発生量，ロールコーティング量が減少した。
- ・ エーテル化合物の添加は黄銅の凝着を抑制すると考える。
- ・ エーテルの添加により，黄銅材だけでなく純銅材でも潤滑性の向上が可能である。

上記凝着の抑制は，圧延により生じた金属新生面を効果的に酸化させたことによるものと推測している。

今後の課題としては，エーテル化合物を添加したことにより，製品用途別に板表面状態やその他の特性について従来製品と変化がないか確認を行うことである。

参考文献

- 1) 柴田潤一，関克己，小倉茂稔，若林利明：トライボロジスト，**47** (2002)，313.
- 2) 設楽裕治，森誠之：表面化学，**14** (1993)，336.