

高塩基性有機金属塩の熱間潤滑効果とその作用機構

後藤 邦夫*・芝原 隆*・武内 孝一*

Effects of Overbased Organic Metal Salts on Lubricity in Hot Working

Kunio GOTOH, Takashi SHIBAHARA and Kouichi TAKEUCHI

Synopsis : A new method to present a lubricating composition which can effectively prevent seizure during hot rolling of stainless steels is proposed: both "the Principles of Hard and Soft Acids and Bases" for improving chemisorption force and "the super fine particles" for decreasing metal/metal contacts. The degree of seizure and coefficient of friction of mineral oil based organic metal salts, lithium grease based graphite, conventional hot-rolling oil are estimated by disc-block type friction test at elevated temperature. Effects of lubricants on roll oxide film are investigated by model hot rolling mill. Chemical reactivity of lubricants for a fresh and oxide surface is investigated by XPS.

The results obtained are as follows; (1) A lubricating composition included overbased metal sulfonates was effective for preventing seizure by action of a large quantity of calcium carbonate (average particle diameter <math>< 100 \text{ \AA}</math>) in hot metalworking. (2) Calcium sulfonates have the highest lubricity among the alkaline earth salts of the sulfonic acid having the same base number and a higher base number is better. (3) It is made clear that the overbased Calcium sulfonates change FeO into FeO·CaO on steels in rolling bite, and prevent roll oxide film from growing up.

Key words : lubrication; hot rolling; seizure; stainless steel; scale modification; roll oxide film.

1. 緒言

近年、薄鋼板の熱間圧延では、高生産性、高品質化等の要求に伴い圧延環境は益々厳しくなっている。こうした要求に応えるべくロール材質面では耐摩耗性、耐肌荒れ性に優れた高炭素系ハイスが開発され、実用化されつつある。一方、潤滑面では、冷間圧延に比べ圧延油適用は遅かったもののこれまで鉱物油、牛脂、合成エステル、グリース¹⁾やそれらをベースに硫黄やリン系の極圧添加剤²⁾や黒鉛、雲母³⁾等の固体潤滑剤を添加した熱間圧延油が種々提案され、圧延荷重軽減やロール摩耗低減^{4,5)}等に効果があることが報告されている。

ステンレス鋼を圧延する際にはロール表面に圧延材が移着する現象、すなわち焼付きを発生しやすいこと⁶⁾がよく知られている。加藤ら⁷⁾は、実験室的な高温摩擦試験機によりステンレス鋼と各種圧延用ロール材との焼付き限界特性を調査すると共に焼付き機構について報告している。また、このようなステンレス鋼の焼付きを防止するため、潤滑剤の研究開発も活発に行われている。例えば、粘性水溶液中にFe₃O₄の微粉末を混合した潤滑剤⁸⁾等の適用が試みられている。しかし、圧延加工における潤滑剤開発で注意しなければならないのは、潤滑性を高め、摩擦係数が低くなれば良いというものではないことである。それは、圧延の際に

その摩擦面において局所的であれ、摩擦係数が極端に下がると噛込み不良やスリップを発生し、圧延安定性を損なうことになるからである。こうしたことから、圧延時の摩擦係数を適切なレベルに維持し、かつ焼付きを防止できる潤滑剤の出現が期待されていた。

本研究では、まず考案した潤滑剤選定手法に基づいて開発した高塩基性有機金属塩を含有する潤滑剤⁹⁻¹¹⁾が上記目標を実現できることを明らかにすると共にその作用機構について考察した。

一方、炭素鋼を圧延する際には、黒皮と称される酸化皮膜がロール表面に形成されることが知られており、この黒皮に関しても多くの研究成果^{12,13)}が報告されている。黒皮は、ロール表面に安定して形成されるならば、保護膜としてロールの耐久性向上に寄与するが、薄鋼板圧延などの厳しい圧延条件下ではバンディング¹⁴⁾(ロール回転方向に帯状に剥離)を起こしやすくなるため早期のロール組み替えを余儀なくされるという欠点を有している。黒皮に関する研究は、実験室レベルでの再現条件や形成機構について種々検討された例¹⁵⁾はあるものの黒皮形成に及ぼす潤滑剤の影響について報告された例はない。

そこで、本研究では、各種潤滑剤の黒皮形成に及ぼす影響についても調査し、高塩基性有機金属塩、特に高塩基性Caスルホネートを主成分とする潤滑剤に、ロール及び炭素

平成10年1月6日受付 平成10年3月5日受理 (Received on Jan. 6, 1998; Accepted on Mar. 5, 1998)

* 住友金属工業(株)総合技術研究所 (Corporate Research & Development Laboratories, Sumitomo Metal Industries Ltd., 1-8 Fuso-cho Amagasaki 660-0891)

鋼板の表面酸化皮膜を改質し、ロール黒皮の成長を抑制する効果があることなどを明らかにした。

2. 焼付き防止の考え方

焼付きを防止するためには、まず摩擦界面への潤滑剤の確実な導入が必要である。そこで、作業性や供給性を悪くする高粘度化に頼ることなく潤滑剤の導入性を改善する手段として酸-塩基概念^{16,17)}の適用を検討した。

一般に、熱間圧延の際には、圧延用ロールやステンレス鋼板表面には、Cr等の合金成分を含んだ金属酸化物が少なからず存在している。このような金属酸化物は、森¹⁸⁾によると硬い酸(Hard Acid)に属すると説明されている。そこで、潤滑剤をカルボン酸、アミン、スルホン酸等の硬い塩基(Hard Base)の中から選択することにより、ロール表面酸化物との化学的反応性が高まり、圧延バイト内に引き込まれやすくなると考えた。次に、摩擦界面での物理的な金属間直接接触を防止するため、表面粗さのレベルの微細凹凸の間にまで介在しかつ高温まで安定に存在可能な無機系固体微粒子を利用することを検討した。

本研究では、以上の条件を満足する潤滑剤組成物として防錆添加剤としても使用されているスルホネート^{19,20)}やフェネート等の高塩基性有機金属塩に注目した。

3. 実験方法

3.1 焼付き評価実験

供試潤滑剤には、各種油溶性有機金属塩を鉱物油に高い割合で含有させたものを用いた。有機金属塩としては、油中でコロイド分散体を形成するスルホネート、フェネートを使用した。金属塩としては、炭酸塩を標準使用したが、スルホネートについては、金属種をカルシウム、マグネシウム、バリウムに、塩基価(mgKOH/g)を中性~高塩基性に、さらに含有量を20~60wt%にそれぞれ変えたものを準備した。

供試潤滑剤の主成分等をTable 1に示す。供試潤滑剤の粘度は、鉱物油の粘度を調整することにより120cSt/40°Cになるようにした。また、比較潤滑剤として一般市販の合成エステル系熱間圧延油と平均粒径3 μ mの黒鉛を10wt%含有したLiグリースベースの固体潤滑剤を準備した。

耐焼付き性の評価には、Fig. 1に示す高温摩擦試験機を用いた。本実験は、高周波誘導加熱により所定温度に昇温した被加工材相当のブロックをロール材相当の円板の側面に押し付けて摩擦試験を行うものである。円板の材質には、熱間圧延用ワークロールとして使用される高炭素系高速度鋼(ハイス)と高クロム鋳鉄を用いた。それらの化学成分をTable 2に示す。一方、ブロックの材質には、実機熱間圧延において焼付きを発生しやすいフェライト系ステンレス鋼

Table 1. Composition of the used lubricants.

No.	Type	Base number (mgKOH/g)	Content (wt%)	Others
1	Ca sulfonate	22	40	Mineral oil
2	Ca sulfonate	100	40	
3	Ca sulfonate	250	40	
4	Ca sulfonate	400	40	
5	Ca sulfonate	250	20	
6	Ca sulfonate	250	60	
7	Ca sulfonate	400	20	
8	Ca sulfonate	400	60	
9	Ba sulfonate	70	40	
10	Mg sulfonate	400	40	
11	Ca phenate	250	40	
12	Commercially available hot rolling oil (synthetic esters base)			
13	Graphite (particle diameter:3 μ m)		10	Li grease

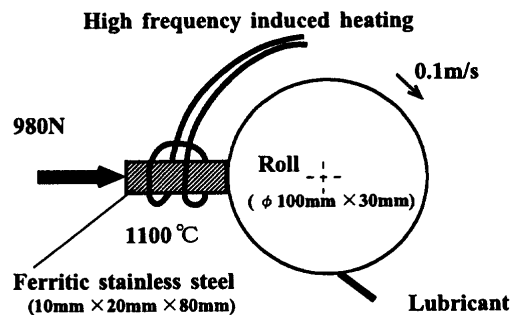


Fig. 1. Schematic diagram of the friction test at elevated temperature. The degree of seizure is estimated by the area ratio of stainless steel transferred on roll surface after 30 seconds.

Table 2. Chemical compositions (wt%) of roll materials.

	C	Cr	Mo	V	W	Hardness (HRC)
High speed steel	2.0	4.0	2.9	4.1	4.0	60
Hi-Cr cast iron	2.8	17.5	1.2	-	-	55

(SUS430)を用いた。

実験は、1100°Cに加熱したブロックを、予め供試潤滑剤を一定量(0.5g/m²)塗布され、0.1m/sec.で回転する円板側面に980Nで押し付けて行った。摩擦面は、事前にエメリペーパーで0.2 μ mRaに仕上げ、アルコールで十分脱脂洗浄されている。

耐焼付き性は、30秒経過後の円板摩擦面上の焼付き部分の面積率を画像処理により求めて評価した。また、トルクを測定することにより、摩擦係数を算出した。

3.2 潤滑剤の化学吸着性評価実験

ロールや圧延材表面の状態が、金属新生面であるか酸化スケールや水膜に覆われているかによって、潤滑剤の化学

吸着性が異なることは、良く知られている。本研究では、特に熱間圧延時に関わりのある金属新生面と酸化物面に対する各種潤滑剤の化学吸着性について調査した。供試材にはフェライト系ステンレス鋼SUS430(幅25mm×厚み3mm×長さ100mm)を用いた。供試潤滑剤には、Table 1の高塩基性(No. 4)、中性(No. 1)、酸性(No.12)の各タイプの潤滑剤を用いた。金属新生面は、Arスパッタリング(加速電圧10kV、真空度 7×10^{-6} Torr)により、できるだけ表面汚れや酸化膜を取り除いて作製した。この試料は、大気に曝されることなく不活性ガスで充填され供試潤滑剤の置かれたチャンバーへ移動される。一方、酸化物面は、1100°Cで5分間大気加熱して作製した。こうして準備された異なる表面状態の供試材を各供試潤滑剤に浸漬後、石油ベンジンで超音波洗浄し、表面の残存成分をX線光電子分光装置により定性分析した。

3.3 熱間潤滑圧延実験

熱間コイル(厚さ1mm×幅40mm×長さ700m)を潤滑圧延し、黒皮を再現することのできる圧延シミュレータ²¹⁾を用いて、炭素鋼熱間圧延時の黒皮形成に及ぼす潤滑剤の影響について調べた。

供試ロールには、炭素量(1.5, 2.0wt%)の異なる2種類のハイスと高クロム鋳鉄を、圧延材には、極低炭素鋼(SPCC)を用いた。供試潤滑剤には、Table 1のNo. 4と12を用いた。主な実験条件をTable 3に示す。実験は、Fig. 2に示す形状に加工された各供試ロール材を4段式圧延機の上ワークロールA,B,Cの位置にそれぞれ埋め込んで行った。潤滑は、ウォーターインジェクション方式(濃度1%)により圧延入側

Table 3. Experimental conditions of the model hot rolling test.

Reduction	30 %
Rolling temperature	950 °C
Rolling speed	150 m/min.
Strip	SPCC, 1 mm × 40 mm × 700 m
Work/Back up roll diameter & barrel length	φ 100mm/φ 200mm × 300mm

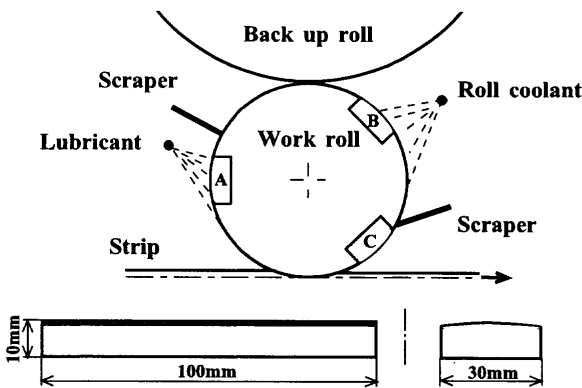


Fig. 2. Schematic diagram of the model hot rolling test. Oxide behavior of different roll materials can be evaluated simultaneously.

からワークロール表面に直接供給して行った。

また、ロール表面温度が、給油部分において70~100°Cになるようにロール冷却水量を調整した。さらに圧延直前のコイル上面スケール厚みを実機との相似性を考慮し、約1μmとなるように加熱炉雰囲気及び温度、メカニカルデスクレーパーを調整した。

また、4段式圧延機により1100°Cに加熱した低炭素鋼板(厚み8mm×幅70mm×長さ300mm)を圧下率30%で潤滑圧延し、圧延材表面の状態についても調査した。給油は、実機同様のウォーターインジェクション方式を採用し、濃度2%で圧延機入側からワークロールへ直接噴射して行った。供試潤滑剤には、Table 1の高塩基性有機金属塩を含有する潤滑剤(No. 4)と一般市販の熱間圧延油(No.12)を用いた。

4. 実験結果

4.1 高塩基性有機金属塩の焼付き抑制効果

有機金属塩を含有する潤滑剤の焼付き抑制効果をその種類、含有量で整理したものをそれぞれFig. 3, Fig. 4に示す。

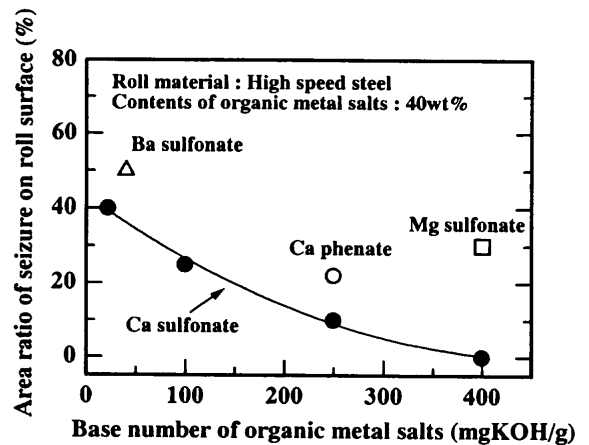


Fig. 3. Effects of base number of organic metal salts on seizure resistance.

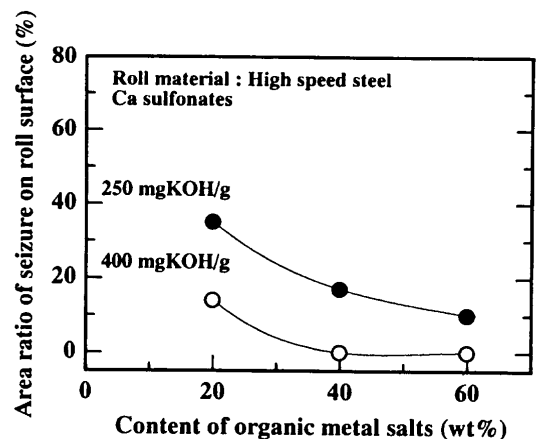


Fig. 4. Effects of content of organic metal salts on seizure resistance.

焼付き抑制効果は、同じ含有量、塩基価であればフェネートよりもスルホネートの方が高い。また、金属種の影響としては、BaやMgよりもCaの方が効果が高いことも判明した。さらに、塩基価が高いほど焼付き抑制効果も高くなる傾向がある。含有量の影響については、増加するほど焼付き抑制効果は高くなる。ただし、400mgKOH/gの場合には約40wt%、塩基価250mgKOH/gの場合には約60wt%で効果が飽和する傾向を示す。つまり、塩基価が高い方が、少ない含有量で高い焼付き抑制効果を発揮するものと考えられる。以上の実験結果から焼付き防止用潤滑剤として塩基価400mgKOH/gのCaスルホネートを約40wt%含有する潤滑剤を開発油として選定した。

そこで、開発潤滑剤(No. 4)と従来潤滑剤(No.12, 13)との潤滑性を比較するため、焼付き面積率と試験終了直前の摩擦係数との関係を整理した結果をFig. 5に示す。開発潤滑剤と黒鉛系固体潤滑剤の摩擦係数は、ほぼ同じレベルであるにもかかわらず焼付き抑制効果は開発潤滑剤の方が高いことがわかる。一方、一般市販の熱間圧延油では、焼付きが容易に発生し、摩擦係数も高くなる。

ロール材質としては、ハイスの方が高Cr鋳鉄よりも焼付きが抑制されている。このことから開発潤滑剤とハイスとを併用することによりさらに高い焼付き抑制効果を得ることができるものと考えられる。

4・2 潤滑剤の選択的化学吸着性

実験後の金属新生面と酸化物面からは共にCaとSの存在が確認された。各供試潤滑剤を使用した際に金属新生面と酸化物面に残存したCa, S量を整理した結果をFig. 6に示す。

金属新生面におけるCaの残存量は、中性(No. 1)よりも高塩基性(No. 4)の方が多い。Sの残存量は、特に顕著な差は見られなかった。一方、酸化物面におけるCaの残存量は、金属新生面と同様に高塩基性(No. 4)で特に多かったが、Sの残存量については差はなかった。

高塩基性Caスルホネートを含有した潤滑剤(No. 4)を使用した際の供試材表面をCa2pスペクトル分析した結果、CaCO₃

と推定されるピークが確認された。

また、S2pスペクトル分析の結果、Sはいずれの場合も6価状態であることが確認された。

潤滑剤(No. 4)を使用して熱間圧延した後の供試材表面をスペクトル分析した結果、Caの結合状態は酸化状態であり、Sは、6価状態であることも判明した。

また、潤滑剤(No. 4)を酸化物面に塗布しただけの供試材表面と熱間で潤滑圧延した供試材表面とをアルコール洗浄した後にXPS Ca2pスペクトル分析し、比較したものをFig. 7に示す。これによるとCaCO₃に起因するピークよりも約1 eV低いところにピークがシフトしていることが確認された。これは、熱間圧延時に高温高压を受けて潤滑剤中のCaCO₃が解離し、CaOに変化した結果と考えられる。

4・3 ロール黒皮に及ぼす潤滑剤の影響

実験後の供試ロール材表面に発生した黒皮を局部腐食し、その腐食深さを測定することにより黒皮厚みを測定した。腐食液には、10%塩酸+0.2%インヒビターを使用し、予めロール母材が溶解しないような腐食条件を検討した上で行った。その結果をTable 4に示す。高塩基性Caスルホネート

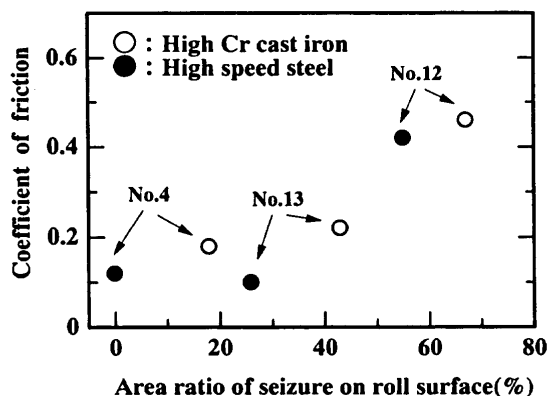
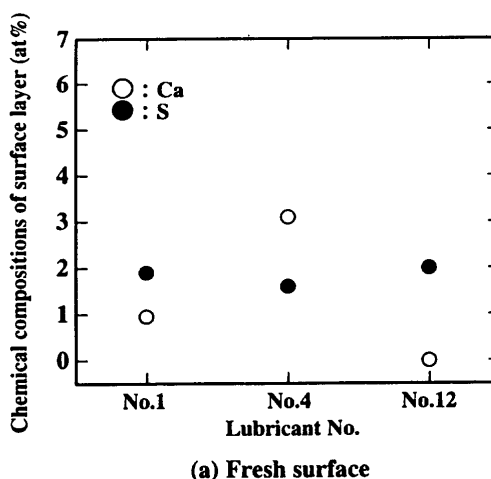
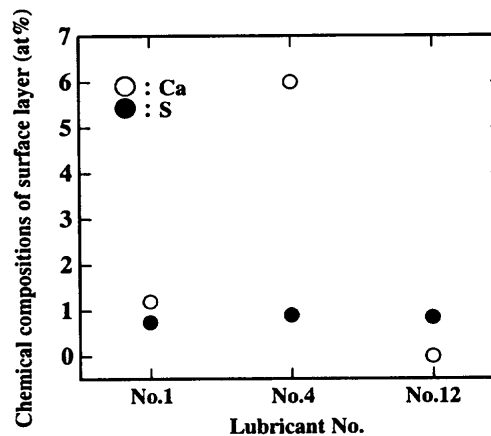


Fig. 5. Relationship between coefficient of friction and area ratio of seizure on roll surface. High Cr cast iron and High speed steel as roll material are used.



(a) Fresh surface



(b) Oxide surface

Fig. 6. Atomic concentration of Ca and S elements in fresh and oxide surface by XPS analysis.

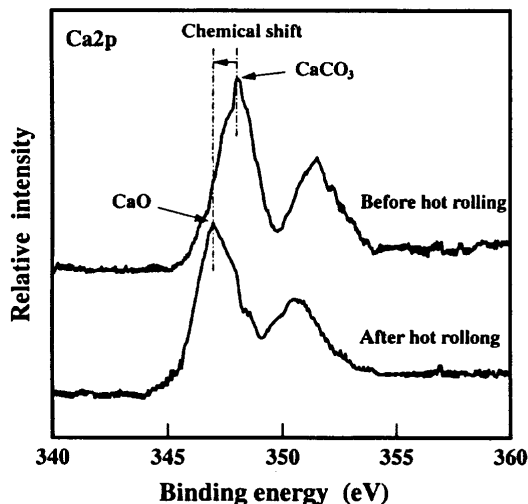


Fig. 7. XPS Ca 2p spectra of the steel plate surface before and after hot-rolling. The peak position in the binding energy of Ca 2p for the steel plate shifts toward the lower energy side due to hot rolling.

Table 4. Thickness of roll oxide films (μm).

Lubricant No.	High speed steel		High Cr cast iron
	1.5%C	2.0%C	
4	1.0	1.8	3.1
12	3.6	4.6	6.5

を含有した潤滑剤 (No. 4) の方が、一般市販の熱間圧延油よりも黒皮厚みが薄くなることがわかった。また、ハイスロール成分中の炭素量が少ない、つまりロール自身の耐酸化性が高い方が、黒皮厚みは薄くなる。このことから、高塩基性Caスルホネートを含有した潤滑剤を使用することにより、黒皮成長を抑制し、剥離を防止できる可能性があることがわかった。なお、供試潤滑剤による荷重低減効果は、いずれもほぼ同程度であったため、ロールにかかる負荷に大差はなく、黒皮厚みの差は、主に潤滑剤の違いによるものであると考えられる。

5. 考察

5・1 酸一塩基概念適用妥当性の検証

現在、使用されている熱間潤滑剤の多くは、実機での使用結果に基づいてトライ&エラーを繰り返しながら長い年月をかけて改善、開発されてきた。つまり、潤滑剤開発のための汎用的な選定手法が十分確立されていないのが実状である。

そこで、本研究では、摩擦面に対する潤滑剤の反応性というトライボロジー条件下にある表面化学現象といえども一種の化学反応であり、通常の化学概念が適用できるはずであると考え、古典的な化学の経験則である酸一塩基概念の圧延潤滑分野への適用可能性について検討した。熱間に

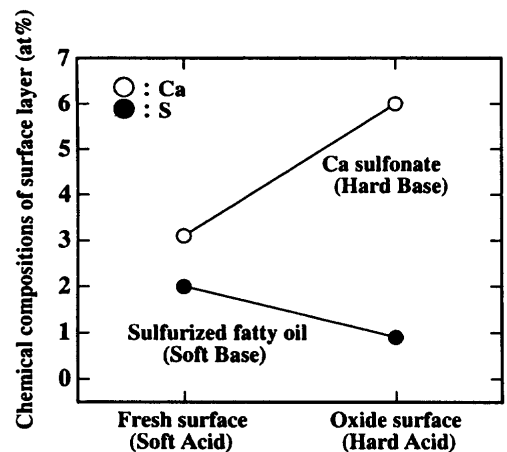


Fig. 8. The experimental results can be explained by the principle of "Hard and Soft Acids and bases". Chemical bonded intensity of between Hard Acid (Oxide surface) and Hard Base (Ca sulfonate) is higher than one of between Soft Acid (fresh surface) and Hard Base (Ca sulfonate).

おける圧延前の圧延材及び圧延用ロール表面状態は、通常、酸化物で覆われている。つまり、潤滑剤がロール表面に供給される際には、圧延バイト内への導入性を高めるために“硬い酸”である酸化物表面に対して化学的反応性の高い潤滑物質、つまり“硬い塩基”に属する潤滑物質から選定することが導き出される。

高塩基性Caスルホネートを含有する潤滑剤 (No. 4) と一般市販の熱間圧延油 (No. 12) の金属新生面と酸化物面への化学吸着性を整理したものをFig. 8に示す。

開発潤滑剤 (No. 4) 使用時は、金属新生面に比べ酸化物面の方に多くCaが残存していることから、酸化物面との化学反応性が高かったものと推定される。一方、一般市販の熱間圧延油に含有されている硫化油脂の極圧効果としてのSの残存量は、酸化物面よりむしろ金属新生面に多く、金属新生面とより化学反応し易かったものと考えられる。なお、中性タイプの潤滑剤の場合には、金属新生面、酸化物面とも同程度のCa, S量が検出されており、特に摩擦面状態による反応性の違いはない。以上の結果は、酸一塩基概念適用の妥当性を裏付けるものであるが、今後多くの潤滑剤についても同様の調査をし、検証して行くことが必要である。

5・2 高塩基性有機金属塩の焼付き防止機構

ロール及び鋼板表面に存在する酸化物も圧延バイト内での高温、高圧を受けると容易に破壊し、金属新生面が露出すると考えられる。金属新生面が露出し、金属間の直接接触を生じるようになると焼付きが発生するため、一般的には金属新生面と反応しやすい極圧剤を添加し、その反応皮膜で潤滑性を改善することが試みられている。本研究では、このような反応皮膜さえも破壊してしまうような厳しい摩擦状況を想定し、金属間接触を物理的に抑制するには固体粒子の利用が有効であると考えた。

また、固体粒子としては、摩擦界面の微細な凹凸の内部まで介在できるような微細粒子が好ましく、この点、高塩基性有機炭酸塩には、平均粒径100 Å以下の無機固体微粒子を多量に含有しており条件に合致する。

塩基価が高くなるほど焼付き抑制効果が高くなるのは、金属間直接接触防止に効果のある無機系固体微粒子(炭酸塩、水酸化物)の含有量が増えることとその粒径がより小さくなることに関係していると考えられる。例えば、塩基価400mgKOH/gの高塩基性Caスルホネート中には、平均粒径20–100 ÅのCaCO₃が化学量論的に約36wt%存在しているとされている。従って、この高塩基性Caスルホネートを40wt%含有する潤滑剤中には約14wt%のCaCO₃が含まれている計算になる。

また、同じ塩基価でありながら金属種の違いにより焼付き抑制効果に差が出た理由は、それぞれの炭酸塩の解離温度に関係していると推定している。薄板の仕上圧延時の圧延バイト内での温度は、ロール最表面で700°C、圧延材表面で約1000°Cにも達するものと考えられている²²⁾。炭酸塩の中でもCaCO₃の解離温度は、1 atmの時898°Cで、MgCO₃の550°CやBaCO₃の1842°Cに比べると摩擦面温度に最も近く、圧延バイト内のような高压下では、より低い温度で解離が進行すると考えられる。つまり、圧延バイト内でタイミング良く解離が起これば、この解離反応時に発生するCO₂ガスの存在やより高温でも容易には融解しない固体微粒子CaO(融点1200°C)の摩擦界面での金属間直接接触防止効果によるものと推定される。このことは、熱間潤滑圧延した切り板表面をX線光電子分光装置(XPS)により分析した結果、最表面部からCaとCO₂⁻とが何らかの結合をした金属石鹸に類似した反応生成物の存在が確認されたことや後述する高塩基性有機金属塩の酸化改質作用により酸化スケールがCaOを固溶したFeO主体としたものに変化していた事実からも裏付けられる。

MgやBaスルホネートの焼付き防止効果がCaスルホネー

トよりも低かったのは主に以上のような理由によるものと推定されるが、通常、MgやBaスルホネートにも塩基価調整の目的でCaCO₃が含まれているためその効果が現われたものとも考えられる。スルホネートとフェネートの効果の差については、酸化物への化学吸着性の差と考えているがこれらの点については、今後さらに詳細な調査が必要である。

これまで焼付き抑制効果を高めるために黒鉛に代表される固体潤滑物質を少量含有させ、その結晶面での低せん断すべりにより摩擦を低減することが試みられている。しかし、平均粒径が1 μmを超えるような粗大な固体粒子を含有することやそれらの分散性を維持するために基油の粘度も高くならざるを得なかった。しかし、高粘度化による作業性や供給性の悪化もさることながら、このような潤滑剤によっても焼付きを十分に防止できていなかった。その理由は、薄鋼板の熱間圧延時には、固体潤滑剤の含有量を増やすとスリップや噛込み不良を発生しやすくなるという制約があるからである。

今回開発した高塩基性有機金属塩を含有する潤滑剤は、油中でコロイド状分散体を形成しておりその核には100 Å以下の有機金属塩の固体粒子を内在し、これによって圧延ギャップ内で金属間の直接接触を物理的に抑制することができるのである。また、この有機金属塩に含まれる無機の固体微粒子は、熱間加工温度域でも存在し続け、摩擦界面であたかもコロのような働きをすると考えられる。従って、摩擦係数を極端に低下させることもなく、安定な圧延加工を実現できるものと推測される。つまり、スリップや噛込み不良を起こすことなく、焼付き抑制やロール摩耗低減効果を発揮することができるものと期待している。

5・3 高塩基性有機金属塩の酸化改質機構

熱間圧延後の低炭素鋼板表面の状態を表層部断面観察とX線回折により調査した結果をFig. 9に示す。一般市販の熱間圧延油を使用した場合には、常温において表面酸化スケールはFe₃O₄主体の組成となっており、冷却過程でFeOから

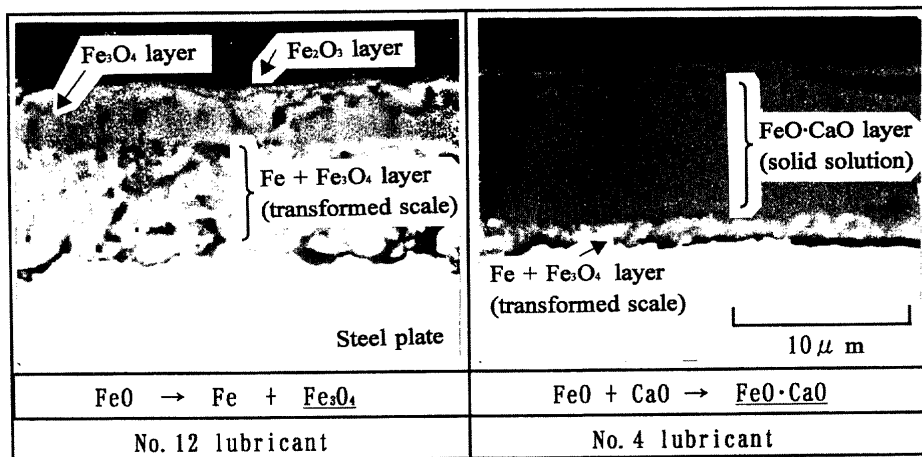


Fig. 9. SEM micrograph on cross section of steel surface, showing that an oxide is modified from Fe₃O₄ to FeO·CaO by using the overbased Ca sulfonate (No.4 lubricant).

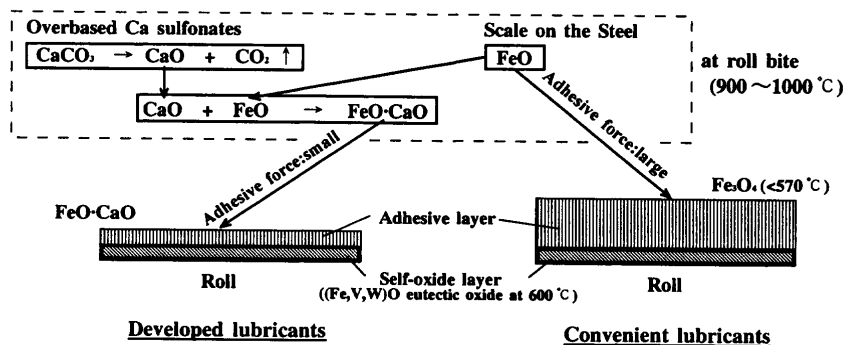
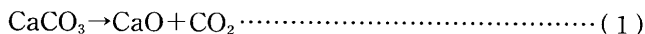


Fig. 10. Oxide modification mechanism of both roll and steel surface by overbased Ca sulfonates. It is not easy for FeO·CaO to weld with self-oxide layer, but is easy for Fe₃O₄.

Fe₃O₄に変態が進んだもの(変態点約570°C)と推定される。一方、開発潤滑剤の場合には、常温においてもFeO·CaO固溶体層が大半を占めていることが判明した。

このことから、高塩基性Caスルホネートを含有する開発潤滑剤を使用することにより鋼板スケールFeOがFeO·CaOに改質され、冷却過程でもFe₃O₄への変態が抑制されたものと推定した。なお、鋼板母材側へのCaの拡散は、確認されなかった。

つまり、圧延バイト内に導入された高塩基性Caスルホネートは、まず高温・高圧環境下で有機成分は燃焼し、無機成分の固体微粒子CaCO₃が以下のように解離すると考えられる。



発生した固体微細粒子CaOの1部は、鋼板スケールFeOと反応してFeO·CaOの固溶体を形成する。

一方、ロール表面には、圧延初期に高温にさらされて自己酸化スケールが形成されると推定される。高温酸化実験の結果、ハイス最表面に発生するスケールは、V, Mo, W酸化物を含むFeOであることが確認された。そこで、ロール自己酸化スケールと鋼板スケールFeOとの反応性を示差熱分析(加熱途中のスケール融点測定, 吸熱反応)により調査した結果、600°C以下の低温で溶融する物質の生成が確認された。このことは、ロール自己酸化スケールと鋼板スケールとが容易に反応し、凝着することを意味する。つまり、従来熱間加工時のロール黒皮は以下のように表すことができる。

$$\text{ロール黒皮} = \text{自己酸化スケール層} + \text{鋼板転着スケール層} \dots\dots (2)$$

また、鋼板転着スケールは、冷却過程(<570°C)でFe₃O₄に変態すると考えられる。

高塩基性Caスルホネートを含有する潤滑剤を使用した場合には、鋼板スケールは、FeO·CaOに改質されることは、先にも述べたとおりであるが、ロール自己酸化スケールとこの固溶体との反応性を示差熱分析にて調べた結果、熱間加工温度域では容易に反応しないことが判明した。つまり、

高塩基性Caスルホネート含有の潤滑剤を使用した場合のロール黒皮は、以下のように表すことができる。

$$\text{ロール黒皮} \approx \text{自己酸化スケール層} \dots\dots\dots (3)$$

(2)と(3)との比較から、後者の方がロール黒皮が薄くなることが容易に理解される。

高塩基性Caスルホネートを含有する潤滑剤のロール黒皮抑制機構を整理したものをFig.10に示す。

6. 結言

酸一塩基概念と微細固体粒子利用とを組み合わせた潤滑剤選定手法により開発した高塩基性有機金属塩を含有する潤滑剤のステンレス鋼圧延時の焼付き抑制効果及び炭素鋼圧延時のロール黒皮に及ぼす影響を調べた結果、以下のことが明らかになった。

(1)塩基性有機金属塩を含有する潤滑剤には、ステンレス鋼熱間加工時における高い焼付き抑制効果がある。

(2)また、フェネートよりもスルホネートの方が、金属種はMg, BaよりもCaの方が、塩基価は高いほど、焼付き抑制効果に優れる。

(3)高塩基性Caスルホネートの含有量が多いほど焼付き抑制効果は高くなるが、塩基価に応じて効果が飽和する含有量が存在する。塩基価400mgKOH/gの場合、約40wt%で効果が飽和する。

(4)高塩基性Caスルホネートを含有する潤滑剤は、ハイスロールと併用することでより高い焼付き抑制効果を発揮する。

(5)また、上記潤滑剤には、炭素鋼圧延時のロール黒皮抑制効果があることが判明した。

(6)この黒皮抑制機構は、高塩基性スルホネートの酸化物改質効果、すなわち圧延バイト内でのCaCO₃分解反応によって生じたCaOと鋼板スケールFeOとの固溶体(FeO·CaO)形成によるものであり、この固溶体はFeOに比べ、ロール表面自己酸化スケールとの反応性が低いためロールへの鋼板スケールの凝着が抑制され、その結果黒皮厚みが

薄くなるものと推定した。

文 献

- 1) 井上 剛, 加藤 治, 山本普康, 阿高松男, 高橋英樹: 第41回塑性加工連合講演会講演論文集, (1990), 191.
- 2) 柴田嘉基, 中島浩衛, 大貫 輝: 第30回塑性加工連合講演会講演論文集, (1979), 69.
- 3) 井上 剛, 山本普康, 渡辺和夫, 浜渦修一, 西田 清, 杉浦 勉: 平成8年度塑性加工春季講演会講演論文集, (1996), 212.
- 4) 高橋英樹, 倉橋隆郎, 谷川啓一, 西山泰行, 加藤 治, 白田昌敬: 平成元年度塑性加工春季講演会講演論文集, (1989), 641.
- 5) 西沢一彦, 長谷 登, 間瀬俊朗, 河野輝雄: 住友金属, **28** (1976), 140.
- 6) 肥後裕一, 篠田研一, 中村一元, 銅屋公一, 佐野義一: 材料とプロセス, **2** (1987), 365.
- 7) 加藤 治, 川並高雄: 塑性と加工, **28** (1987), 264.
- 8) 立道拡登, 肥後裕一, 栗田俊哉: 材料とプロセス, **2** (1989), 495.
- 9) 登録特許第2570072号.
- 10) 登録特許第2624122号.
- 11) 後藤邦夫, 芝原 隆: 材料とプロセス, **7** (1994), 1365.
- 12) 大堀 学, 上田修三, 渡辺靖夫, 土屋 剛, 玉井敏行, 西村恵次: 鉄と鋼, **70** (1984), 1210.
- 13) 荒谷省一, 内田 秀, 山本普康, 阿高松男: 材料とプロセス, **4** (1991), 1570.
- 14) 白岩俊男, 松野二三朗, 田頭 一: 鉄と鋼, **57** (1971), 823.
- 15) 関本靖裕, 田中守通, 吉村忠良: 鉄と鋼, **61** (1975), 869.
- 16) R.G.Pearson; Hard and Soft Acids and Bases, Dowden, Hutchinson & Ross, Inc., New York, (1973).
- 17) 森 誠之: 潤滑, **33** (1988), 585.
- 18) 森 誠之: 日本潤滑学会 第35回東京講習会, (1990), 41.
- 19) 倉島忠志, 竹嶋 豊, 岩宮保雄: 日本潤滑学会 第33期春季研究発表会予稿集, (1989), 93.
- 20) 岡田太平: トライボロジスト, **36** (1991), 766.
- 21) 後藤邦夫, 小出太郎, 佐々木強, 芝原 隆: 第45回塑性加工連合講演会講演論文集, (1994), 383.
- 22) 関本靖裕, 田中守通, 沢田良三, 古賀政義: 鉄と鋼, **61** (1975), 337.