

冷間圧延中に生成するスマッジおよび鉄酸化膜

駒井正雄*・福山 敏*・佐藤台三*・池高 聖*

Formation of Smudges and Iron Oxide Film in the Course of Cold Rolling

Masao KOMAI, Satoshi FUKUYAMA, Taizo SATO, and Satoshi IKETAKA

Synopsis :

The effects of the cold rolling conditions on the amount of smudge has been investigated. The smudge formed on the edge of cold rolled steel sheet surface causes the dewetting of tin plate since it can not be removed by the conventional electrolytic cleaning. It is estimated that the smudge consists of iron powders and iron oxide powders, and it deteriorates palm oil. Inhomogeneous distributions of the smudge and the iron oxide film are observed in the strip width. The amount of smudge at the edge of the strip is more than twice as much as that at the center.

The results suggests that the cold rolling conditions significantly affect the amount of smudge and the iron oxide film thickness on the surface of cold rolled steel sheet.

The amount of smudge and oxide film thickness increase with the increase of rolling speed and the reduction at the final stand (stand No. 5), but are reduced by supplying the more oil at the final stand. Furthermore, the calculated temperature of the strip at the exit of roll bite suggests that the amount of smudge and oxide film thickness depends on the temperature. It is revealed that the amount of smudge and the iron oxide film thickness are reduced by adding the antioxidant additive to the rolling oil.

1. 緒 言

ぶりきは通常、熱間圧延、酸洗、冷間圧延、電解清浄、焼鈍（箱型焼鈍、連続焼鈍）、調質圧延および表面処理工程を経て製造されている。

ぶりきの重要な特性の一つに、表面外観、光沢があるが、従来、電着後の錫溶解時に原板清浄性が劣ると“はじき”による表面汚れ、光沢不良が発生し、大きな問題となっていた。このはじきの発生原因としては、箱型焼鈍時での鋼成分中の C 析出が原因であるとの報告がある^{1)~5)}。しかし、筆者らは、はじきを詳細に解析したところ、前記鋼成分に関係するはじき (Frosty) 以外に、冷間圧延後の板表面性状不良に起因するはじき (Dewetting) があることを確認した。C 析出によるはじきの場合、Photo. 1 に示すように板エッジからやや内側に発生するが、後者の場合は板エッジにそつて数十 mm の幅で連続して発生する違いがある。本報告では、Dewetting の原因と考えられる、冷間圧延後の鋼板表面清浄性におよぼす冷間圧延条件の影響について試験を実施し、冷間圧延後の鋼板表面構造を調査し、さらにスマ

ッジ（冷延鋼板表面の黒色汚れ）の発生機構を推定し、その主要因となる発生熱および使用圧延油の耐酸化安定性について検討した。

2. 試 験 方 法

試験は実機ミル（東洋鋼板下松工場、No. 2 コールドタンデムミル（5 スタンド））、実機電解清浄ライン（同工場 No. 2-ECL）で行い、冷延後の鋼板表面清浄性におよぼす冷間圧延条件の影響を調査し、同時に ESCA、透過電子顕微鏡を用いて冷延鋼板表面生成物の観察を行った。Table. 1 は冷間圧延条件を示したもので、実機ミルで 15% エマルジョンのパーム油を使用し、冷間圧延速度を 3 水準、最終（No. 5）スタンド圧下率を 2 水準、最終スタンド供給油量を 2 水準変化させた。

冷間圧延後の鋼板表面清浄性評価としては、電解清浄ライン後のスマッジ判定、および冷間圧延後の鋼板表面鉄酸化膜厚み、付着鉄粉量、残脂量を測定した。Photo. 2 は電解清浄ラインにおいて通板中の鋼板表面に測定紙（模造紙）を一定時間（10 s 間）、一定荷重（560g/cm²）で押しあて、測定紙に付着したスマッジ（鋼板表面の黒

昭和 55 年 7 月 25 日受付 (Received July 25, 1980)

* 東洋鋼板(株)下松工場（現：東洋鋼板(株)技術研究所）(Kudamatsu Works, Now Technical Research Laboratory, Toyo Kohan Co., Ltd., 1296-1 Nagahama Higashitoyoi Kudamatsu 744)

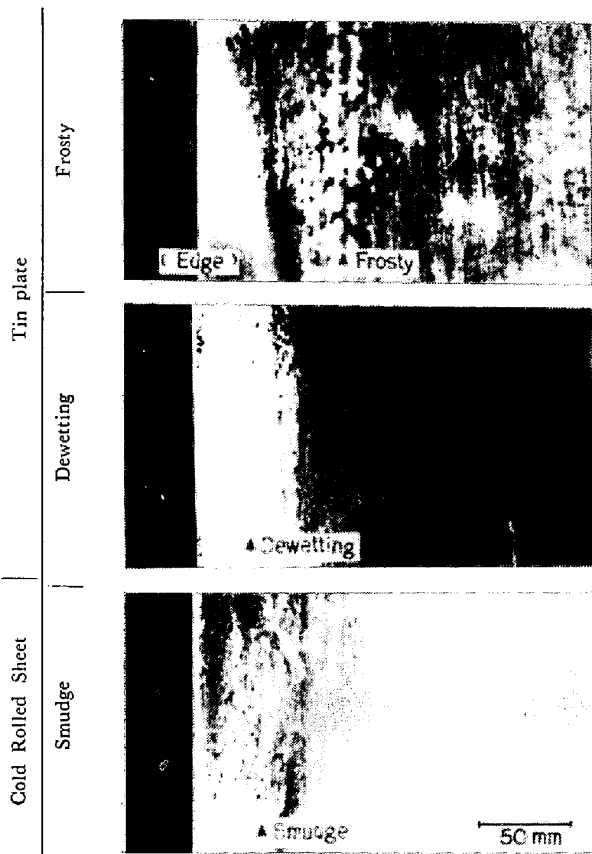


Photo. 1. Surface defects of tin plate.

Table 1. Experimental conditions (changes of cold rolling conditions).

Steel	Si-killed-CC
Cold Rolling Condition	Rolling Speed 500, 1000, 1500 mpm
	Reduction of No.5 stand 30, 40 %
	Quantity of supplied oil (No.5 stand) normal, 50 % up
Rolling oil	Palm oil, 15 % emulsion

色汚れ) を目視判定 10 段階評価したもので、スマッジ評点が高くなるほど電解清浄ラインで除去しにくいスマッジが多く、冷間圧延後の鋼板表面清浄性が悪い。鉄酸化膜厚みは冷延鋼板表面の付着鉄粉、油脂を除去した後、各試料の Fe2p, 3p, O1s, C1s などの各スペクトルを ESCA (国際電機社製 ES-200 型) により測定し、Fig. 1 に示す浅見の式⁶⁾を使用して計算した。なお、エネルギー補正には C1s (Kinetic Energy 1197.2 eV) を用いた。残脂量は四塩化炭素による抽出法により測定し、付着鉄粉量は残脂量測定時の液をろ過 (ろ紙 5C) した時の残物を、塩酸 : 水 (1 : 1) の液で処理し、これを原子吸光法によつて測定に供した。

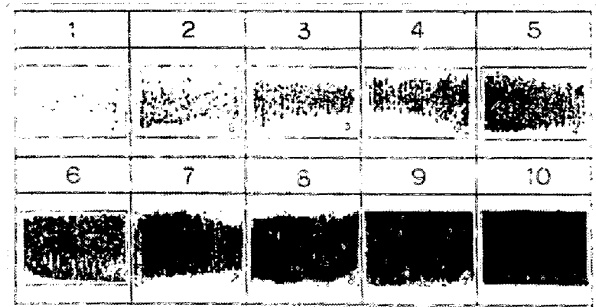


Photo. 2. Smudge test.(10 grade for estimation)

$$\text{Film} : I_i = g_i \beta_i \frac{N_i}{N_0} \Lambda_i (1 - \exp(-\frac{t}{\Lambda_i})) \exp(-\frac{l}{\Lambda_i}) \quad (1)$$

$$\text{Metal} : I_j = g_j \beta_j \frac{N_j}{N_0} \Lambda_j \exp(-\frac{l+t}{\Lambda_j}) \quad (2)$$

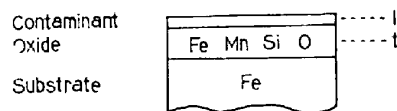
$$\text{Film} : N_{Fe} + N_O + N_{Mn} + N_{Si} = 1 \quad (3)$$

$$\text{Metal} : N_{Fe} = 1 \quad (4)$$

It is obtained from Eq.(1)~(4)

$$\frac{I_{Fe}}{I_0} \frac{0.581}{1 - \exp(-t/\Lambda_{Fe})} + \frac{I_{Mn}}{I_0} \frac{0.390}{1 - \exp(-t/\Lambda_{Mn})} + \frac{I_{Si}}{I_0} \frac{2.683}{1 - \exp(-t/\Lambda_{Si})} + \frac{1}{1 - \exp(-t/\Lambda_O)} = \frac{I_{Fe}^m}{I_0} \frac{0.255}{\exp(-l/\Lambda_{Fe})}$$

- where N : Atomic fraction
- Λ : Effective escape depth, nm
- I : Integrated intensity
- N₀ : Avogadro's number, 6 × 10²³
- β : Photoionization cross-section
- g : Constant
- l : Thickness of contaminant layer, nm
- t : Thickness of oxide layer, nm



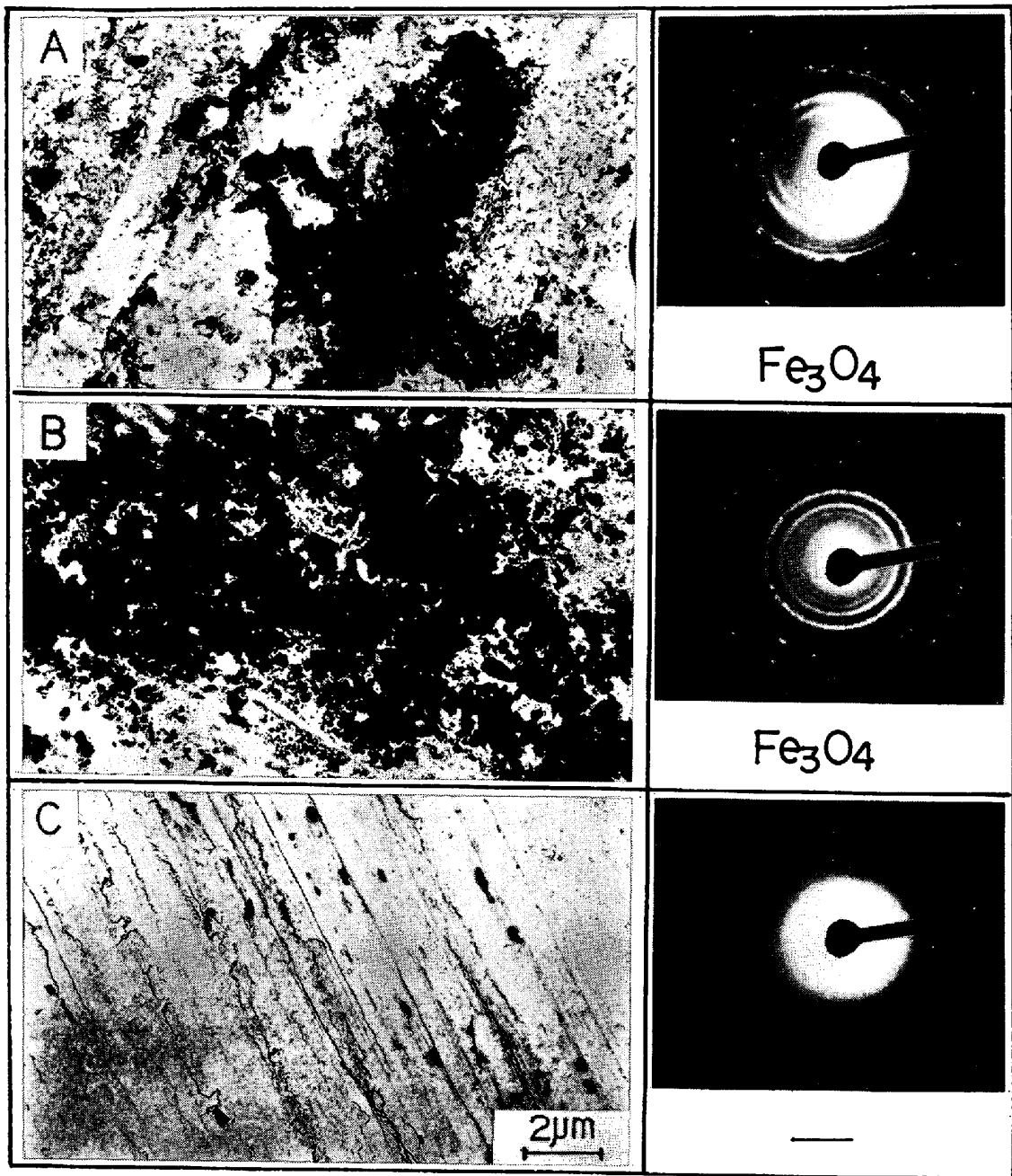
Schematic illustration of specimen

Fig. 1. Calculation of oxide film thickness.

Table 2. Experimental conditions (change of ESI and adding the antioxidant additive to the rolling oils).

	ESI Change Test	Antioxidant Test
Material	AQ-Killed CC	Si-Killed CC
Size (mm)	2.0 x 727 → 0.32	2.0 x 790 → 0.20
Rolling Speed	1600, 1800, 2000 mpm	1600, 1800 mpm
Reduction	30%	30%
Rolling Oil	Palm Oil 15% Emulsion	Palm Oil 13% Emulsion
ESI Antioxidant	EP Agent + Emulsifier 1%	Antioxidant: Amin Group 0.5%

さらに、冷間圧延後の鋼板表面清浄性には、圧延時の潤滑条件の影響が考えられる。Table. 2 は乳化安定性 (Emulsion Stability Index) 変更試験とパーム油への



A : Smudge, B : Edge (Cold rolled sheet surface), C : Center (Cold rolled sheet surface)

Photo. 3. Micrographs of the surface of cold rolled strip and smudge by TEM.

アミン系酸化防止剤添加試験条件を示したもので、冷間圧延後の鋼板表面清浄性を同様に調査した。

3. 結 果

3.1 冷間圧延後の鋼板表面構造

冷間圧延後の鋼板表面清浄性は幅方向で異なり、鋼板エッジに数 cm の幅で連続して黒色の汚れ(スマッジ)が発生する。Photo. 3 は冷延後の鋼板表面を TEM (抽出レプリカ法) で調査したもので、鋼板エッジのスマッジ

Table 3. Analysis of cold rolled steel sheet surface.

	Edge		Center	
	Smudge	Strip surface	Smudge	Strip surface
TEM	Fe ₃ O ₄	Fe ₃ O ₄	/	
ESCA	Carbonyl radical (much)	Fe ₃ O ₄	Carbonyl radical (grain)	Fe ₃ O ₄

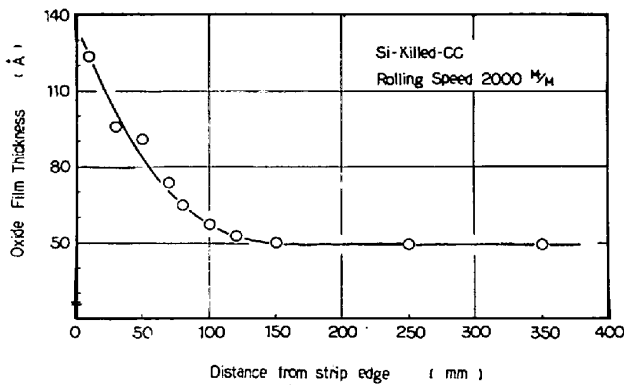


Fig. 2. Distribution of oxide film thickness.

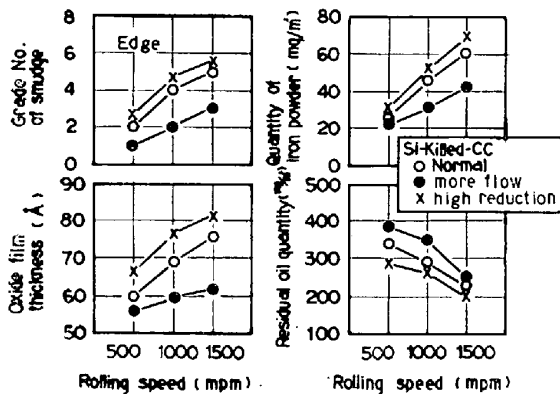


Fig. 3. The effect of cold rolling conditions on the surface characteristics of the cold rolled steel sheet.

およびスマッジを除去した鋼板表面エッジに Fe_3O_4 を同定した。このスマッジ中から同定した Fe_3O_4 は鉄粉のものであり、スマッジ中に酸化鉄粉の存在を確認した。

Table. 3 に冷延鋼板表面の清浄性を ESCA で調査した結果を示す。冷延鋼板エッジのスマッジには、センターのスマッジに比べて有機成分中の酸素濃度が高く、カルボニル基が多い。これは鋼板エッジの油脂（パーム油）の酸化熱劣化が進行しているためと考えられる。また、鉄粉および油脂を除去して鋼板表面の酸化膜を測定したところ、エッジだけでなくセンターにも薄い鉄酸化膜 (Fe_3O_4) を確認した。Fig. 2 は冷延鋼板幅方向の鉄酸化膜厚みを測定したもので、鉄酸化膜厚みは幅方向で異なり、センター 50Å だったものがエッジに近づくにつれて増加し、最エッジでは 120Å 以上である。すなわち油脂の酸化熱劣化が進行する条件では、鋼板表面の酸化反応も進行する傾向がある。

3.2 冷延鋼板表面清浄性におよぼす圧延条件の影響

Fig. 3 に最終スタンド圧下率、供給油量を変えて実験で試験した冷延鋼板表面（エッジ）の清浄性と圧延条件の関係を示す。圧延速度および最終スタンド圧下率の増

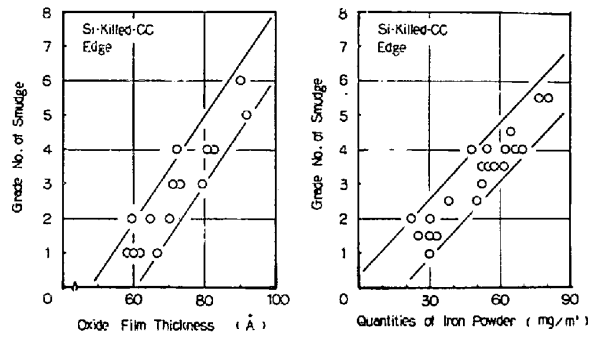


Fig. 4. Influence of the oxide film thickness and the quantity of iron powder on the grade No. of smudge.

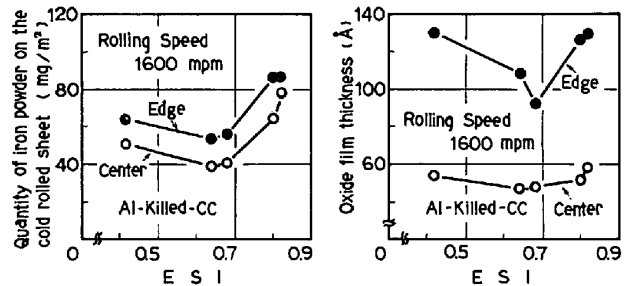


Fig. 5. Influence of ESI on the quantity of iron powder and the oxide film thickness.(on the cold rolled sheet)

加により、スマッジ量、付着鉄粉量、鉄酸化膜厚みは増加し、残脂量は減少する。しかし、最終スタンドへの供給油量の増加により、スマッジ量、付着鉄粉量、鉄酸化膜厚みは減少し、残脂量は増加する。すなわち冷延鋼板表面の清浄性に圧延条件が大きく影響しており、境界潤滑領域が支配的になっている条件では、鋼板表面清浄性が悪い。

Fig. 4 に鉄酸化膜厚みおよび付着鉄粉量とスマッジ評点の関係を示す。図より明らかなように、スマッジ評点（10段階評価）と鉄酸化膜厚みおよび付着鉄粉量の間にはかなり強い相関がある。ぶりの Dewetting はスマッジ評点 6 以下では発生していないが、これを鉄酸化膜厚み (T_{ox}) および付着鉄粉量 (Q_{ir}) で示すと、図から Dewetting が発生しない条件は $T_{ox} \leq 90 \text{ \AA}$, $Q_{ir} \leq 90 \text{ mg/m}^2$ とわかる。

3.3 冷延鋼板表面清浄性と ESI の関係

スマッジ量、鉄酸化膜厚み、およびスマッジの構成成分を代表する付着鉄粉量、残脂量と冷間圧延条件の関係はすでに Fig. 3 に示した。ここでは潤滑条件の影響を別の角度から取り上げた。すなわち圧延油の供給量を一定とし（濃度一定）、乳化安定性 (Emulsion Stability Index) を変化させ、プレートアウト性を変化させることによつて、ロールバイト部でのかみ込み油量を変更

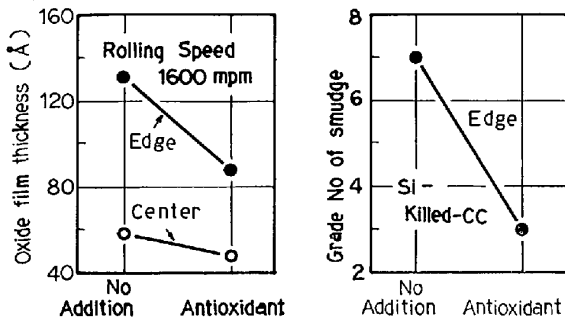


Fig. 6. The effects of adding antioxidant to palm oil on the grade No. of smudge and oxide film thickness.

し、その効果を試験した。Fig. 5 に試験結果を示す。一般的な特徴は今までと同じであるが、本試験の場合、ESI=0.7 (2 min 間放置) 付近で付着鉄粉量および鉄酸化膜厚みが最小値を示している。この時の No. 5 スタンドの圧延荷重 (Pr) は、付着鉄粉量、鉄酸化膜厚みと同様に ESI=0.7 付近で最小となっており、No. 5 スタンドの Pr 減少によるバイト内部での摩擦の軽減 (μ の減少; 張力が一定のため) が付着鉄粉量、鉄酸化膜厚みの減少に寄与していると考えられる。なお、この場合、残脂量は ESI の増加とともに減少する傾向を見せており、本結果は残脂量では整理できなかった。

3.4 酸化防止剤添加の影響

冷延鋼板表面の清浄性には油膜 (パーム油) の酸化熱劣化が大きく影響していることが明らかになった。そこで、圧延油の耐酸化安定性に着目し、パーム油に酸化防止剤 (アミン系) を添加して、その効果を試験した。Fig. 6 に試験結果を示す。図のように酸化防止剤添加の効果は明瞭で、スマッジ量、鉄酸化膜厚みともに減少しており、冷延鋼板表面の清浄性と圧延油の耐酸化安定性の間に強い相関が認められる。

4. 考 察

4.1 冷間圧延後の鋼板表面構造

Fig. 7 に冷間圧延後の鋼板表面構造推定図を示す。まず冷延後の鋼板表面には鉄酸化膜 (Fe_3O_4) が存在し、その上に鉄粉 ($Fe_3O_4, \alpha-Fe$) を含んだ酸化熱劣化したパーム油 (スマッジ) と通常の油膜が存在する。冷延鋼板表面の清浄性は幅方向で異なり、センターで鉄酸化膜厚み 40~50 Å, スマッジ評点 3, エッジで 80~120 Å, 評点 8 であり、エッジの清浄性が悪く鉄酸化膜およびスマッジともに厚く存在する。

Fig. 8 に酸洗後と冷延後の酸化膜厚みの変化を示す。幅方向センターでは酸洗後および冷延後ともに約 50 Å で差はないが、エッジでは酸洗後 50 Å だったものが冷

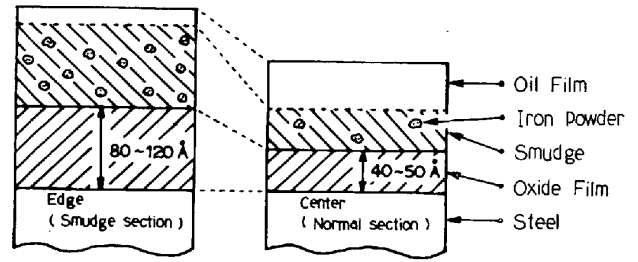


Fig. 7. Schematic illustration of cold rolled steel sheet surface.

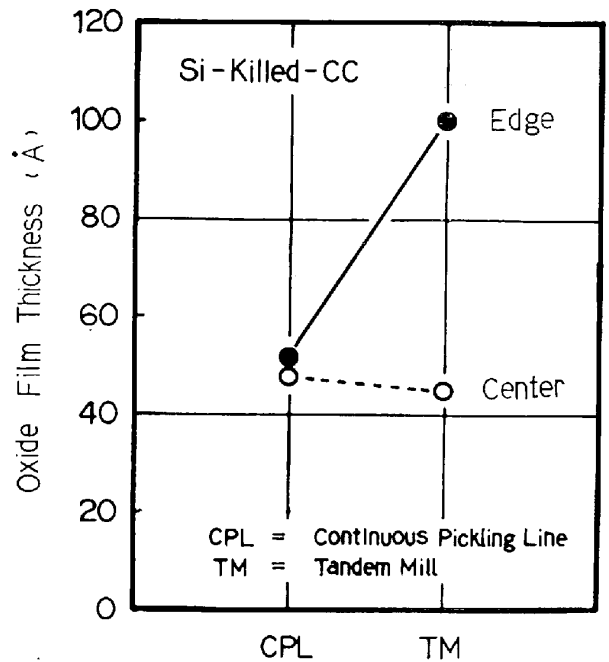


Fig. 8. The oxide film thickness after continuous pickling and cold rolling.

延後 100 Å まで増加する。酸洗後の残存スケールが冷間圧延によつて剝離せずに圧下率分だけ伸ばされたとして冷延後の酸化膜厚みを計算すると、酸洗後 50 Å の酸化膜が存在する鋼板を圧下率 90% で冷間圧延すると約 5 Å の酸化膜が残存する。しかし、実際は図のようにセンターで 50 Å, エッジで 100 Å の酸化膜が冷延後に残存しており、冷延鋼板表面に存在する鉄酸化膜は酸洗後の残存スケールではなく、冷間圧延中に生成したものと考えられる。

4.2 スマッジおよび鉄酸化膜発生機構の推定

Fig. 9 にスマッジおよび鉄酸化膜の発生機構推定図を示す。スマッジの生成を本質的には使用した圧延油 (パーム油) の酸化熱劣化と考えた。まず冷間圧延中に発生した鉄粉が油脂の酸化の初期反応誘起剤になるとともに、油脂の一部と反応して鉄石ケンをつくり、この鉄石ケンとカルボニル基などから成る油脂の酸化変質物がスマッジとなる。さらに、これらの一部は鋼板表面と反応

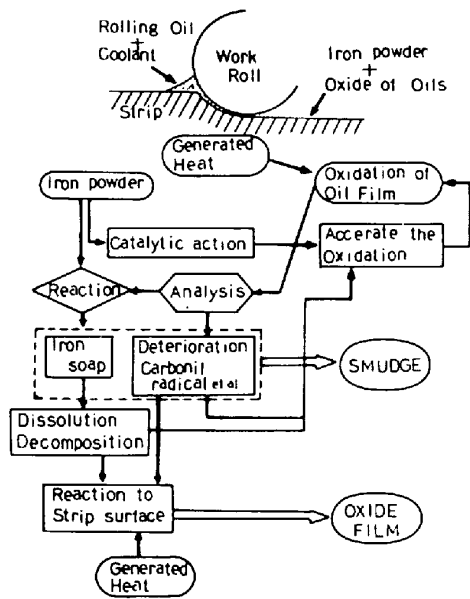
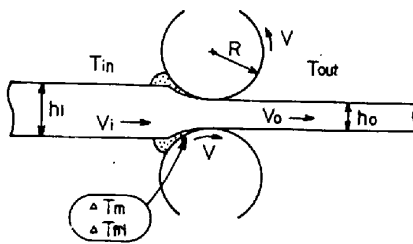


Fig. 9. The production mechanism of the smudge and oxide film in the course of cold rolling. (pre-sumption)



1. Rise in Temperature by Plastic Working: ΔT_m

$$\Delta T_m = \frac{K_f \cdot \epsilon}{J \cdot P \cdot C_s}$$

$$\epsilon = \ln(h_i/h_o)$$
2. Rise in Temperature by Friction Work: ΔT_{fr}

$$\Delta T_{fr} = \frac{(P_m + t_m - K_f) \cdot V_s \cdot L'}{J \cdot P \cdot C_s \cdot h \cdot U}$$
3. Cooling Equation (Newton's Law)

$$T_{in(i+n)} = T_c + (T_c - T_{out(i)}) \exp(-2\alpha \cdot t / P \cdot C_s \cdot h_o)$$

$$t = X / V_o$$
4. Strip Temperature on the Exit of Stand

$$T_{out} = T_{in} + \Delta T_m + \Delta T_{fr}$$

Fig. 10. Calculation of strip temperature.

して鉄酸化膜を生成すると考えられる。

4.3 ロールバイト出口ストリップ温度の推定

Fig. 9 に示した冷延鋼板表面のスマッジおよび鉄酸化膜の発生機構を確認する意味で、油膜の酸化熱劣化および鉄酸化膜生成に影響をおよぼすと考えられる最終スタンドロールバイトの発熱について検討した。計算にあ

Table 4. Nomenclature (Calculation of strip temperature).

Nomenclature	
K_f : Flow stress	$T_{in(i+1)}$: Temperature((i+1)std)
J : Mechanical equivalent of heat	$T_{out(i)}$: " (i std)
ρ : Density	T_c : Coolant Temperature
C_s : Specific heat	d : Thermal conductivity
X : Distance	
h_i : Thickness (inlet)	V_i : Strip speed (inlet)
h_o : " (outlet)	V_o : " (outlet)
U : Rolling speed	V : Roll speed
h : Thickness (avr.)	V_s : Slipping speed
t_m : Tension	L' : Length of arc of contact
P_m : Rolling pressure	

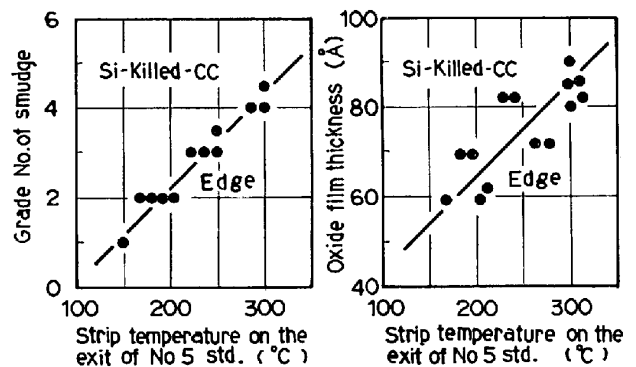


Fig. 11. The effect of strip temperature at the exit of No. 5 stand on the grade No. of smudge and the oxide film thickness.

つては発熱要因として塑性加工仕事による発熱と摩擦仕事による発熱を考え、両者がすべてストリップ温度上昇に作用するものとし、各スタンド間での冷却はニュートンの冷却法則に従うものとして、最終スタンドロールバイト出口ストリップ温度を算出した。Fig. 10, Table. 4 に使用した式⁷⁾を示す。計算の結果、Siキルド連続材を圧延速度 1500mpm, Total Reduction 90% (No. 5 std. 30%) で圧延した場合、ストリップ温度はスタンドごとに増加し、最終スタンドでは約 300°C まで上昇するものと推定される。

Fig. 11 に Table. 1 の試験結果を使用し、Fig. 10 式により計算した最終スタンドロールバイト出口ストリップ温度とスマッジ量、鉄酸化膜厚みの関係を示す。図のように両者の相関は強く、圧延時の発熱量でスマッジ量、鉄酸化膜量が整理でき、圧延時の発熱量が多い方が、油膜の酸化熱劣化および鋼板表面の酸化反応が進み、冷延鋼板表面の清浄性が悪化すると考えられる。今回の試験では鉄粉量は中央部よりもエッジ部に多く、残脂量はほぼ両者とも同程度であつた。鉄粉量の幅方向不均一分布の原因としては、幅方向圧延圧力分布、エッジ

付近の材料変形が中央部と異なる3次元変形となることなどが考えられるが、圧延圧力分布の差はまた幅方向発熱量の差の要因になると推定できる。このような鉄粉量や発熱量の幅方向不均一分布等により、スマッジがエッジ部分に発生すると推定できるが、この点については、さらに調査を行う必要がある。

5. 結 言

冷間圧延後の鋼板表面構造を推定するとともに、冷延鋼板表面の清浄性におよぼす冷間圧延条件の影響を調査し、スマッジおよび鉄酸化膜の発生機構を推定した。さらにその発生の主要因となる発生熱および使用圧延油の耐酸化安定性について検討した。その結果を要約すると次のとおりである。

1) 冷延鋼板表面には鉄酸化膜 (Fe_3O_4) が存在し、その上に鉄粉 (Fe_3O_4 , $\alpha\text{-Fe}$) を含んだ酸化熱劣化したパーム油 (スマッジ) と通常の油膜が存在する。

2) 冷延鋼板表面の清浄性は幅方向で異なり、エッジの清浄性が悪く、スマッジおよび鉄酸化膜とも厚く存在する。

3) 冷延鋼板表面の清浄性と冷間圧延条件の間に相関があり、スマッジ量、付着鉄粉量、鉄酸化膜厚みは圧延速度および最終スタンド圧下率の増加とともに増え、最終スタンドへの供給油量の増加により減少する。

4) 冷延鋼板表面の清浄性と使用圧延油の乳化安定性

との間に相関があり、 $\text{ESI}=0.7$ 付近で付着鉄粉量および鉄酸化膜厚みが最小となる。

5) 冷延鋼板表面の清浄性と使用圧延油の耐酸化安定性との間に相関があり、酸化防止剤の添加によりスマッジ量および鉄酸化膜厚みが減少する。

6) 冷延鋼板表面のスマッジ量および鉄酸化膜厚みは最終スタンドロールパイト出口ストリップ温度で整理でき、圧延時の発熱量が多くストリップ温度が高くなるほど、油膜の酸化熱劣化および鋼板表面の酸化反応が進み、清浄性が悪化する。

文 献

- 1) 花井 諭, 北西 碩, 塚原靖夫: 鉄と鋼, 58 (1972), S 275
- 2) 井口征夫, 西田 稔, 小西元幸, 大橋延夫, 後藤実成, 佐々木徹: 鉄と鋼, 58 (1972), S 276
- 3) 井口征夫, 西田 稔, 小西元幸, 大橋延夫: 鉄と鋼, 59 (1973), S 194
- 4) 有賀慶司, 田中誠一, 野村義一郎, 荒瀬健一, 西條謹二: 金属表面技術協会第45回講演会要旨集, (1972), p. 100
- 5) 矢野 巖, 有賀慶司, 荒瀬健一, 西條謹二: 金属表面技術, 25 (1974), 3, p. 131
- 6) 橋本功二, 浅見勝彦: 防食技術, 26 (1977), p. 375
- 7) 広瀬ら, 塑性加工連合第 30 回講演会論文集, (1979), p. 77