

© 1988 ISIJ

## 論文

# 鉱油系冷間圧延油の潤滑性に及ぼす組成、 添加剤の影響の系統的評価

小豆島 明\*・喜多 良彦\*<sup>2</sup>・高石 敏充\*<sup>3</sup>

## Systematic Evaluation of Effect of the Lubricity on Composition and Additive in Mineral-base Oils in Cold Sheet Rolling

Akira AZUSHIMA, Yoshihiko KITA and Toshimitsu TAKAISHI

## Synopsis:

The purposes of the study are to evaluate the lubricity and the anti-seizure property of O/W emulsion and to examine the effect of various additives and saponification value on these properties in cold sheet rolling, using the simulation testing machine developed by the present author.

The lubricity is evaluated by the coefficient of friction ( $\mu = T/P + \alpha$ ) and anti-seizure property is evaluated by maximum roll speed or maximum reduction in a non-metal pick up region.

The results obtained are as follows: (1) In rolling oils with an oiliness agent, the rolling oil with stearic acid is excellent in the lubricity and the anti-seizure property.

(2) In rolling oils with a EP-agent, the rolling oil with dialkylphosphite is excellent in the lubricity and anti-seizure property. (3) In rolling oils mixed mineral oil with fat, the break in the curves of coefficient of friction versus saponification value is recognized.

**Key words** : cold sheet rolling ; lubrication ; lubricity property ; anti-seizure property ; O/W emulsion ; coefficient of friction ; non-metal pick up region ; simulating testing machine.

### 1. 緒 言

普通鋼板や高張力鋼板の圧延においては、O/W エマルジョンタイプの鉱油ベースの圧延油が用いられている。このタイプの圧延油では、圧延されたストリップは洗浄工程を経ずに焼なまし工程に入ることが多く、オイルステン、エッジカーボン、板汚れ等を発生しないミルククリーン性に優れていることが求められる。そのため、鉱油に添加される潤滑添加剤及びエステルの種類並びにその使用量に制約を受けることになる。

一方、省コストの観点から生産性の向上を望むならば、ミルククリーン性を維持しつつ潤滑性及び耐焼付き性に優れた圧延油が必要となろう。特に、高張力鋼板や高炭素鋼のような降伏応力の高い材料の圧延の場合には、現状の圧延油を使用する限りにおいては、焼付き発生を抑えるため圧延速度が普通鋼板に比べてかなり低く抑えられ

ている。

このような状況の中で、鉱油ベース圧延油においては、冷延後の後工程での板表面清浄性が良好で、潤滑性、耐焼付き性に優れた圧延油を開発する必要に迫られている。この新しい圧延油の開発には、従来から行われている試行錯誤的な方法<sup>1)</sup>から脱却し、系統だったデータベースに基づく潤滑油設計を考えていかなければならない。

本研究では、この手始めとして実機における潤滑油の評価が可能な新たに開発した潤滑試験機を用いて、鉱油ベース圧延油に含まれる添加剤及び基油のケン化価の潤滑性及び耐焼付き性に及ぼす影響について系統的に調べ、ミルククリーン性を維持し潤滑性、耐焼付き性に優れた新しい圧延油の設計のためのデータを得た。このデータを基にして高潤滑性ミルククリーン圧延油の設計のための新しい知見を得たので報告する。

昭和 59 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 62 年 6 月 3 日受付 (Received June 3, 1987)

\* 横浜国立大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Yokohama National University)

\*<sup>2</sup> 大同化学工業(株)技術研究所 (Technical Research Laboratory, Daido Chemical Industry Co., Ltd., 1021 Nukatabekitamachi Yamatokoriyama 639-11)

\*<sup>3</sup> 横浜国立大学工学部 (現: 本田技研工業(株)) (Faculty of Engineering, Yokohama National University, Now HONDA Motor Co., Ltd.)

## 2. 実 験

### 2.1 供試圧延油

実験に用いた圧延油の組成及び性状を Table 1, Table 2 及び Table 3 に示す。Table 1 の圧延油は、鈹油に潤滑添加剤を 10 wt%, 乳化剤を 5 wt% 添加したものである。鈹油には、No. 60 スピンドル油、乳化剤には非イオン系のエーテルタイプの HLB が約 9 のものを使用した。潤滑添加剤としての油性向上剤には、脂肪酸、脂肪アルコール及び脂肪アミンを選択した。極圧剤には、りん系化合物（りん酸エステル、亜りん酸エステル）及び有機金属化合物を選択した。Table 2 の圧延油は、鈹油に油脂を各種割合で調合し、乳化剤を 5 wt% 添加したものである。鈹油は No. 150 スピンドル油、油脂には精製した牛脂を用いた。No. 150 スピンドル油を

Table 1. Compositions and viscosity of lubricants used.

No.	Composition		Property Viscosity 50°C cSt
	Additive	Ratio *	
1	—	95 : 0 : 5	7.1
2	Oleic acid	85 : 10 : 5	7.8
3	Oleyl alcohol	85 : 10 : 5	7.3
4	Oleyl amine	85 : 10 : 5	6.6
5	Lauric acid	85 : 10 : 5	7.3
6	Myristic acid	85 : 10 : 5	7.6
7	Palmitic acid	85 : 10 : 5	7.9
8	Stearic acid	85 : 10 : 5	8.2
9	Polymerized acid	85 : 10 : 5	13.1
10	Zinc-di-thio-phosphate	85 : 10 : 5	7.3
11	Di-alkyl-phosphite	85 : 10 : 5	7.2
12	Alkyl-acid-phosphate	85 : 10 : 5	7.5
13	Tri-alkyl-phosphite	85 : 10 : 5	7.2

\* : Base oil ; Additive ; Emulsifier (wt%)

Table 2. Compositions and properties of lubricants used.

No.	Composition (wt%)			Property	
	Mineral oil	Tallow	Emulsifier	Saponification value (mg KOH/g)	Viscosity 50°C cSt
14	95	—	5	0	28.4
15	72.5	22.5	5	44	28.6
16	50	45	5	88	29.0
17	35	60	5	114	29.4
18	20	75	5	142	29.7
19	15	80	5	153	29.8
20	10	85	5	164	30.2
21	5	90	5	170	30.5
22	—	95	5	183	30.8

Table 3. Compositions of lubricants used.

No.	Composition (wt%)			Name of additive
	Tallow	Additive	Emulsifier	
T-1	95	—	5	—
T-2	85	10	5	Oilliness agent
T-3	85	10	5	EP-agent

用いた理由は、50°C における動粘度が精製牛脂と近く、粘度の影響をできるだけ除くためである。乳化剤は、Table 1 と同じものを使用した。Table 3 の圧延油は、牛脂に潤滑添加剤を 10 wt%, 乳化剤を 5 wt% 添加したものである。油性向上剤として二量体化したジカルボン酸を、極圧剤としてジアルキルホスファイトを、また乳化剤には Table 1 及び Table 2 と同じタイプの HLB が 10 のものを使用した。

### 2.2 実験方法

実験には、新たに開発した潤滑試験機<sup>2)</sup>を用いた。試験材料コイルには、前報<sup>3)</sup>と同じ板厚 0.4 mm, 板幅 15 mm の低炭素リムド鋼の調質材を用いた。潤滑剤としては 3 vol% のエマルジョンを 5 l 作成し、50°C に保温し、上ロールと試験コイルの間にフラットノズルを用いて流量 1 l/min 給油し、循環使用した。試験コイルは、上ロール速度の 1/10 でロールバイトに送り込まれた。試験距離は、試験コイルで 80 cm, 上ロールで 8 m で行い、その間圧延荷重  $P$  及び後方張力  $T$  を測定した。上ロールの表面は、試験ごとに #500 の研磨紙にて研磨し、石油ベンジンで脱脂した。圧下率は、潤滑性を評価する試験では 5% 一定とし、耐焼付き性を評価する試験では、各試験速度において明瞭な焼付きが発生するまで圧下率を増加させた。上ロールの速度は、Table 1 の圧延油では、12, 24, 36, 48, 60 及び 72 m/min の 6 段階、Table 2 及び Table 3 の圧延油では、12, 60, 120 及び 180 m/min の 4 段階とした。

潤滑性の評価は次式で示される摩擦係数の大小で行った。

$$\mu = T/P + \alpha$$

ここで、 $\alpha$  はかみ込み角である。耐焼付き性の評価は、圧下率 5% での焼付きを発生しない最高圧延速度の比較で行った。

一般に実機では、多種多様の材料を圧延しているため各圧延機の仕様により圧延油に求める一次性能が異なることが多く、一次性能は潤滑性と耐焼付き性に大別される。また、二つの性能は必ずしも一致するとは限らないことが経験上知られている。実機における圧延油の一次性能の評価方法としては、①測定した圧延荷重より圧延理論を介して逆算して求めた摩擦係数による方法、② HHT 曲線の比較による方法、③難加工材における最高圧延速度の比較等が一般にとられている。本実験において求めた摩擦係数による方法は実験の①及び②に相当し、耐焼付き性の評価方法は③に相当する。

### 3. 実験結果

#### 3.1 各種添加剤の影響

##### 3.1.1 油性向上剤

Fig. 1 に、アルキル基が同じで極性基が異なる油性向上剤を鉱油に 10 wt% 添加した圧延油 (Table 1 の No. 1 油~No. 4 油) の潤滑性及び耐焼付き性の評価試験結果を示す。いずれの圧延油も、No. 1 油 (基本圧延油) に比べ、摩擦係数は減少していき、油性向上剤の添加の効果が認められたが、オレイン酸を添加した No. 2 油及びオレイルアルコールを添加した No. 3 油の摩擦係数が低かった。油性向上剤の添加の効果は、圧延速度の増大とともに減少傾向になった。No. 3 油及びオレイルアミンを添加した No. 4 油は、上ロール速度が 48 m/min を超えると焼付きが発生したが、No. 2 油は上

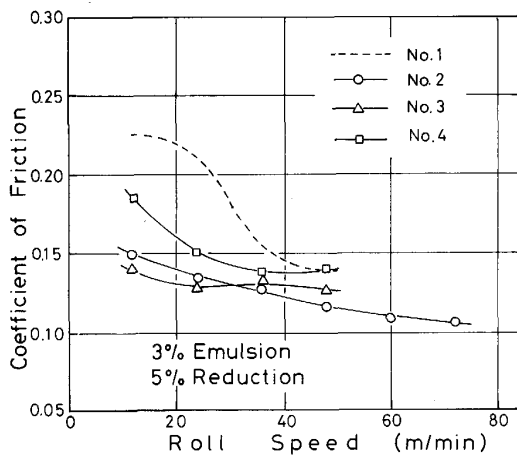


Fig. 1. Effects of functional group of oiliness agents on coefficient of friction.

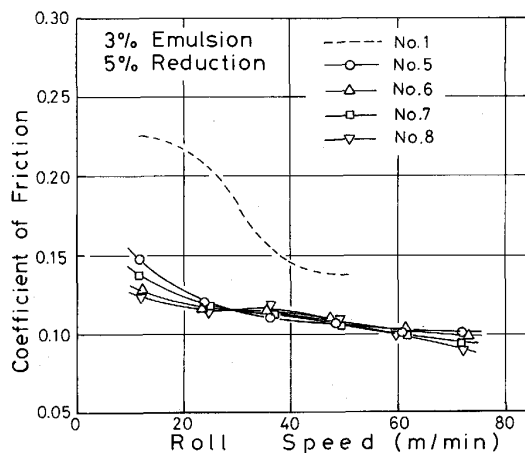


Fig. 2. Effects of carbon number of fatty acids on coefficient of friction.

ロール速度が 72 m/min までの範囲では焼付きが発生しなかった。この結果より、摩擦係数の低減効果の大きい極性基は水酸基及びカルボキシル基であり、耐焼付き性に改善効果がある極性基はカルボキシル基であることがわかった。

Fig. 2 に、炭素数の異なった飽和脂肪酸を鉱油に 10 wt% 添加した圧延油 (Table 1 の No. 1 油及び No. 5 油~No. 8 油) の潤滑性の評価試験結果を示す。いずれの圧延油も、No. 1 油に比べ摩擦係数は大幅に減少し、添加効果が大きいことがわかったが、炭素数の違いによる摩擦係数の差は Fig. 1 の油性向上剤の極性基の違いほど明らかではなかった。

Fig. 3 に、飽和脂肪酸、不飽和脂肪酸及び不飽和脂肪酸の二量体化したジカルボン酸を鉱油に 10 wt% 添加した圧延油 (Table 1 の No. 1 油, No. 2 油, No. 8 油及び No. 9 油) の潤滑性の評価試験結果を示す。いずれの脂肪酸を添加した圧延油も、No. 1 油に比べ摩擦係数は大幅に減少した。飽和脂肪酸であるステアリン酸を添加した No. 8 油は、不飽和脂肪酸であるオレイン酸を添加した No. 2 油より摩擦係数は低く、二重結合を持たない脂肪酸の方が潤滑性に優れることがわかった。二量体化したジカルボン酸を添加した No. 9 油は、No. 8 油に近い摩擦係数を示し、重合度の高い脂肪酸の方が潤滑性に優れることがわかった。

以上の結果より、油性向上剤の添加により潤滑性、耐焼付き性を向上しようとするとき、実験データからステアリン酸及び二量体化したジカルボン酸が有効であることがわかった。このうち、ステアリン酸は融点が 69°C と高く、使用には注意が必要である。また、二量体化したジカルボン酸は焼なまし時の残渣が多いため、ミルク

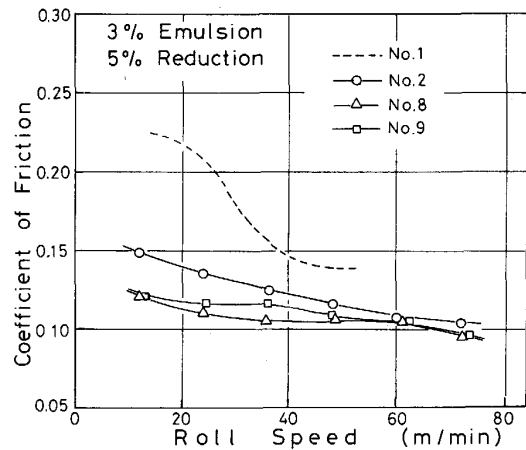


Fig. 3. Effects of double bond and polymerization of fatty acid on coefficient of friction.

リーン性に劣ることが懸念される。従つて、油性向上剤により潤滑性、耐焼付き性を向上させるためには、これらの欠点を補う必要がある。

3.1.2 極圧剤

Fig. 4 に、鉱油に各種の極圧剤を 10 wt% 添加した圧延油 (No. 1 油及び No. 10 油～No. 13 油) の潤滑性及び耐焼付き性の評価試験結果を示す。No. 1 油に比べ摩擦係数が低くなつた圧延油は、Zn-DTP を添加した No. 10 油、ジアルキルホスファイトを添加した No. 11 油及びアルキルアシッドホスフェートを添加した No. 12 油であつた。その中では、No. 10 油、No. 11 油、No. 12 油の順に摩擦係数が低かつた。トリアルキルホ

スファイトを添加した No. 13 油は、No. 1 油より摩擦係数が高くなつたが焼付きは発生しなかつた。いずれの圧延油も極圧剤を添加することにより、焼付きが発生する限界の圧延速度が高くなり、耐焼付き性の向上効果が認められた。

耐焼付き性は油性向上剤にも認められたので、圧延油のベースを低粘度鉱油から牛脂に変更し耐焼付き性について詳細に検討した。Fig. 5 にその結果を示す。牛脂に二量体化したジカルボン酸を添加した T-2 油は、牛脂のみの T-1 油に比べ耐焼付き限界圧下率は 0.5%～2% 向上したが、速度の増加とともに効果は少なくなる

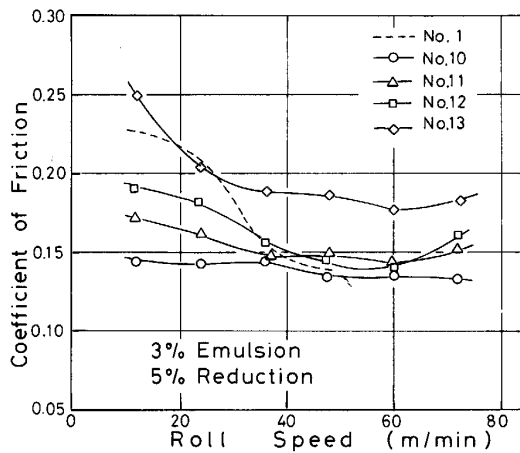


Fig. 4. Effects of EP-agents on coefficient of friction.

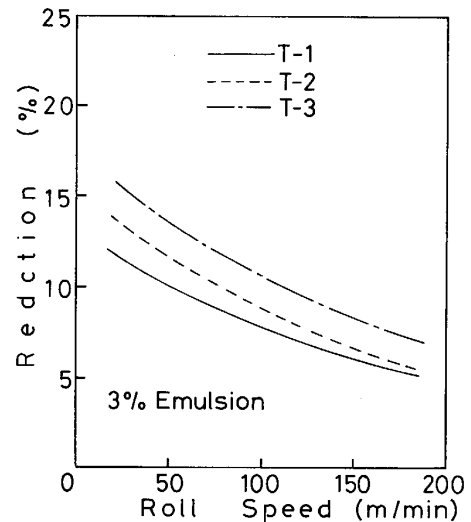


Fig. 5. Effects of saponification value EP-agents on coefficient of friction.

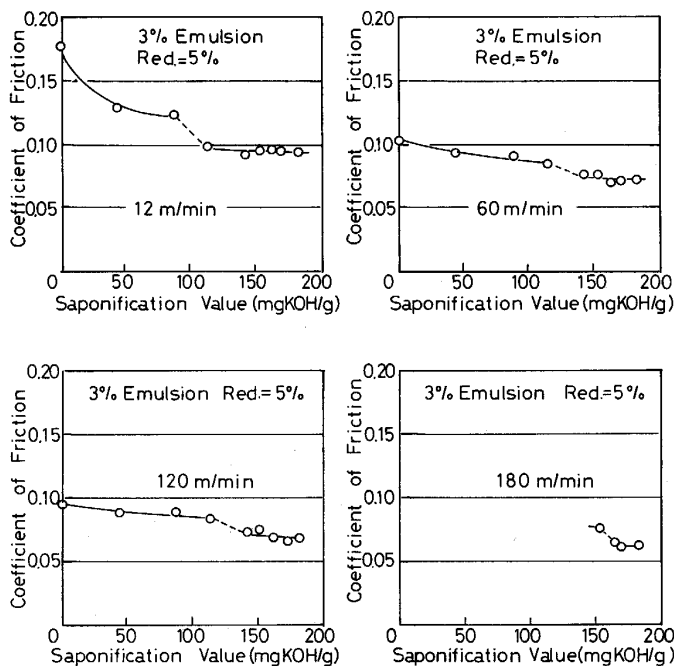


Fig. 6. Limit conditions of metal pick up measured by visible assessment using 3% emulsion of T-1, T-2 and T-3.

傾向になった。一方、ジアルキルホスファイトを添加した T-3 油は、T-1 油に比べ耐焼付き限界圧下率は 3%~5% 向上し、180 m/min の速度においても効果が十分に認められた。この結果から、耐焼付き性の向上には極圧剤を添加したほうが有効であることがわかった。

### 3.2 エステルの影響

Fig. 6 は、Table 2 (No. 14 油~No. 22 油) の圧延油の潤滑性の評価試験結果で、各圧延速度におけるエステルの添加量の指標であるケン化価と摩擦係数の関係を示す。ここで、使用したエステルは、牛脂でありケン化価は 195 である。いずれの圧延速度においても、ケン化価が高くなるに従い摩擦係数が低くなる傾向を示した。また、同じケン化価の圧延油では、圧延速度が増大するに従い摩擦係数が低くなる傾向を示した。

Fig. 6 について、各圧延速度ごとに詳細に見ると、上ロール速度が 12 m/min では、ケン化価が高くなるに従い摩擦係数は低くなり、100 付近で摩擦係数曲線のクニックが存在し、110 を境にしてそれ以上では一定の低い摩擦係数を示し、高潤滑性が得られる。上ロール速度が 60 m/min、120 m/min 及び 180 m/min においても 12 m/min と同様に摩擦係数曲線のクニックが存在し、そのケン化価はそれぞれ 120、130 及び 160 であつた。

## 4. 考 察

Fig. 1 において、オレイン酸を添加した圧延油が上ロール速度 60~72 m/min で、オレイルアルコール及びオレイルアミンを添加したものより耐焼付き性が向上した理由は、脂肪酸が界面の温度上昇により鉄石ケンを生成し、その結果として界面での転移温度(保護膜としての作用を示さなくなる温度)が数十度高まつたためと考えられる。

Fig. 3 において、ステアリン酸を添加した圧延油がオレイン酸を添加したものより低い摩擦係数を示した理

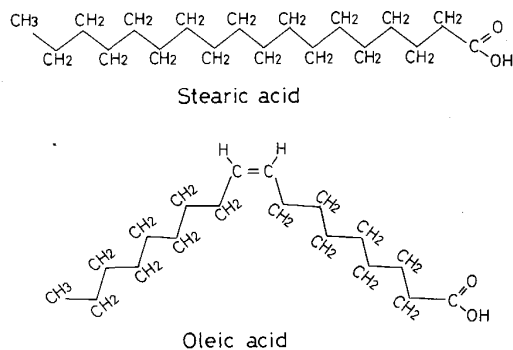


Fig. 7. Structure of fatty acid.

由は、オレイン酸のアルキル基が Fig. 7<sup>4)</sup> に示すように二重結合の部分で折れ曲がっているため、オレイン酸では 1 分子の長さが 18 Å であるのに対して、ステアリン酸では 24.6 Å と長いため、鉄表面への吸着膜の厚さがステアリン酸の方が厚くなり、摩擦係数が低くなつたと考えられる。また、オレイン酸を二重体化したジカルボン酸を添加した圧延油が、オレイン酸を添加したものより低い摩擦係数を示した理由は、圧延油の粘度が Table 1 に示すように二重体化したジカルボン酸を添加したものの方が大きいことによるものと考えられる。

次に、極圧剤を添加した圧延油の耐焼付き性が向上した理由について考える。Fig. 8 に、E. S. FORBES らが示したジアルキルホスファイトの作用機構の模式図<sup>5)</sup>を示す。第一段階では、鉄表面に吸着するか、一部は加水分解を受けて有機酸性りん酸エステルを生成する。第二段階では、有機酸性りん酸エステルと鉄表面との反応により有機りん酸エステルを生成する。第三段階では、無機酸性りん酸エステルを生成し、第四段階で無機りん酸鉄を生成することが考えられている。この無機りん酸鉄の皮膜が、耐焼付き性の向上をもたらしたものと考えられる。

トリアルキルホスファイトは、ジアルキルホスファイトと異なり、この構造上吸着力が弱いため、加水分解を受けて有機酸性りん酸エステルを生成するまで鉄表面へ

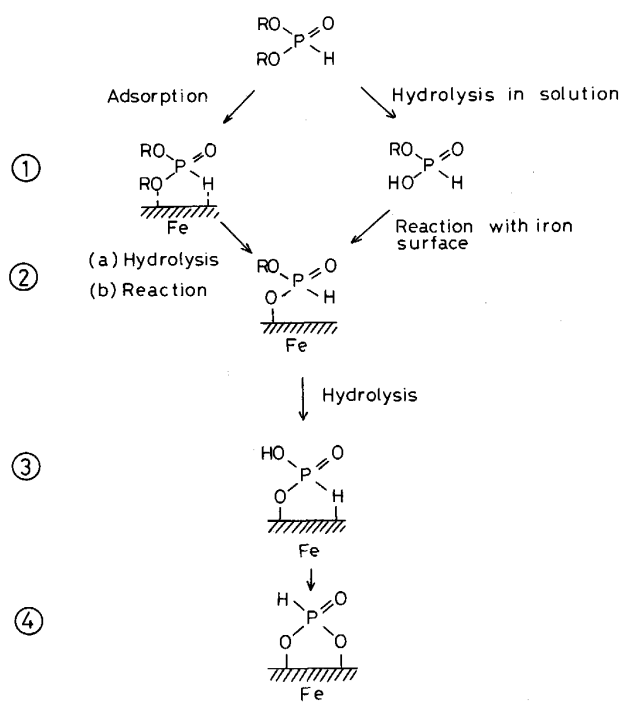


Fig. 8. Possible mode of action of dialkylphosphite.

の吸着は起こりにくいことが考えられる。この理由により、トリアルキルホスファイトを添加した圧延油が他の極圧剤を添加したものより高い摩擦係数を示したものと考えられる。

Fig. 6 において、いずれの圧延速度においてもケン化価が増大するに従い摩擦係数が低下するのは、牛脂の添加量が増し鉄表面に吸着する牛脂の作用によるものと考えられる。

次に各圧延速度において、摩擦係数曲線のクニックが存在する理由について考える。本実験においては、1パスのすべり圧延状態で行われるため、圧延入口部に引き込まれた圧延油はコイルと上ロールに付着する。この時、圧延の進行に伴って界面の温度が上昇し、牛脂が加水分解し脂肪酸や石ケン等を生成し上ロールに付着し、フリクションポリマー膜を形成する。この膜の生成により摩擦係数が低下することが考えられる。

Fig. 9 は、牛脂添加量によりケン化価の異なる2種類の圧延油の摩擦係数の経時変化を示したものである。いずれの圧延油においても、圧延距離が増加するに従いつつ摩擦係数は低下した後、少し高くなり一定値を示す。このことは、上ロールになんらかの皮膜が形成されていることを示すものである。摩擦係数が高い場合(例えば No. 16 油の圧延速度 12 m/min のように)に圧延距離 20 cm 付近の摩擦係数の増加が大きいのは、摩擦による温度上昇が大きく油膜厚さの減少あるいは生成した皮膜の部分的剥離等により摩擦係数が大きく増したものと考えられる。摩擦係数が低い場合では、発熱による温度上昇が小さいためいつたん皮膜が形成されれば、摩擦係数の変化が小さいことがわかる。この摩擦係数の差

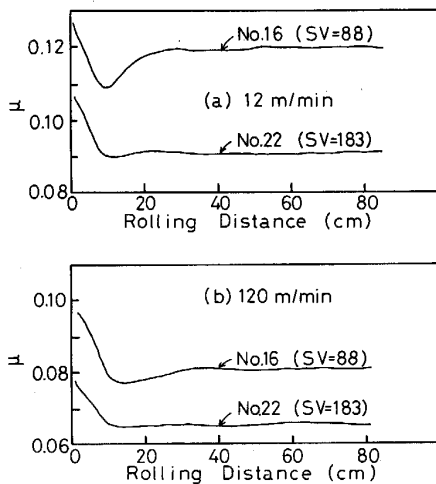


Fig. 9. Coefficient of friction for rolling distance at a roll speed of 12 m/min and 120 m/min.

によりクニックができるものと考えられる。実際の圧延においては、摩擦係数の変化が少ないことが安定作業につながることからこのクニック以上のケン化価の圧延油を使用することが望まれる。また、圧延速度の増加とともにクニックのケン化価が高くなっていることから、最高圧延速度を増加する場合は圧延油のケン化価を高くする必要があることがわかる。

これらの得られたデータから、新しくミルクリー性を維持し、潤滑性、耐焼付き性に優れた鈹油系圧延油を設計することを検討する。まず、最初に考えなければならないことは、圧延油のベース油自体の潤滑性がある程度良くなければならないこと、すなわちケン化価がある程度高くなければならないことである。特に、実機での圧延速度を 1000 m/min 以上で安定した摩擦係数を得ようとするためには、Fig. 6 のデータからこの圧延速度に対応する相対すべり速度から考えると、ケン化価が 110 以上が必要となる。この値を得るための簡単な方法としては牛脂を加えることであるが、その添加量として 50% 以上が必要となり、良好なミルクリー性が得られなくなる<sup>6)</sup>。そこで、高いケン化価を維持し、ミルクリー性を低下させないためには、牛脂の添加量を減らし、適当な合成エステルを添加することを考えなければならない。合成エステルは、アルコールと脂肪酸から成るため、その組合せは多くあり選択の自由度は大きい。従って、ミルクリー性に優れたエステルのうちで潤滑性及び耐焼付き性の良好なるものを選択すれば、現行の圧延油より性能の優れた圧延油の開発が可能であると考えられる。

そこで、各種エステル(モノエステル、ジエステル、トリ、テトラエステル、多価エステル)のミルクリー性及び潤滑性を調べた。ミルクリー性の評価は、磁性ろつばに電解鉄粉 5 g と油 2 g を入れ、還元性雰囲気電気炉で 600°C に加熱し冷却後の残査を測定する、焼なまし残査試験により行つた。潤滑性の評価は、実験室用小型圧延機にてニート潤滑で SPHC 材を 1 パス圧延し、圧延荷重、圧下率を測定する圧延試験及びバウデン式摩擦試験機によりニート潤滑で SPCC 材、SUJ-2 球を用いて摩擦係数を測定する摩擦試験により行つた。それぞれの結果を Fig. 10 及び Fig. 11 に示す。この試験結果からモノエステル及びジエステルは牛脂に対して焼鈍残査は少ないが潤滑性に劣ることが、また多価エステルは潤滑性に優れるが焼鈍残査が多くミルクリー性に劣ることがわかつた。この試験でミルクリー性及び潤滑性共に優れたエステルが多いグループは④のトリエステル、テトラエステルであることがわかつた。

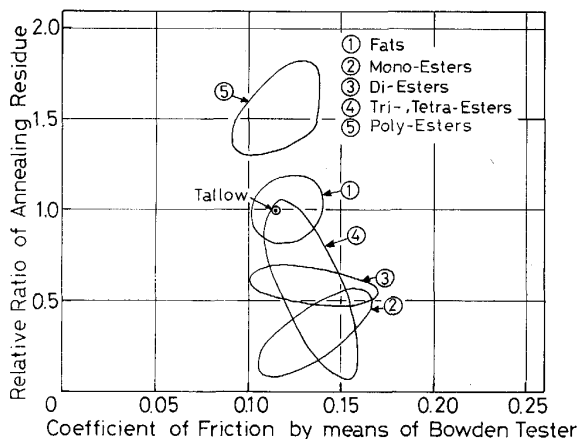


Fig. 10. Relation between relative ratio of annealing residue and coefficient of friction by means of Bowden tester in various esters.

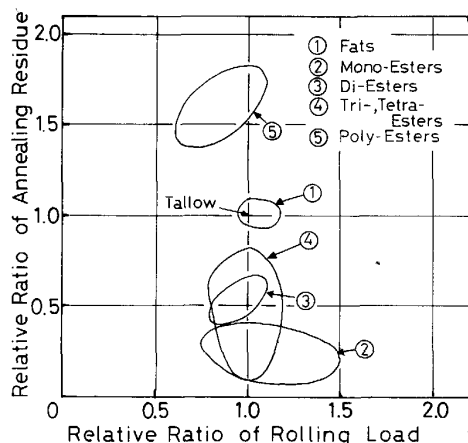


Fig. 11. Relation between relative ratio annealing residue and relative ratio of rolling load in various esters.

これらの結果から、基油として鉱油にトリエステルを添加することによりミルククリーン性を維持し、潤滑性の優れた圧延油を設計できるものと思われる。

さらに、間瀬ら<sup>7)</sup>あるいは瀬本ら<sup>6)</sup>の報告にあるように、得られた添加剤のデータからミルククリーン性に良くない油性向上剤の添加量を検討することにより、ミルク

クリーン性を向上させることができると考えられる。

## 5. 結 言

潤滑試験機を用いて鉱油ベース圧延油に添加されている添加剤及び基油のケン化価の潤滑性及び耐焼付き性に及ぼす影響について調べ、次の結論を得た。

(1)油性向上剤を添加した圧延油では、脂肪酸を添加したものが摩擦係数の低減効果が大きく、また耐焼付き性の改善効果も認められた。脂肪酸のうちでは、飽和脂肪酸であるステアリン酸が最も摩擦係数の低減効果が大きく認められた。

(2)極圧剤を添加した圧延油では、4種類の極圧剤すべてに耐焼付き性の改善効果が認められ、ジエステルの極圧剤はトリエステルのものより低い摩擦係数を示した。

(3)圧延油のケン化価の増大に伴い摩擦係数は低下したが、(摩擦係数-ケン化価)図においてクニックの存在が認められた。このクニックの位置は、上ロール速度の増加とともに高ケン化価側に移行した。

(4)鉱油系圧延油の潤滑性、耐焼付き性を向上させるためには高ケン化価の基油が必要である。ミルククリーン性の維持のためにはトリエステルの添加が有効であることがわかった。

おわりに、本実験に御協力いただきました当時横浜国立大学工学部生、志磨貴司君、三橋勝君に深く感謝の意を表します。

## 文 献

- 1) 例えば、伴 誠二、伊藤重晴、田中 毅、井上安允正: 潤滑, 27 (1982), p. 574
- 2) 小豆島明: 鉄と鋼, 74 (1988), p. 696
- 3) 小豆島明、喜多良彦、志磨貴司、三橋 勝: 鉄と鋼, 74 (1988), p. 1978
- 4) 新版脂肪酸化学 (稲葉恵一、平野二郎編) (1981), p. 49 [幸書房]
- 5) E. S. FORBES and J. BATTERSBY: ASLE Trans., 17 (1974), p. 263
- 6) 瀬本正三、平井亀雄: 潤滑, 27 (1982), p. 581
- 7) 間瀬俊朗、山本秀男、西野隆夫: 潤滑, 27 (1982), p. 552