

解 説 (1)

金属圧延における潤滑油の表面化学的解析

谷 川 啓 一

新日本製鐵株式会社第一技術研究所 〒211 川崎市中原區井田 1618 番地

(1989 年 3 月 31 日受理)

Surface Chemistry of Cold Rolling Oil

Keiichi TANIKAWA

Nippon Steel Corporation R & D Laboratories-I
1618 Ida, Nakahara-ku, Kawasaki 211

(Received March 31, 1989)

A surface analysis study is presented to establish the effects of oiliness agents and extreme pressure agents added in the lubricants for steel sheet rolling.

Rolling oils are used as coolant for rolls and as lubricant to reduce the friction between the roll and the strip. The degree of wear between them depends on the state of the film produced by absorption and surface reactions of the lubricant on the metal surfaces.

Quantitative EPMA analysis proves that a phosphoric acid ester used as the extreme pressure agent decomposes into phosphoric acid which subsequently reacts with the steel surface to form a film of iron phosphate. The difference in the secondary P ion intensities detected by SIMS on the surface of low carbon steel sheets rolled with different amounts of the ester suggests the optimal amount of the esters to be added in the lubricant oil is in a range of 3 to 5%.

Synthetic fatty acid esters, used as the oiliness agent, with a structure containing N atoms found to show a much better lubrication than the conventionally used compounds of a straight carbon-chain structure and non N atoms. This was also assured by the XPS analysis of rolled low carbon steel and SUS 304 steel sheets.

1. はじめに

圧延潤滑油は金属を圧延加工するときにロールの冷却およびロールと圧延材の潤滑を目的に使用される油である。金属とロールの両者間における摩耗現象は、潤滑油の吸着あるいは界面反応によって生成された皮膜の存在形態によって異なる。つまり耐摩耗性表面皮膜の潤滑効果は、一つには潤滑油の粘性による流体力学効果、次には有機極性化合物の金属表面への吸着あるいは化学反応による潤滑皮膜の生成による。

圧延潤滑における摩擦係数を低減させるため圧延油に添加する物質を油性剤 (oiliness agent)、および耐荷重能を向上させるための添加剤を極圧剤 (extreme pressure agent) と言い、この両者の役割は潤滑特性に大きな影響を及ぼす。

圧延潤滑油の構成成分は、圧延する金属によって異なるが一般的には基油として鉱油を使用し、それに油性剤として精製油脂、合成エステル、脂肪酸、アルコールなどが、それに極圧剤としてリン酸エステルが常用されている。その他の添加剤として酸化防止剤、腐食防止剤などが挙げられるが、添加物の種類や量などは目的によって異なる。圧延油の使われ方もニート油 (油単独使用) とエマルジョン油 (油/水は乳化剤を加えてエマルジョン化して使用: 油分濃度は圧延条件によって異なるが 2~10% 程度) に区分される。高速圧延 (400 mpm 以上: 低炭素鋼板、ケイ素鋼板、ステンレス鋼板など) の場合には、圧延ロールおよび圧延材の冷却効率の点からエマルジョン油が使用される。一方、低速圧延 (特に表面光沢性が要求されるステンレス鋼板、アルミニウム板および金属箔など) ではニート油が使われる。圧延油は

循環使用するが、エマルジョン油による圧延の場合には油分の劣化物（酸化による変質物）や圧延によって発生した摩耗金属粉がエマルジョン粒に抱き込まれて油汚れを生じ、スカムにより圧延された鋼板表面の清浄性にも影響を及ぼしやすい。一方ニート油圧延の場合には油分の劣化が少なく、圧延に伴う摩耗金属粉もフィルターに捕捉され比較的簡単に分別されるので常にクリーンな油が供給される。

金属の冷間圧延油の評価における大きな要素の一つとして、圧延荷重や圧延トルクの低減が重視される。これはロールと圧延材の界面の摩擦係数を小さくすることによって可能である。圧延油はその組成により圧延荷重に及ぼす効果¹⁾や摩擦係数も影響される¹⁻⁴⁾。

筆者らは、目的とする金属の圧延に適した圧延潤滑油の開発研究を行なってきたが、その思想は、事前の化学的評価に基づく分子設計により構成成分を選択し配合することによって新しい圧延油をつくりあげることである。

本稿では、圧延潤滑油の油性剤として用いられている合成エステルおよび脂肪酸、それに極圧剤として常用されているリン酸エステルの圧延に伴う鋼板界面への作用について、EPMA、SIMS、XPSなどの表面解析手法により調べた結果を中心に述べる。

2. 圧延潤滑油における油性剤および極圧添加剤の役割

2.1 油性剤の役割

油性剤は摩擦を低減させるために用いられる添加剤で、油性向上剤ともいう。通常は境界摩擦（境界潤滑状態における摩擦で乾燥摩擦と流体摩擦の中間状態）を低下させる目的で使用される。油性剤として有効な化合物としては、1) 直鎖状化合物で分子量が大きいこと、2) 分子の一端に極性基を有することがあげられる。

極性基としては、COOH、COOR、COOM、OH、NO₂、NH₂、NHCH₃、NCS、COR、CHO、N、S、P、Cl などがあり、摩擦面に分子吸着するのに役立つ。炭素鎖については、少なくとも炭素数 10 以上の飽和および不飽和の脂肪酸、アミン、アルコール、エステルなどである。これらの化合物は極性基の作用で金属面に物理吸着したり、また脂肪酸のように金属面と反応して金属石けんとなり、いわゆる化学吸着している場合もある。油性剤分子はこれらの吸着膜の形成により金属面間の直接接触を防止する役割を有するものである。

2.2 極圧添加剤の役割

極圧添加剤は摩擦面間の接触圧力が高く、すべり速度が大きい、いわゆる極圧潤滑（油膜破断が生じやすい潤

滑状態）条件下において、摩擦・摩耗を減少させ、焼付き（潤滑された摩擦面において、温度上昇に伴って金属間接触が増加して接触面が激しく傷つけられる）を防止する役割をもち、圧延潤滑油の耐荷重能を向上させるために添加される化合物である。添加量は圧延条件（速度、圧下率など）によって異なるが通常 1~2% 程度で使用される。

圧延油に添加される極圧剤は一般にはリン酸エステル類が使用されている。低炭素鋼の圧延油に使われるものはアルキル系のもので、例えばオレイルハイドロジェンフォスファイト (C₁₈H₃₅O)₂P=O が用いられる。一方ステンレス鋼板を対象としたニート圧延油には油分中で熱安定性の良い芳香族系で、例えばトリクレジルフォスフェート CH₃-(C₆H₄O)₃P=O などが一般に用いられている。

極圧剤を添加した圧延油の耐焼付性の向上について、E. S. Forbes らはジアルキルフォスファイトの作用機構を次のように説明している⁵⁾。第 1 段階では鉄表面に吸着するか、一部は加水分解して有機酸性リン酸エステルを生成する。第 2 段階では、有機酸性リン酸エステルと鉄表面との反応により有機リン酸エステルを生成する。第 3 段階では、無機酸性リン酸エステルを生成し、そして最終段階で無機リン酸と鉄表面との反応でリン酸鉄を形成する。このリン酸鉄皮膜の生成によって極圧潤滑効果が発揮されると考えられている。

2.3 油性剤、極圧剤との相互作用

冷間圧延油組成には油性剤と極圧剤が必須成分として含まれる。鋼表面との反応によってその作用が発揮される極圧剤の場合には、共存する油性剤との相互作用によってその効果に影響を及ぼす。つまり圧延性能を低下させる。基油に鉱油を用いた場合に、油性剤として潤滑性を増すことが期待される合成エステル（ダイマー酸メチルエステル）と共に圧延新生面との反応性がエステルより大きいオレイン酸を数%添加した圧延油で SUS 304 を圧延試験した結果、合成エステルだけを添加した圧延油に比べて圧延性を低下させることが確認されている⁶⁾。また低炭素鋼板の冷間圧延において、リン酸エステルと脂肪酸の組み合わせによりリン酸の鋼板表面への反応性の阻害作用が見られる⁶⁾。筆者らも試験圧延においてこのような現象を把握しているが、いずれも圧延時における圧延荷重や圧延トルクなどの計測値から、それぞれの添加剤の作用あるいはその役割が論じられている。

本稿では以上のような油性剤と極圧剤あるいは両者が共存する場合の相互作用について、圧延した炭素鋼およびステンレス鋼板について表面化学的解析によりその

作用機構を調べた結果について述べる。

3. 圧延油におけるリン酸エステルの挙動解析

3.1 リン酸エステルの変質物の分析

筆者らはリン酸エステルが圧延によって油分中でどのような物質に変化するのであるか、新日鉄第一技術研究所で開発したころがり摩擦試験機（回転ロールは焼入れした SUJ-2 を用い、試片は S10C 鋼を使用）を用いて調べた⁷⁾。試験条件：荷重 30 kg/cm²，ロール回転数 300 rpm，試料量 0.2 mL，時間 60 分，その変質物の分析には、①赤外分光光度計 (IR)，②ゲル浸透クロマトグラフ (GPC)，③ガスクロマトグラフ/質量分析計 (GC/MS) により調べた。供試剤のリン酸エステルとしては、冷間圧延油の極圧剤として常用しているジオレイルハイドロジェンフォスファイト ($(C_{18}H_{35}O)_2PHO$ (以下 DOHP と略記する)) を対象にした。分析は GC/MS の結果を代表例として Fig. 1 および Table 1 に示す。DOHP のそのほとんどが (1) $C_{12}\sim C_{16}$ の脂肪酸炭化水素化合物と (2) $C_{16}\sim C_{22}$ の高級アルコールに変質していることがわかった。残りはリン酸と思われる。

3.2 試験後の鋼試片の EPMA による分析

前述したころがり摩擦試験機による試験後の摩耗した鋼試片（鋼種 S10C）をクロロホルムとエタノールにて超音波洗浄し、表面を十分に脱脂した後、電子プローブ微小部分分析法 (Electron Probe Micro Analyzer: 以下 EPMA と略記する) により線分析した結果、Fig. 2 にみられるように非接触面に対して摩耗部分には、P と O が濃化していることが確認された。リン酸エステルは分解して最終的に無機リン酸になり鋼板界面と反応してリン酸皮膜を形成するものと考えられるが、より定量的な解析を以下のような手法によって行なった。

3.3 試験圧延機により圧延された鋼板表面付着リンの挙動解析

3.3.1 圧延実験

鋼板圧延試片は熱延酸洗鋼板 (1.6'×20"×300 mm) を用いた。圧延は 2 段ロールの試験圧延機で板厚 1.6 mm のものを 3 パスにより 0.6 mm 厚さに圧延した。圧延油は基油に鉱油を用いて、Table 2 に示すような組成に調製したものをを使用した。圧延試片の表面分析は二次イオン質量分析法 (Secondary Ion Mass Spectrometry: 以下 SIMS と略記する) により C と P について行なった。

3.3.2 分析方法および測定条件

1) 測定試料：冷間圧延した 0.6 mm 厚さの供試材 (SPCC 材) より分析試片 10×10 mm を切り出し、アセトン超音波で洗浄した後に表面分析の試料に供した。

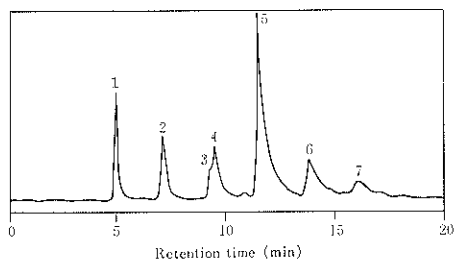


Fig. 1 Gas chromatogram of decomposition products of phosphite ester.

Table 1 MS analysis result of decomposition products from phosphite ester.

GC peak	Substance	Molecular formula	Molecular weight
1	Dodecene	$C_{12}H_{24}$	168
2	Tetradecene	$C_{14}H_{28}$	196
3	Hexadecene	$C_{16}H_{32}$	224
4	Hexadecenol	$C_{16}H_{34}OH$	240
5	Octadecenol	$C_{18}H_{36}OH$	268
6	Eicosenol	$C_{20}H_{38}OH$	246
7	Docosenol	$C_{22}H_{40}OH$	324

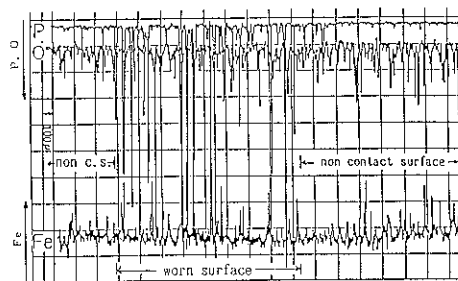


Fig. 2 EPMA line scan of P, C for steel test piece surface.

2) 分析装置：二次イオン質量分析計 (SIMS) は IMS-3F (仏, Cameca 社製) を用いた。

3) 測定条件：深さ方向分析における測定条件は一次イオン種 Cs^+ ，一次イオン加速電圧 10 kV，一次イオン電流 0.1 $\mu A/250 \mu m$ ，分析面積 $150 \mu m^2$ ，測定二次イオン： $^{12}C^-$ ， $^{31}P^-$ ， $^{56}Fe^-$ とした。

3.3.3 SIMS による圧延鋼板界面の解析結果

リン酸エステルを添加した組成の異なる 8 種類の圧延油で冷間圧延した。各試料について圧延に伴う新生面に吸着した P および C の分析結果を Table 2 に示す。

各圧延試片界面のイオン強度によるデプスプロファイルの測定結果では、特に C が界面に濃化していて、各試料による明確な差異がなく、イオン強度プロファイルの

Table 2 SIMS analysis of newly created surface (steel strip).

No.*	Temp.	Rolling oil composition**	Ion intensity (count)	
			C	P
1	R. T	Mineral oil+Palmitic acid (5%)	257	11.4
2	R. T	Mineral oil+DOHP (1%)	230	13.0
3	O. H	Mineral oil+DOHP (1%)	204	18.5
4	R. T	Mineral oil+Palmitic acid (5%)+DOHP (5%)	190	21.2
5	O. H	Mineral oil+Palmitic acid (5%)+DOHP (5%)	188	37.8
6	O. H	Mineral oil+Synthetic ester (10%)+DOHP (1%)	210	15.0
7	R. T	Mineral oil+Synthetic ester (30%)+DOHP (2%)	234	18.3
8	R. T	Mineral oil+Synthetic ester (30%)+DOHP (5%)	204	66.1

* No. 1, 4, 7, 8 (Room Temperature: R. T) After dipping in the rolling oil, the steel sheet was kept standing against the wall for 10 minutes.

* No. 2 (Room Temperature: R. T) After dipping in the oil, the steel sheet was cold-rolled (without standing).

* No. 3, 5, 6 (Oil Heating: O. H) After dipping in the heated rolling oil (80°C) for 10 minutes, the steel sheet was kept standing against the wall, and cold-rolled.

** Rolling oils were diluted with n-hexane, the adsorbed amount of lubricating oil on to the steel sheet was 1 g/m².

みでは圧延油組成の相違による C, P の付着状態を比べるのは困難であった。そこでイオン強度の積分を深さ 500 Å まで行ない、その強度を求めた (Table 2)。特に P に注目し、試料 No. 1 のリン酸エステル無添加の場合と比べてみると、リン酸エステルが添加されている圧延油を使用して圧延した鋼板表面の P のイオン強度積分値に差異がみられる。特に圧延油を 80°C に加温した浴に 10 分間浸漬させた鋼板を圧延した時に P の値は大きくなっている。リン酸エステルの添加量が同じ試料 No. 2 と No. 3 とを比べると No. 2 は No. 1 (P 無添加) とそれほど差はないが、No. 3 になると多少の相違がみられる。つまり試料 No. 3 の鋼板はあらかじめ油浴を加温したことにより、リン酸エステルが加水分解をうけてリン酸に変化して鋼板表面と事前に反応が促進されたためと考える。他方、リン酸エステルの添加量が同じで、油浴を 80°C に加温した状態で、合成エステル (トリメチロールプロパン/ヤシ油脂肪酸エステル: トリエステル) 10% 配合している試料 No. 6 と合成エステルを含まない No. 3 とでは、P の値は前者の方が小さい。これは、合成エステル (分子量約 950) が鋼板表面に吸着し、リン酸との反応が抑制されたためと考えられる。試料 No. 4 と No. 5 は脂肪酸が共存した圧延油で、油浴の温度条件を常温と加温とに変えてみた。常温圧延ではリン酸エステルを 5% 添加しているにもかかわらず、パルミチン酸 (C₁₆H₃₂O₂) を 5% 配合することによって、鋼板表面へのリン酸の反応が阻止される割合が大きくなり、試片

面の P 値はそれ程大きくならない。これは脂肪酸を含まない試料 No. 8 による鋼板表面の P の強度と比べると、その現象は明らかに異なる。

No. 8 には合成エステルを含むが、鉄との反応がこれより強い脂肪酸の添加が無いので鋼板表面への P の反応はそれほど阻害されず、リン酸エステルの添加量の増量効果が明らかに認められる。圧延された No. 8 の試片表面の P の存在を試料 No. 2~7 と比べると、リン酸皮膜の生成を確実に証明するにたりる量が検出されている。

4. 潤滑性に及ぼす合成エステルの分子構造の影響

近年合成エステルは圧延油の基油あるいは油性向上剤として多用されているが、現状では多くの場合、既製の工業薬品として存在するエステル化合物の中から各種の試験機により潤滑特性などを評価し、対象金属の圧延条件に適すると思われるものを圧延油成分として配合している。つまり圧延油に使用することを前提として合成されたエステルは非常に少ない。

筆者らは最初から金属の圧延に使用することを目的に、分子構造、分子量、粘度、安定性などを考えた分子設計によりエステルを合成し、これをベースにした新圧延油の開発を行なっている。

エステルはアルコールと脂肪酸の反応生成物であるが、その特性の大方はアルコールの構造によって支配される。つまり脂肪酸は主に天然油脂に含まれる脂肪酸

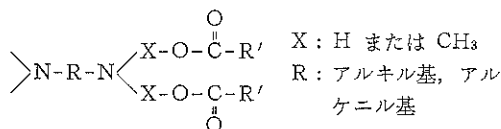
で、場合によっては炭素数 20~26 のものも対象になるがその多くは炭素数 10~18 の範囲のものに限定される。したがってどのような骨格を持つアルコールを選ぶかによって、合成されるエステルの圧延油特性に特に大きな影響を及ぼす。一般的に直鎖状分子構造のエステル化合物に比べて環状構造のエステル化合物に特徴あるものが多い。

モノエステルに対して多価エステル化合物の方が、また窒素原子を含む分子構造のエステルの方が、圧延潤滑性や金属の表面光沢性などに優れた結果を与えている。多種類のエステルを合成し、その分子構造と潤滑特性との関係も整理されつつある。

4.1 低炭素鋼板の界面解析による潤滑性の評価

1) 圧延油組成

精製鉱油 (粘度 10 cst/50°C) 43%, 合成エステル 30%。
本エステルは含窒素テトラエステルで下記の構造に示すように分子中に 2 個の窒素原子を持ち、分子量 1650, 粘度 40 cst/50°C を有する⁸⁾。



精製油脂 20%, その他脂肪酸、極圧剤 (リン酸エステル: DOHP) 乳化剤など 7% を組成とする圧延油で、油分濃度約 3% のエマルジョン (粒径 6~8 μ) に調製した圧延油を実機圧延に使用している。

含窒素テトラエステルを含む本圧延油は潤滑性ととともに表面清浄性に優れた特性を有し、低炭素鋼板のプロパー生産に供されていた。

2) 圧延条件と試料の採取

鋼板の冷延仕上げ厚さ 1mm, 圧延速度 1000-1200 mpm の条件で圧延した。

鋼板試料 (SPCC 材) は圧延されたままのコイルから採取した。試片は n-ヘキサンにて超音波洗浄し表面分析の試料に供した。

3) 装置と測定条件

VG 社 ESCA-MK-II, X線源, Mg Kα, 加速電圧 13kV (200 mA), ビーム径 4mm, 真空度 1×10^{-9} Torr。

4.1.1 XPS による低炭素鋼板界面の解析

Fig. 3 は実機圧延されたセミプロパー成品の鋼板 (SPCC) 新生面の XPS のスペクトルで, 288.6 eV にシヨルダーピークが認められる。これをさらにコンピューター処理による波形分離を行なった結果を Fig. 4 に示した。波形分離の結果から明らかなように, 圧延された SPCC 鋼板界面にはエステル基の存在が明確に認められる。C1s の 288.6 eV はエステル基の内の酸素と二重結

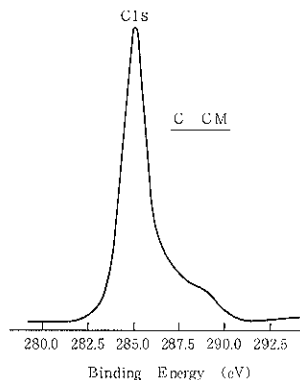


Fig. 3 XPS spectra of C1s for tetraester (steel strip newly created surface).

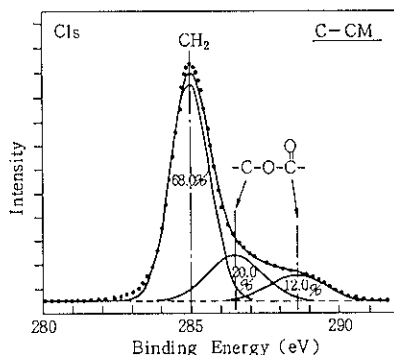


Fig. 4 High resolution spectra of C1s for tetraester.

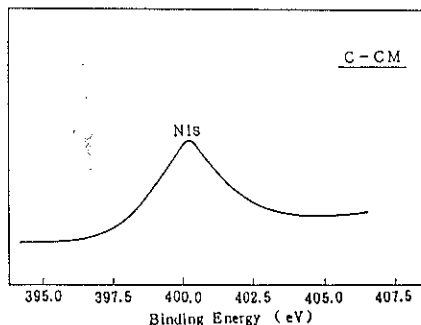


Fig. 5 XPS spectra of N1s for tetraester (steel strip newly created surface).

合したカーボン ($-\text{C}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-$) に基づくもので, 286.5 eV

は同じく酸素と一重結合したカーボン ($-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{O}-$) で, エステル結合のみの場合両者は同じ比率となる。

本合成エステルは分子中に窒素原子を有する構造のもので, -N の鋼板界面への吸着による潤滑性の向上を期

Table 3 Surface composition of steel strip (newly created surface).

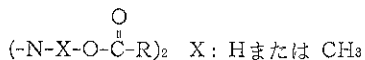
SUS 304	Surface composition (at %)				
	C	O	N	Cr	Fe
1-P	75.18	20.63	1.52	1.06	1.61
3-P	66.31	27.63	0.98	1.42	3.66
5-P	61.46	32.58	0.39	1.61	3.96
C-CM	72.07	23.93	1.37	0.00	2.63

待したものである。それを裏付ける結果として **Fig. 5** に示した N1s の 399.9 eV に、-NH に基づくスペクトルが確認されていることから、鋼板の圧延によって生じた新生面と圧延油中の含窒素エステル分子の化学吸着が潤滑性に寄与しているものと考えられる。**Table 3** に C-CM (SPCC) の圧延後の新生面の化学組成を示したが、炭素 (72%)、酸素 (24%) そして窒素 (1.4%) の存在から、含窒素エステル分子の吸着現象が明らかに認められる。それに対して、これまでプロパー圧延に使用されていた圧延油は合成エステルとして 10% の 2-エチルエキシルステアレート (モノエステル) を含有しており、この場合には図示していないが XPS による解析の結果から鋼板新生面へのエステルカルボニルカーボンの存在は認められていない。このようにエステル分子中に 2 個の窒素原子を有するテトラエステルを基油に用いた圧延油は低炭素鋼板の冷間圧延に優れた潤滑性を発揮するが、その要因を XPS による鋼板新生面の分析により明らかにした。

4.2 SUS 304 の界面解析による潤滑性の評価

1) 圧延油組成

精製鉱油 (粘度 8 cst/40°C) 76%, 合成エステル 20%。本ジエステルは分子中に 2 個の窒素原子を持ち、分子量 780, 粘度 75 cst/40°C で、その基本骨格を下記に示す⁹⁾。



R: アルキル基, アルケニル基

その他フェノール系酸化防止剤 1%, リン酸エステル (トリクレジルフォスフェート) 3% を組成とするニート圧延油を調製し、実験コイル圧延に使用した。

2) 圧延条件と試料の採取

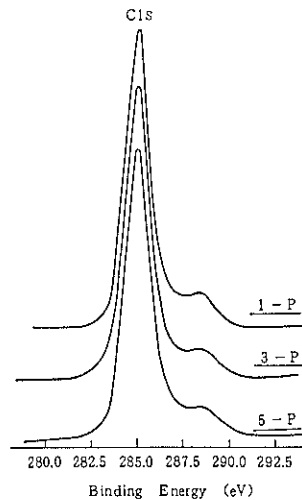
SUS 304 の圧延スケジュールは **Table 4** に示すように 1.0×40^m のコイルを 4 段圧延機で圧延速度 100 mpmm にて 6 パス圧延を行ない 0.335 mm 厚に仕上げた。各パス圧延ごとに採取した鋼板試片を、n-ヘキサンにて超音波洗浄し表面分析の試料に供した。

3) 装置と測定条件

4.1 節における条件と同一である。

Table 4 SUS 304 (1.0×40^m×coil). Cold rolling schedule of stainless steel.

Rolling	6 pass					
Pass No.	1	2	3	4	5	6
Thickness(mm)	0.745	0.600	0.510	0.440	0.380	0.335
Reduction(%)	25.5	19.4	15.0	13.7	13.6	11.8

**Fig. 6** XPS spectra of C1s for diester (stainless steel newly created surface).

4.2.1 XPS による SUS 304 新生面の解析

Fig. 6にはコイル圧延された SUS 304 の 1 パス, 3 パスおよび 5 パス圧延に伴う鋼板新生面の XPS による C1s のスペクトルを示すが、288.6 eV にショルダーがみられるが圧延回数が増すごとに減少しているのがわかる。**Fig. 7** は C1s のスペクトルをコンピューター処理により波形分離を行なった結果であるが、1 パス圧延 (1-P), 3 パス圧延 (3-P), 5 パス圧延 (5-P) の順に、C 1s の 288.6 eV のエステル基に基づく酸素と二重結合し

たカーボン ($-C-O-\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}-$) の割合が少なくなっているのが認められる。一方、同じ **Fig. 7** に示した SUS 304-ST には C1s の炭化水素カーボンだけでエステルカルボニルカーボン (288.6 eV) はまったく認められない。それは従来から使用されている圧延油のエステルには直鎖構造のモノエステルのブチルステアレート ($\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOC}_4\text{H}_9$) が用いられており油膜強度が小さいためと思われる。

筆者らが開発したエステルに比べて分子量 (340) が小さく粘度 (4.8 cst/40°C) も低いことから、SUS 304 の圧延によって生じた新生面へのエステル分子の化学吸着が弱いためと考える。事実コイル圧延においても、従来か

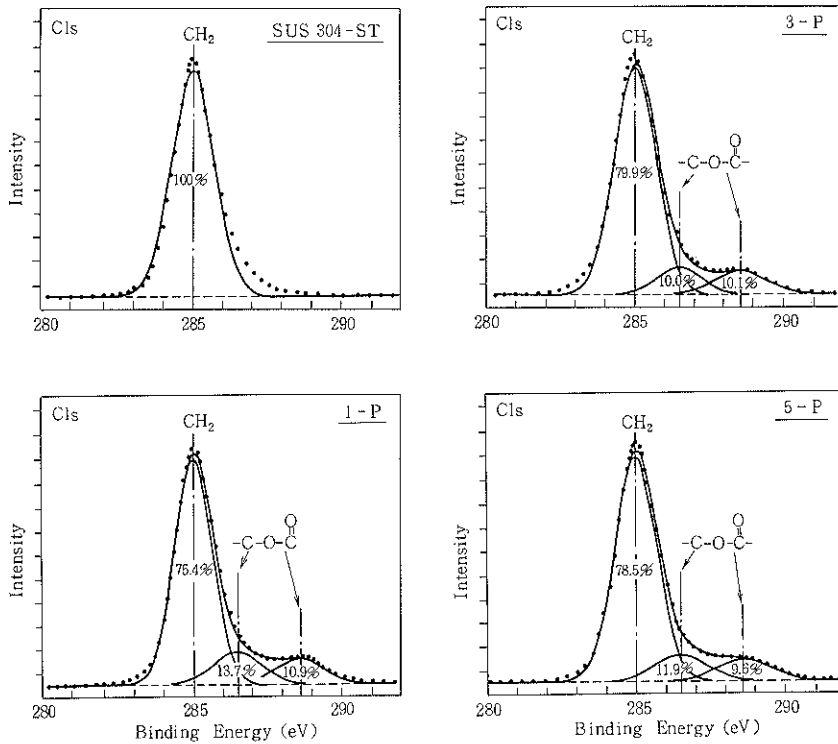


Fig. 7 High resolution spectra of C1s for diester (left, SUS 304-ST; monoester).

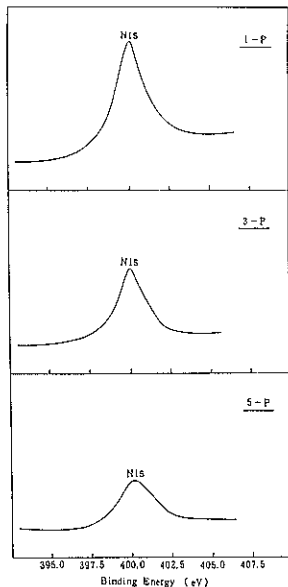


Fig. 8 XPS spectra of N1s for diester (stainless steel strip newly created surface).

ら使われているモノエステルは本ジエステルに比べて潤滑性、光沢性ともに劣る。

Fig. 8 には N1s のスペクトルを示したが圧延回数

が増すごとにスペクトル強度は減少しているのがわかる。Table 3 に SUS 304 新生面の化学組成を示したが、炭素、酸素そして窒素の割合がパス圧延ごとに減少している。つまり含窒素エステル分子の SUS 304 新生面との化学吸着による膜厚は減少しているがその存在は確実に認められており、これが潤滑性あるいは鋼板の表面光沢性に作用しているものと考えられる。つまり圧延潤滑における界面の摩擦係数を低減させる効果はエステルの分子構造によって大きく異なるもので、エステル基とアミノ基の界面への吸着の相乗効果が大きく寄与していると考えられる。事実、モノエステルであるブチルステアレート組成とした従来の圧延油に比べて、分子量が大きく、粘度も高く、そして分子中に窒素原子を持つエステルは、本合成エステル以外のものでも同じように圧延潤滑性、光沢性ともに優れていることがコイル圧延の結果から実証されている。

5. おわりに

トライボロジーにおける潤滑のメカニズムを知る手段として表面分析機器を活用し、圧延潤滑油の油性剤および極圧剤の作用について、鋼板の表面解析によりその解明を試みた。

圧延潤滑油は金属を圧延加工するときに、ロールの冷却およびロールと圧延材の潤滑を目的に使用される油である。金属とロールの両者間における摩耗現象は、潤滑油の吸着あるいは界面反応によって生成された皮膜の存在形態によって異なる。

本稿では、圧延潤滑油の油性剤として用いられている合成エステルおよび脂肪酸、それに極圧剤として常用されているリン酸エステルの作用を中心に調べた結果を述べた。

リン酸エステルは最終的に分解生成したリン酸が鉄表面と反応してリン酸鉄皮膜を形成することを EPMA によって定性的に確認すると同時に、一方試験圧延材 (SPCC) の鋼板界面に反応している P を SIMS によるイオン強度の差異から、リン酸エステルが有効に作用するには圧延油に対して 3~5% 程度の添加が必要であることを明らかにした。一方合成エステルについては分子中に窒素原子を有する構造の化合物は、従来から一般に使用されている直鎖状構造のエステルに比べて潤滑性に優れる。その要因を圧延に伴う鋼板新生面 (SPCC および SUS 304) について XPS で解析した結果、これまで推測の域に留っていた N を含む極性基の役割が明確にされた。

以上のように SIMS, XPS などによる鋼板表面の分析

は、圧延に伴って生ずる活性な界面での吸着、耐摩耗皮膜の形成など潤滑特性あるいは表面光沢性などの表面特性の解明に重要な情報をもたらす。潤滑性と分子構造との関連性についての検討は今後ますます必要になるものと思われる。

最後に本稿におけるエステルの解析においてご助言を載いた新日本製鐵(株)第一技術研究所大坪孝至博士および前田重義博士に感謝致します。

文 献

- 1) 八木政太郎, 萩原文男, 上杉平二: 潤滑 27, 600 (1982).
- 2) 岩崎芳明, 水田次士, 梶間 透, 梁井和博: 38 回塑性加工連合講演会要旨集 (1987) p. 113.
- 3) 小倉茂稔, 関 克己, 山本 豊: 塑性加工 28, 272 (1987).
- 4) 萩原文男, 安富清次郎, 八木政太郎, 益田静三, 佐藤太紀, 新井 宏: 塑性加工 28, 733 (1987).
- 5) E. S. Forbes and J. Battersby: ASLE Trans. 17, 263 (1974).
- 6) 木原諄二: 第 67, 68 回西山記念技術講座テキスト (1980) p. 127.
- 7) 谷川啓一: 潤滑 31, 65 (1986).
- 8) 谷川啓一, 検垣勇二: 特許出願中.
- 9) 谷川啓一, 検垣勇二: 特許出願中.