

架橋反応によるゴムの強靱化と ゴムロールの長寿命化技術*

川崎製鉄技報
33 (2001) 1, 48-52

Toughness Improvement of Rubbers by Cross-linking Effect and Techniques for Extending Service Life of Rubber Rolls in Steel Production Process



緑川 悟
Satoru Midorikawa
千葉製鉄所 設備技術
部設備技術室 主査
(主席掛長)



秋山 浩一
Koichi Akiyama
水島製鉄所 設備技術
部冷延整備課

要旨

鋼板の品質向上、高生産性の要求に応えるため、主に冷間圧延、表面処理設備などのプロセスロールに多数使用されているゴムロールの材料および成形技術の研究開発を行った。材料開発では、耐酸性に優れた $-\text{CH}_2-$ 結合を有する EPDM ポリマーに、共架橋剤として作用するメタクリル酸亜鉛を配合してゴムの強靱化を図り、耐摩耗性に優れたゴムを開発し実機に適用した。また、ゴムロールでも耐摩耗性の評価に $1/E\sigma$ の指標が適用できることを見出した。ゴムロールの成形技術開発では、従来のシートライニングによる加硫成形に対し金型を用いた高圧プレス加硫によりゴムの強靱化を図った成形技術を開発し、優れた耐摩耗性を得た。これらにより、ゴムロールの信頼性が高まり、長寿命化が図られた。

Synopsis:

Rubber rolls are widely adopted to process rolls for cold rolling and surface treatment processes. Studies on the materials and forming techniques of rubber rolls have been carried out to improve the product quality and productivity. As for the technical development of materials, tough-hardening rubbers have been developed as a result of an experiment in that an excellent acid proof EPDM polymer including $-\text{CH}_2-$ bond was compounded with methacrylic acid Zn, which acted as co-cross-linking agent. It has been found that $1/E\sigma$ -index is applicable to the evaluation of wear resistance. Concerning the development of forming-technology, new mold forming at high-pressure vulcanizing has been developed to reinforce rubbers instead of sheet-lining cure forming that has been customarily used. This new forming rubbers have a superior wear resistance. These activities have made the rubber rolls more reliable and their span of service-life longer.

1 緒 言

ゴムロールは冷間圧延、表面処理設備やステンレス鋼設備のプロセスロールに数多く使用されている。中でも、酸洗やアルカリ洗浄ラインの鋼板表面の酸・アルカリあるいは温水洗浄液（以下、プロセス液）を絞り取るためのリンガーロールについては、剥離、摩耗、カット疵を原因としたライン停止、鋼板への筋模様、流れ模様の転写やゴム粉付着による品質不良の発生を防止するため、各種改善がなされている。

剥離対策では高速、高圧下使用環境に耐えうる強度を有する H-NBR（水素添加ニトリルゴム）への材質変更やライニング時のゴム生地形状をシートからエア巻き込み低減が図れるリボン形状に変更した製法改善、またプロセス液浸透による鉄芯界面腐食の防止が図れ

る樹脂下貼り成形を実施している。

摩耗、カット疵対策では液絞り性機構の解明¹⁾とそれに基づいた高鋼性のエポキシ系樹脂ロールの開発^{2,3)}が行われ適用されている。

ゴム製造起因による筋模様、流れ模様対策では蒸気加硫から加硫圧力アップを図った温水加硫の導入やウレタン硬化反応前に注型を完了させる大容量注型を実施している。ゴム粉対策では合成ゴムからウレタンへの材質変更を実施している。

しかしながら、さらなる鋼板品質の高度化、高生産性と、ゴム廃棄量低減を実現するためには、従来の材質変更、製法改善による手法では十分に対応しきれないところが出てきた。

このため、ゴム材料開発では、分子結合レベルからの各種性能アップ、配合剤による性能アップなど、ゴムの材料設計から性能アップを実現する開発を行った。また、成形法については、従来のシート、リボン巻き、ラッピングおよび缶加硫工程の成形法から脱却して、新たに金型を用いた高圧プレス加硫成形技術の開発を行ってきた。

* 平成12年11月7日原稿受付

Table 1 Effective factor to improve rubber properties

Main required properties	Improvement factor for unvulcanized rubber		Improvement factor for compounding ingredient
	Polymer chain	Solubility parameter	
Chemical corrosion resistance	Saturation compound	Smaller	—
Thermal resistance	Saturation compound	Bigger	Addition of amine type antioxidant
Water resistance	—	Smaller	—
Oil resistance	—	Bigger	—
Abrasive wear resistance	—	Bigger	(1) Addition of fine carbon black (2) Addition of co-crosslinking agent

本稿では、最適分子結合を有するゴムにおける配合剤との架橋反応を利用してさらにゴムの強靱化を実現した耐酸、耐摩耗ゴム材料の開発と、金型プレス加硫によりゴムの強靱化を実現した成形技術の開発について述べる。

2 耐酸、耐摩耗ゴムの材料開発

2.1 要求性能と問題点

酸洗ラインにおける鋼板表面の酸洗液や温水洗浄液を絞り取るためのゴムロールには、耐酸性と損耗防止のための耐摩耗性だけでなく、鋼板エッジ部からの液の回り込みを防止するための適度な弾性が必要である。従来は安価な SBR（スチレンブタジエンゴム）がライニングされていたが、耐酸性が十分でなかったために劣化により物性（引張強さ、破断伸びなど）が低下し、早期に鋼板エッジ部での摩耗による鼓型の損耗形態となり寿命に至っていた。また、最近ではライン高速化にともなう高負荷使用や洗浄力アップを図った添加剤の使用や薄鋼板処理の増加にともない、従来の取り替え周期より短い期間で交換しなければならなくなっている。

2.2 開発の考え方

一般的にゴムは原料ゴム（CR（ネオプレン）、CSM（ハイパロン）、SBR、NBR（ニトリルゴム）、H-NBR、EPDM（ニチレンプロピレンゴム）など）に配合剤（加硫剤、加硫促進剤、老化防止剤、充填剤など）や補強材料を組合わせて合成された複合材料である。ゴムの耐酸性、耐熱性、耐摩耗性など各要求性能の改善に寄与する項目を Table 1 に示す。耐酸性や耐熱性の改善には原料ゴム分子鎖中の飽和結合量を多くすることが重要である。飽和結合量が少ない、すなわち二重結合（ $>C=C<$ ）量が多いと、反応性が大きく不安定なため分解されやすく、これらの性能は低下する。したがって、飽和結合（ $-\dot{C}-\dot{C}-$ ）量が多いゴムほど優れた耐酸性、耐熱性が期待できる。また、耐水性や耐油性、耐摩耗性は分子中のプラスとマイナスのズレにより生ずる極性の大きさ（SP 値）によりほぼ優劣が定まる。水は極性大のため極性が小さいゴムほど耐水性に優れ、一方油は極性小のため極性が大きいゴムほど耐油性に優れる。また極性が大きいと電気的結合力により高強度となるため耐摩耗性に優れる。すなわち、耐水性と耐油性、耐摩耗性とは二律背反関係にある。耐酸性重視の材料選定をした場合、酸洗液は一般的に水も含有する環

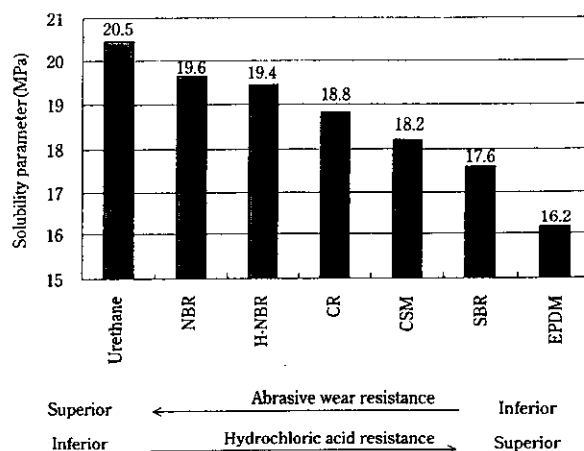


Fig. 1 Comparison of solubility parameter for various kinds of rubber parameters

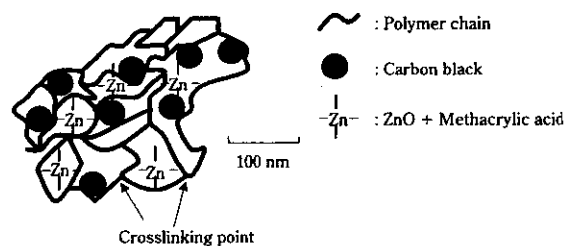


Fig. 2 Microstructure of developed rubber

境であるため、飽和結合量が多く SP 値が小さいゴムが適正となる反面、耐摩耗性に対しては逆に不十分となる。Fig. 1 に各種ゴムの SP 値⁹⁾を示す。EPDM は耐酸性に優れ、NBR やエステル系ウレタンは耐油性、耐摩耗性に優れる。一方、耐摩耗性の改善にはカーボンブラックなどの補強剤添加が一般的であり、粒子径が小さいものを添加するほど強度向上が図られるが、補強剤添加による耐摩耗性の向上はすでに上限にある。

そこで、今まで製鉄向けゴムロールのような高強度のゴムには適用されていない共架橋剤⁹⁾によるゴムの強靱化法の適用を考えた。ここでは飽和結合量が多く SP 値の小さい EPDM を選定し、耐酸性に優れた特性に、共架橋剤による強靱化により補強剤添加以上の耐摩耗性の向上を狙うものである。

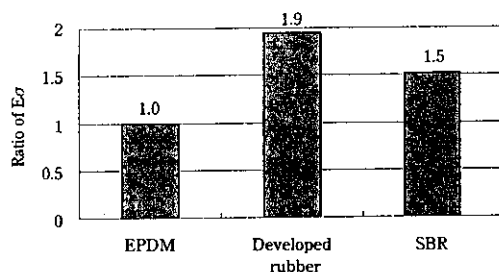
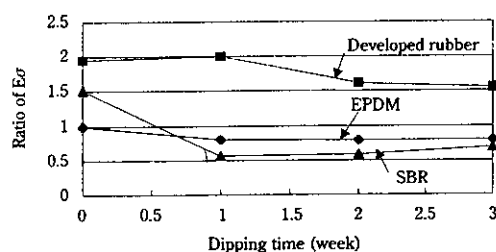
2.3 材料設計と配合結果

今回導入した強靱化手法は、メタクリル酸亜鉛を架橋剤として用い、過酸化物とイオン架橋させることにより引張強さを増大させ、耐摩耗性向上を図る手法である。ただし、メタクリル酸亜鉛を大量に添加すると薬液による強度低下を招くため最適添加量を設定した。開発材の分子マイクロ構造を Fig. 2 に示す。メタクリル酸亜鉛の粒子が nm オーダーで分散しており、高次構造形成により耐摩耗性の向上が予測される。

Table 2 に EPDM と開発材、SBR の配合剤と加硫後の EPDM に対する引張強さ、ヤング率の比を示す。SBR は加硫剤に硫黄を用いる一方、EPDM や開発材はパーオキサイド系を用い、補強剤にはどのゴムもカーボンブラックを主に用いている。さらに開発材にはメタクリル酸亜鉛の架橋剤を用いることで、その引張強さを EPDM の約 1.4 倍まで増大させ、SBR と同等レベルまで強化できた。ヤング率は EPDM の約 1.4 倍、SBR の約 1.27 倍まで向上した。

Table 2 Specifications of compounding ingredient, ratio of tension strength and ratio of Young's modulus for EPDM

Rubber materials	Compounding ingredient			Ratio of tensile strength	Ratio of Young's modulus
	Crosslinking agent	Reinforcing agent	Co-crosslinking agent		
EPDM	Organic peroxide	Carbon black	—	1.0	1.0
Developed rubber	Organic peroxide	Carbon black	ZnO + methacrylic acid	1.4	1.4
SBR	Sulfur	Carbon black	—	1.4	1.1

Fig. 3 Comparison of ratio of $E\sigma$ Fig. 4 Change of the ratio of $E\sigma$ during dipping experiments

これらの引張強さとヤング率の比を用いて、一般的にゴムの耐摩耗性を評価する $E\sigma$ の式に代入した。この $E\sigma$ の値が大きいくほど耐摩耗性が良いことが報告されている⁹⁾。その結果を Fig. 3 に示す。開発材は EPDM の約 1.9 倍あり、SBR は EPDM の約 1.5 倍ある。これより、開発材は SBR の約 1.3 倍となり、開発材は SBR より優れた耐摩耗性が期待される。

2.4 実験室的試験による性能評価

2.4.1 浸漬試験による耐酸性評価

Table 2 に示した EPDM、開発材、SBR の供試材を用いて 3 週間静止液に浸漬し、1 週間ごとに取り出して引張強さと、ヤング率を測定した。試験液はピッキングライン酸洗槽液 (HCl 9%) を用い、液温は実機と同じ 80°C に設定した。Fig. 4 に試験結果を示す。

浸漬前の EPDM に対する $E\sigma$ 比を比較すると、SBR は 1 週間で 1.5 から 0.6 まで (約 60%) の極端な低下が見られたのに対し、開発材は 2 週間で 1.9 から 1.6 まで (約 16%) の低下であった。

一方、EPDM は 1.0 から 0.8 までの 20% の低下であった。これより、開発材の低下率は SBR と比較し極端に小さいため、耐酸性に優れるとともに、長期に渡って優れた耐摩耗性が予測される。

2.4.2 回転摩耗試験による耐摩耗性評価

供試材は浸漬試験時と同様な材質を用い、試験機は Fig. 5 に示す回転摩耗試験機を用いた。鋼板のエッジ摩耗を反映させるため、段付の鉄ロールを上配置し、下ロールにゴムロールを配置した。荷重、ロール周速差、回転数、試験時間を同条件にし、各供試材の摩耗試験を行った。

試験結果を Fig. 6 に示す。開発材は EPDM の約 0.58 倍の摩耗であり、SBR は EPDM の約 0.79 倍の摩耗量である。この結果より、開発材は SBR の約 0.73 倍の摩耗となり、浸漬試験結果も考慮する

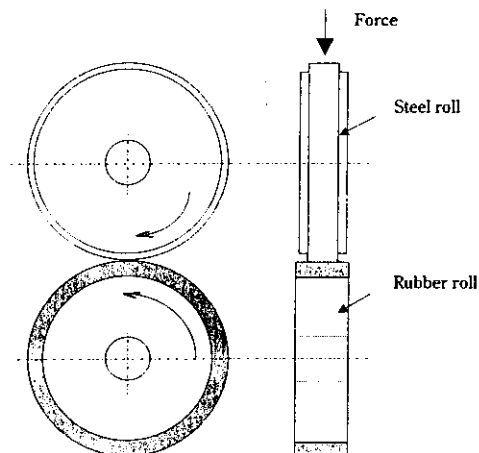


Fig. 5 Schematic diagram of abrasive wear test

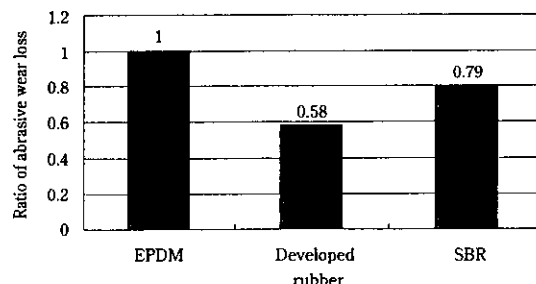
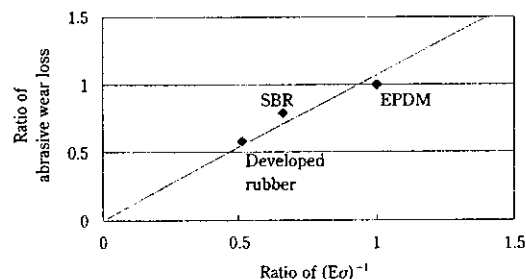


Fig. 6 Comparison of the ratio EPDM to other rubbers for abrasive wear loss

Fig. 7 Relation between the ratio of $(E\sigma)^{-1}$ and the ratio of abrasive wear loss

と、開発材は SBR より大幅な耐摩耗性向上が予測される。また、 $1/E\sigma$ と摩耗比との相関図を Fig. 7 に示す。3 点の材料データより、 $1/E\sigma$ と摩耗量にはよい相関があり、ゴムロールの耐摩耗性評価にも $1/E\sigma$ が適用可能と考えられる。

2.5 生産設備における総合評価

これまでの実験室的試験により、EPDM にメタクリル酸亜鉛を

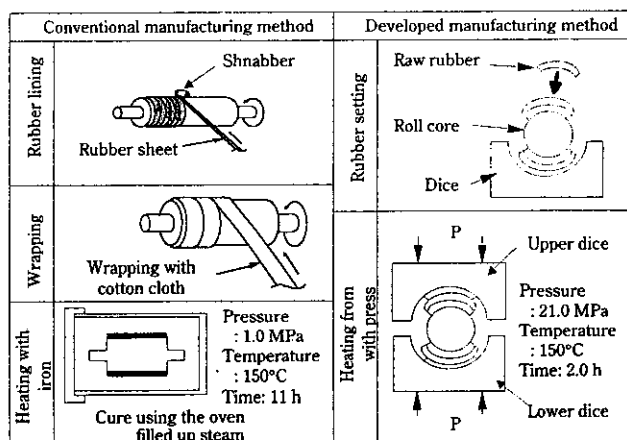
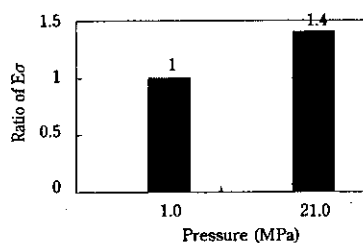


Fig. 8 Comparison of manufacturing process

Fig. 9 Comparison of the ratio of $E\sigma$

架橋剤とした開発材が耐酸、耐摩耗性に優れていることが分かった。

そこで、ピッキングライン酸洗槽出側リンガーロールに使用し、従来の SBR 製ロールと比較した。その結果、磨耗量は従来の SBR ロールの約 50% に低減でき、しかもゴム剥離、ゴム粉付着などの鋼板品質不良もなく、安定して使用できることを確認した。

3 金型プレス加硫成形法によるゴムロールの開発

3.1 従来成形法の問題点と開発目的

ゴムロールの従来成形法を Fig. 8 に示す。従来は主にシート形状のゴム生地をライニング後ラッピングし、たとえば加硫温度 150°C、加硫時間 11 h、圧力 1.0 MPa の条件で蒸気加硫する成形法がとられている。この蒸気加硫成形法は、加硫時の圧力が 1.0 MPa 程度であるため、高圧プレス成形と比較し架橋密度が低くなる傾向がある。Fig. 9 に CR を用いて 1.0、21.0 MPa でプレス加硫した際の各 $E\sigma$ を示す。プレス圧が大きい方が $E\sigma$ が大きく、この場合約 1.4 倍までに向上している。また従来成形法の場合、一般にゴム生地のライニング性（加工性）が要求されるため、プレス向けゴム生地と比較し耐摩耗性に効く引張強さが抑えられた配合設計となってしまう。さらに従来のライニング施行では手作業による品質のばらつきが発生したり、製造工程が複雑になるなどの欠点がある。

そこで、金型によるプレス加硫成形で工程簡略化を図るとともに、高圧プレスの加硫でゴムを強靱化できる成形技術を開発し、ロールの長寿命化、品質安定化を図った。

3.2 プレス化成形技術の確立

Fig. 8 に金型によるプレス加硫成形工程を示す。金型は上、下半割りタイプを用い、下側金型にゴム生地を仕込んだあと、鉄芯を組

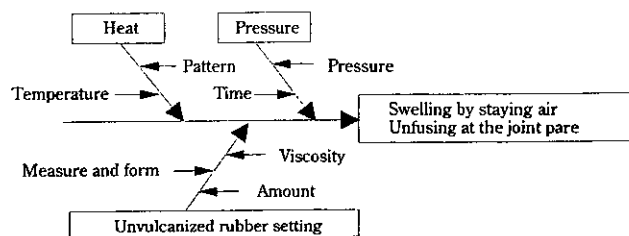


Fig. 10 Diagram of the characteristic factor

み込み、鉄芯上にゴム生地を仕込んで最後に上金型を組み、プレス機で加硫成形する工程をとる⁷⁻¹¹⁾。この成形技術確立にあたり、特にロール品質に影響を及ぼす項目を Fig. 10 に示す。品質は適正に塑性流動可能なゴム生地の粘度と量、ゴム生地形状と寸法、プレス圧力と時間およびパンピングのタイミングを見い出すことと、ゴム各部の温度が均一になるような加熱パターンと温度を見い出すことにより決まり、これら各々の条件の組み合わせが見い出せないと、膨れ、接合部の融合不良が発生する。

そこで、各条件の絞り込みをゴムロール試作試験により行った。加熱パターン、温度条件絞り込みは、外径 $\phi 255 \times$ 鉄芯径 $\phi 215 \times$ 胴長 1400 mm の実機規模ロールを試作して行い、加硫成形時の各部位の温度を加熱パターンごとに熱電対により測温し、各部位の温度ができるだけ均一に上昇するような加熱パターンと加熱温度を絞り込み、短時間で加硫成形できる条件を見出した。その他の条件絞り込みは、外径 $\phi 190 \times$ 鉄芯径 $\phi 165 \times$ 胴長 400 mm のミニチュアロールを試作して行い、最適なゴム生地の粘度と量、生地の形状と寸法、プレス圧力と時間およびパンピングタイミングを見い出した。なお、品質確認は直径 4.0 mm ほどの追い込み研磨により、外観と硬度計による硬さチェックで行った。この結果、膨れ、接合部の融合不良は見られず、品質の安定した加熱条件、プレス条件、生地仕込み条件を絞り込むことができた。

3.3 生産設備における総合評価

電解洗浄ラインのスプレータンク出側リンガーロールに従来ロールと隣合わせに金型プレス加硫成形のゴムロールを設置し従来ロールと比較した。なお、この時使用した材質は従来材と同じ CR である。その結果、摩耗量は従来ロールの約 50% まで低減でき、ゴム剥離やゴム粉付着による鋼板不良も発生せず、安定使用できることを確認した。

4 結 言

共架橋剤による架橋反応を利用したゴムの強靱化や、金型プレス加硫によりゴムの強靱化を実現する成形技術の研究開発を行い、ゴムロールの長寿命化を進めてきた。その結果、以下に示す成果が得られた。

- (1) 材料開発では、飽和結合量が多く SP 値が小さい $-CH_2-$ 結合を有する耐酸性に優れた EPDM ポリマーに、共架橋剤として作用するメタクリル酸亜鉛を配合し、過酸化物質とイオン架橋させることによりゴムの強靱化を図り、耐摩耗性に優れたゴムロールを開発した。その結果、実機において従来の 2 倍の寿命延長を確認した。
- (2) ゴムロールの耐摩耗性の評価に引張強さとヤング率の積の逆数の指標 ($1/E\sigma$) が適用できる。
- (3) ゴムロール成形技術開発では、従来のシートライニングによ

る加硫成形から、金型を用いた高圧プレスによるゴムの強靱化を図った加硫成形技術を開発し、耐摩耗性に優れかつ品質の安定したゴムロールを得た。その結果、実機において従来の約2倍の寿命と品質安定性を得られた。これらの成果は今後の新技術適用拡大により、鋼板品質の高度化、

高生産性に寄与するものと考える。

最後に、本報で紹介したゴム強靱化技術について、(株)金陽社、六菱ゴム(株)の関係諸氏に種々のご協力を頂きました。記して感謝の意を表します。

参 考 文 献

- 1) 佐藤裕二，緑川 悟，岩下義春，横川昭夫，高野 武：川崎製鉄技報，25(1993)1, 43-45
- 2) 緑川 悟，笠井 聡，市原 晃，柳沢章博，坂本敬一郎：材料とプロセス，3(1990)2, 438
- 3) 川崎製鉄(株)：特許 第 3019957
- 4) 木村都威：「考え方・合成ゴム基礎講座」，(1990)，13，[大成社]
- 5) 西村浩一：プラスチック，46(1996)9, 64-71
- 6) 内山吉隆：「日本ゴム協会誌」，57(1984)2, 93
- 7) 川崎製鉄(株)：特開平 09-155427
- 8) 川崎製鉄(株)：特開平 10-008275
- 9) 川崎製鉄(株)，六菱ゴム(株)：特開平 11-034088
- 10) 川崎製鉄(株)，六菱ゴム(株)：特開 2000-052366
- 11) 川崎製鉄(株)，六菱ゴム(株)：特開 2000-052367