

## 低速域におけるグリースの厚い弾性流体潤滑膜の形成

機械設備の転がり接触部の潤滑には、グリースが用いられることが多い。その大きな理由に潤滑の容易さがあるが、それに加えて、グリースは低速域で潤滑油より厚い弾性流体潤滑（EHL）膜を形成することが、最近の実験で明らかになった。この厚い EHL 膜が、低速域における摩擦トルクの低減や、フレッチングなどの表面損傷の軽減に寄与していると考えられる。

転がり接触部に形成されるグリースの膜厚を、Fig.1 に示す光干渉法超薄膜測定装置 SLIM を用いて測定した。実験では、直径 19.05mm の鋼球を、荷重 20N、室温の下でガラスディスクと純転がり接触させ、速度を変えて膜厚と膜形状を測定した。

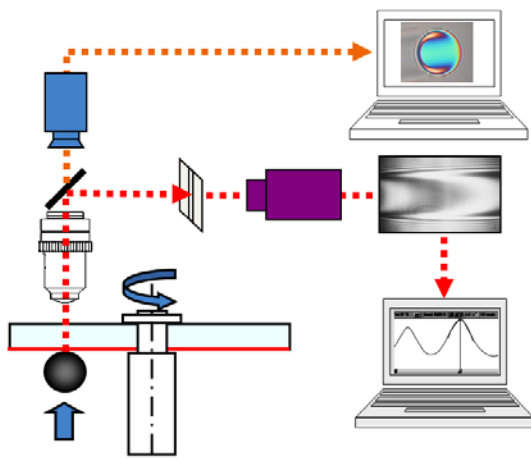


Fig.1 光干渉法による膜厚の測定

サンプルグリースは A, B, C の 3 種類で、基油には粘度が A:25mm<sup>2</sup>/s, B:81mm<sup>2</sup>/s, C:741mm<sup>2</sup>/s の合成炭化水素を、増ちょう剤にはステアリン酸リチウムを用い、増ちょう剤の量を変えて各グリースともちょう度グレードが No.3 になるように調製した。

Fig.2 は転がり速度に伴う中央膜厚の変化で、図中の▲, ■, ●はそれぞれグリース A, B, C の、実線は各グリースの基油のみによる結果である。グリースの膜厚は、高速域では基油のみの膜厚より大きい、EHL 理論に従っている。ところが速度を低下させていくと EHL 理論からずれ、膜厚はいったん最小値をとったあと再び増加して、低速域では基油に比べてはるかに厚い膜を形成している。

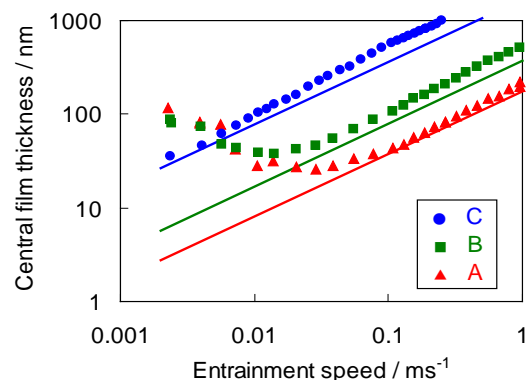


Fig.2 速度に伴う中央膜厚の変化

膜厚はグリースの種類によって異なり、Fig.2 に示した基油の粘度のほか、増ちょう剤の種類によっても差が生じている。

低速域におけるグリースの厚い膜の正体については諸説があり、運転条件やグリースによって異なる可能性があるが、今回の実験では超低速域においても Fig.3 のように馬蹄形の干渉模様を観察され、EHL 膜であることが確認された。

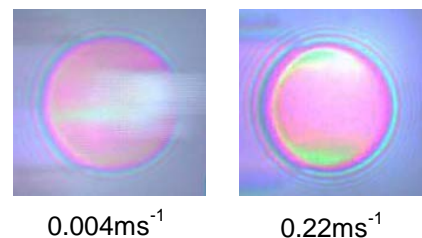


Fig.3 馬蹄形の干渉模様(グリース A)

Y. Kimura, T. Endo and D. Dong, "EHL with grease at low speeds", Jianbin Luo, Yonggang Meng, Tianmin Shao and Qian Zhao (eds.), Advanced Tribology - Proceedings of CIST2008 & ITS-IFTtoMM2008 Beijing, China (2009) pp.15-19.

### Carreau-Yasuda 粘性式によるグリースの弾性流体潤滑の解析

Carreau-Yasuda 粘性式を用いて、グリースが低速度域において厚い弾性流体潤滑(EHL)膜を形成するメカニズムを解析した。この粘性式は、低せん断速度における高い粘度から高せん断速度における低い粘度への遷移を表す等価粘度を表すもので、この解析により、高速域における高い引き込み速度に起因する大きな膜厚から、低速域における高い等価粘度による大きな膜厚への遷移を表現することが可能になった。

グリースの非ニュートン粘性を、正弦波せん断を与えたときのせん断応力とせん断ひずみの振幅比によって定義される等価粘度  $\eta^*$  で表す。

$$\eta^* = (\mu_1 - \mu_2) \{1 + (\lambda \dot{\gamma})^a\}^{(n-1)/a} + \mu_2$$

ここで  $\mu_1$  は第一ニュートン粘度、 $\mu_2$  は第二ニュートン粘度と呼ばれ、 $\eta^*$  が低せん断速度における粘度  $\mu_1$  から高せん断速度における粘度  $\mu_2$  へ、せん断速度  $\dot{\gamma}$  の増加に伴って遷移するというモデルであり、 $\lambda$  と  $a$  は遷移の特性を示すパラメータである。Fig.1 に、せん断速度に伴う  $\eta^*$  の変化の例を示す。

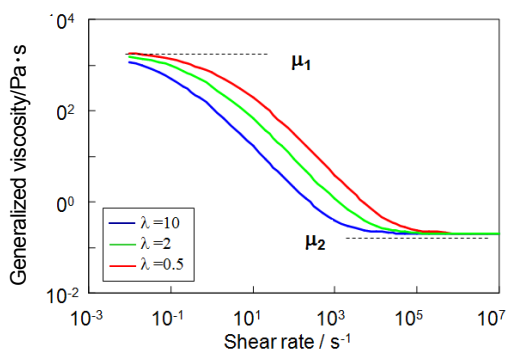


Fig.1  $\dot{\gamma}$  に伴う等価粘度の変化

Cone-on-plate 式レオメーターを用い、正弦波振動によるせん断を与えて、基油に合成炭化水素、増ちょう剤にステアリン酸リチウムを用いたグリースの等価粘度  $\eta^*$  を測定した。その結果をせん断速度と振動数の関数として Fig. 2 に示す。

この等価粘度を用いて、二次元の Ertel-Grubin 理論に基づく EHL 解析を行った。 $\mu_1$  と  $\mu_2$  の圧力による変化は、それぞれの常圧粘度を  $\mu_{10}$ 、 $\mu_{20}$ 、粘度-圧力係数を  $\alpha$ 、 $\beta$  として、 $\mu_1 = \mu_{10}(1 + \beta p)$ 、 $\mu_2 = \mu_{20} \exp(\alpha p)$  なる関係を仮定した。なお、グリースの等価粘度が周波数によって変化するため、レオメーターで測定

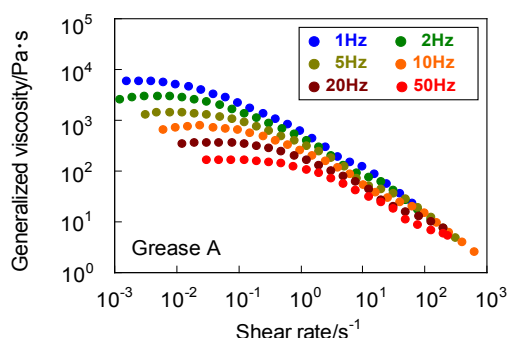


Fig.2 レオメーターによる等価粘度測定値

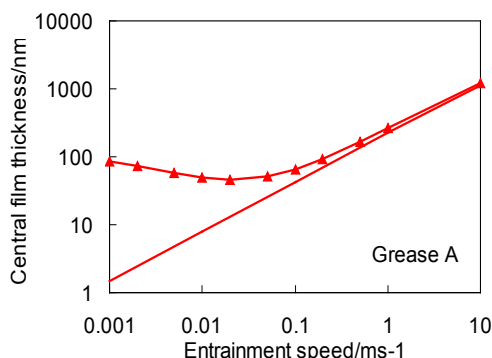


Fig.3  $\eta^*$  を用いて計算した膜厚

した等価粘度の EHL の計算への適用に当たっては、各転がり速度に対応する値を用いている。

中央膜厚の計算結果を、Fig.3 に示す。これは二次元の解析であり、実験結果は点接触によるものであるが、高速域では実線で示した EHL 理論に従っており、低速域では EHL 理論からずれて速度の低下とともに再び大きくなるという、光干渉法で観察されたグリース特有の挙動が再現されている。

Y. Kimura, T. Endo and D. Dong, "EHL with grease at low speeds", Jianbin Luo, Yonggang Meng, Tianmin Shao and Qian Zhao (eds.), Advanced Tribology - Proceedings of CIST2008 & ITS-IFTtoMM2008 Beijing, China (2009) pp.15-19.

## 転がり軸受の低速運転におけるグリースの EHL 膜の形成

転がり軸受は、80%以上がグリース潤滑で使用されていると言われている。光干渉法による実験で、グリースが低速域において潤滑油より厚い弾性流体潤滑 (EHL) 膜を形成することが分かったので、実際の転がり軸受の転走面においても同様に厚い EHL 膜が形成されることを検証した。

軸受では光干渉法が使えないので、電気抵抗法を用いた。あらかじめ潤滑油を用いて、分離電圧の測定値と Hamrock -Dowson の式による理論膜厚との関係を求めておき、その関係を用いて分離電圧を内外輪と転動体間の EHL 中央膜厚に換算した。

軸受潤滑性能測定装置の構造を Fig.1 に示す。2 個の深溝玉軸受 6204 を供試軸受として、内輪をスプライン軸で連結した左右の主軸にそれぞれ取り付け、2 個の軸受を並列に、内外輪の転走面を直列に接続した電気回路を設けて分離電圧を測定した。

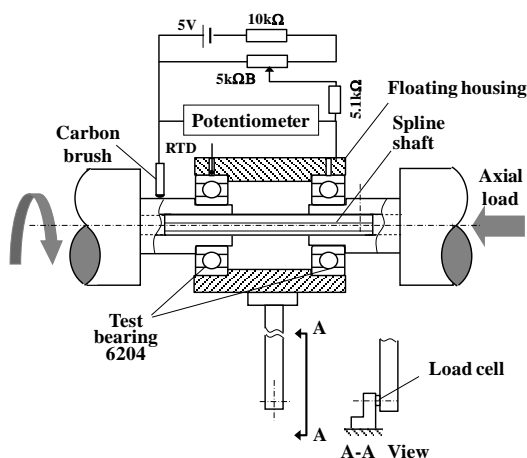


Fig.1 実験装置の構造と測定原理

供試グリース A は、基油に粘度が  $25\text{mm}^2/\text{s}$  の PAO4、増ちょう剤に 12 ヒドロキシステアリン酸リチウムを用いて、ちょう度を No.3 に調製したものである。

Fig.2 に、運転速度に伴う分離電圧の平均値の変化を示す。100rpm 以上の高速域では、●で示したグリース A を用いた場合の分離電圧は、○で示した基油の場合の分離電圧よりやや高い程度であって、運転速度の低下に従って低下し、基油と同様の傾向を示す。ところが 100rpm 以下の低速域になると、基

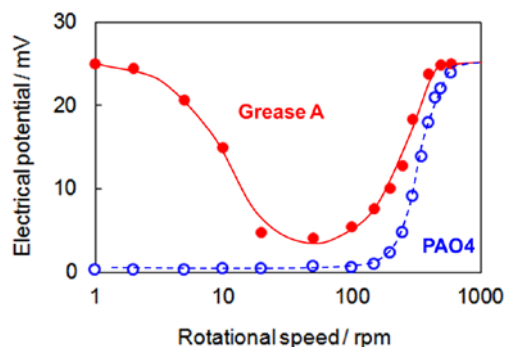


Fig.2 速度に伴う分離電圧の変化

油の場合の分離電圧がほとんど 0mV に止まっているのに対して、グリースの場合の分離電圧は顕著に高くなっており、20rpm 以下では運転速度の低下とともに逆に上昇している。

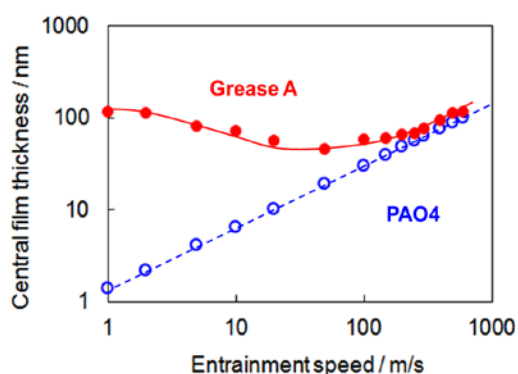


Fig.3 速度に伴うグリース膜厚の変化

最初に述べた方法で分離電圧を中央膜厚に換算し、転がり速度に対してプロットすると Fig.3 のようになる。この結果は光干渉法による測定結果と共通した形態を示している、実際の転がり軸受の転走面にも、低速域においてグリースが高い等価粘度により厚い EHL 膜を形成することが確認された。

董・小森谷・遠藤・木村：トライボロジスト, 57, 8 (2012) 569.

## グリース潤滑下における転がり軸受の摩擦トルク

グリースは、転がり軸受の低速運転において転走面に厚い EHL 膜を形成することが分かったが、その結果低速領域における金属接触を防ぎ、摩擦トルクを低減することを確認した。低速領域における摩擦の低減は、エネルギー節減に大きくは貢献しないが、軸受を使用する機器の操作性の向上などの寄与が考えられる。

測定には、軸受における EHL 膜厚の測定に用いた装置、Fig.1 を使用した。2 個の供試軸受 6204 に同一のアクシアル荷重を加えて運転し、軸受の浮動ハウジングに取り付けたバーを装置の架台に固定したロードセルと接触させて、ハウジングの回転を拘束するとともに供試軸受合計摩擦トルクを測定した。

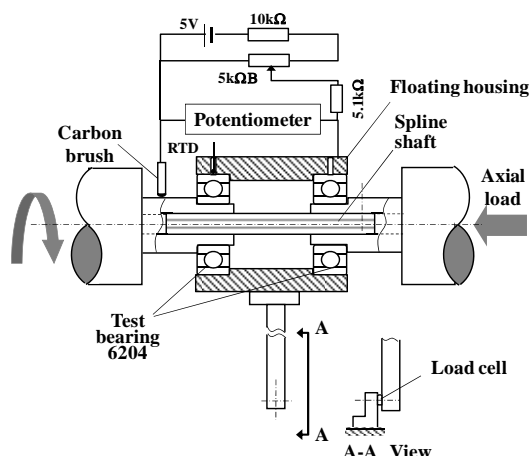


Fig.1 実験装置の構造と測定原理

サンプルグリースは、基油に3段階の粘度 25, 81, 741mm<sup>2</sup>/s の PAO4, 8, 40 を、増ちょう剤に12ヒドロキシステアリン酸リチウムを用い、増ちょう剤の量を変えてちょう度グレードを No.3 に調整した。また、それぞれの基油で潤滑した実験も行った。

Fig.2, 3 に、摩擦トルクの平均値を、基油で潤滑した場合の理論膜厚  $h_{c,oil}$  に対してプロットした結果を示す。基油で潤滑した場合、Fig.2 を見ると、高速域では3種の基油とも同一のカーブに乗っており、 $h_{c,oil}$  の増加すなわち速度の上昇とともに摩擦トルクが増加している。一方  $h_{c,oil}$  が 40nm 以下に低下させて行くと、摩擦トルクはいったん最小値に達したのち金属接触の発生と共に再び増加し、この領域では基油の粘度の差による違いが表れている。

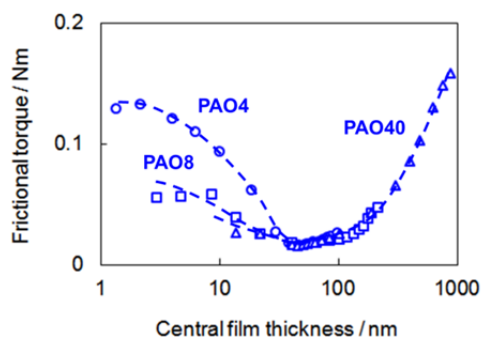


Fig.2 基油膜厚に伴う油潤滑の摩擦トルクの変化

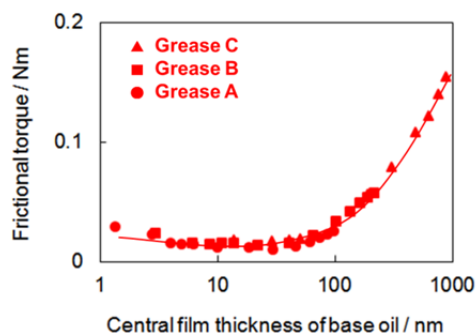


Fig.3 基油膜厚に伴うグリース潤滑の摩擦トルクの変化

グリースで潤滑した場合の摩擦トルクが、Fig.3 である。基油の場合の Fig.2 と比較すると、 $h_{c,oil}$  が 40nm 以上の高速域では基油の場合とほぼ同じだが、それ以下の低速域では格段に低い値を示し、またグリースによる差はほとんど見られない。

転がり軸受の摩擦トルク的主要要因は、転走面で発生するすべり摩擦抵抗と転がり粘性抵抗である。グリースで潤滑した場合には全領域で EHL 状態にあったため、低速域においても金属接触が生ぜず、基油で潤滑した場合に比べ摩擦トルクは大幅に減少した。

董・小森谷・遠藤・木村：トライボロジスト, 57, 8 (2012) 569.

### イオン液体を用いた宇宙機器用グリースの開発

イオン液体は、カチオンとアニオンから構成される常温で液状の塩である。蒸発しにくく、広い温度範囲で安定であり、現在宇宙機器用グリースの基油として使われているパーフルオロポリエーテル（PFPE）に比べて添加剤の効果が大きく、シクロペンタン油（MAC）よりも低温流動性に優れたものがある。このような特徴を生かすべく、適切なイオン液体を基油に選定して宇宙機器用グリースを開発した。

500種を超えるイオン液体から、まず無害性、疎水性、 $-20^{\circ}\text{C}$ で液体であることを条件に、30種類を候補に選んだ。次いで示差熱・熱重量分析により高温での蒸発減量を評価して17種類に、低温における粘度、表面張力、大気中での摩擦摩耗特性を測定して7種に絞り込んだ。またイオン液体によるステンレス鋼の発錆が知られているので、錆止め剤との組み合わせによる防錆効果を調べ、アニオンとしてTFSA (bis[trifluoromethylsulfonyl]amide) をもつイオン液体と、吸着被膜形錆止め剤の組み合わせを選定した。一方増ちょう剤としては、リチウム石けん系、ウレア系、有機クレイ、シリカ、PTFE、カーボンブラックを用いたグリースを試作して、ちょう度、離油度、湿潤試験等を行い、芳香族ジウレアを選定した。

これらの成分を用い、混和ちょう度280に調整したグリースIUの性状を、基油に直鎖状のPFPEおよびMAC油を用いたグリースFF、MU、MNと比較してTable 1に示す。IUは、PFPEしか使用できなかった $-40^{\circ}\text{C}$ においても、使用可能であることが分かる。

$10^{-4}\text{Pa}$ の真空中、最大ヘルツ圧2.8GPa、すべり速度0.02m/sの条件で、ボール・オン・ディスク方式によりステンレス鋼 SUS440C の摩擦試験を行った結果を、Fig.1と2に示す。対照としたグリースに比べてIUは低く安定した摩擦係数を示し、摩耗率も低い。

Table 1 宇宙機器用グリースの性状の比較

基油	記号		IU	FF	MU	MN
	種類		イオン液体	直鎖PFPE	MAC油	
動粘度, $\text{mm}^2/\text{s}$	40 $^{\circ}\text{C}$		20	144	104	
	-40 $^{\circ}\text{C}$		5000	5500	89000	
増ちょう剤			ウレア	PTFE	ウレア	Na系
添加剤			錆止め剤	—	—	極圧剤他
混和ちょう度			280	280	300	276

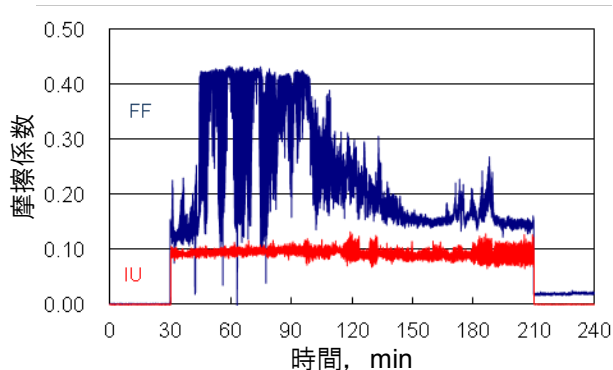


Fig.1 真空中における摩擦係数

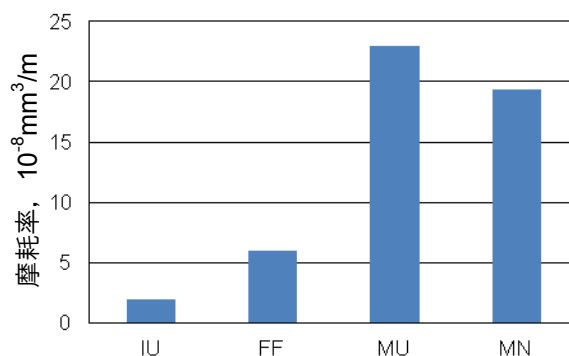


Fig.2 真空中における摩耗率

宇宙機器の潤滑剤は、真空中での蒸発と、蒸発物質の付着による周囲の汚染が問題になる。真空中において125 $^{\circ}\text{C}$ に24時間加熱した後のIUの損失質量、付着量の測定値は、いずれもNASAの推奨値以下となっている。

羽山：トライボロジスト, 58, 12 (2013) 868.

### 水素による転がり疲れ寿命の短縮

自動車エンジン用電装補機部品などの転がり軸受において、白色組織の生成を伴う早期の内部起点はく離による転がり疲れ寿命の短縮が問題になり、その原因として水素の存在が指摘されている。そこで外部から鋼中に侵入する水素の影響に着目し、水素雰囲気中と大気中で転がり四球試験を行って、組織の変化と転がり疲れ寿命の違いを再現した。

実験に用いた転がり四球試験機を、Fig.1に示す。潤滑油を満たした容器中に自由に転がることのできる3個の下部球を置き、1個の上部球に加えた静荷重の下で転がり接触をさせ、接触部にはく離を生じさせるものである。上部球は直径15.88mm、下部球は直径15.00mmの、SUJ2製玉軸受用鋼球(JIS B 1501)である。試験条件をTable 1に示すが、荷重と潤滑油の粘度を変えて、十分なEHL条件1と部分EHL条件2の、2つの条件を設定した。容器内の雰囲気は水素と大気で、水素としては市販の水素ガスを用い、容器下部のガス供給口から連続的に供給した。

はく離が発生するまでの寿命を、Fig.2に示す。水素中の寿命は空気中に比べ、いずれの条件でも極端に短くなった。上部球の試験後の断面を、Fig.3に示す。水素中の試験では、空気中の試験では見られ

ない白色組織が認められた。この組織はマルテンサイト組織が超微細フェライト粒の集合体に変化したものと思われる。最大せん断応力位置ないしはせん断応力振幅が最大となる位置の付近に発生している。水素中では、接触の繰り返しによってまず白色組織が生じ、そこに発生したクラックが成長して、早期のはく離に至ったと解釈される。

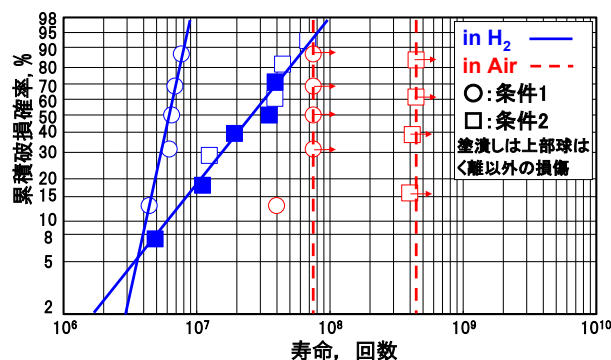


Fig.2 水素中と空気中の寿命

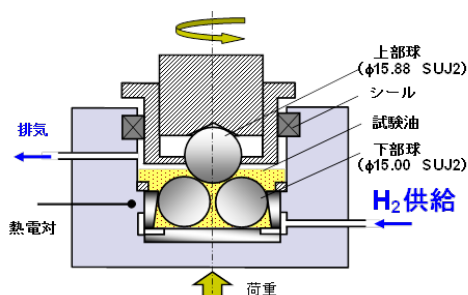


Fig.1 転がり四球試験機の主要部

Table 1 転がり四球試験条件

		条件1	条件2
荷重, N(最大接触面圧, GPa)		2450(5.6)	980(4.1)
潤滑油		PAO400	PAO30
潤滑油動粘度 mm <sup>2</sup> /s	40°C	394	30.5
	100°C	40.1	5.9
上部球の回転速度, rpm		1500	1500
膜厚比		3<	1.4~2.0
水素ガス供給量, ml/min		15~20	15~20

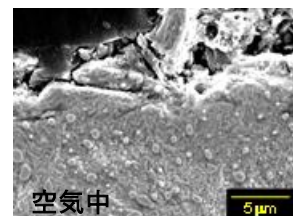
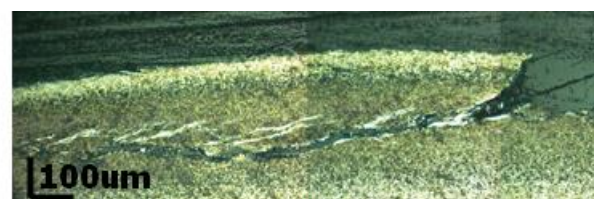


Fig.3 はく離部の断面

遠藤・董・今井・山本：トライボロジスト, 49, 10 (2004) 801.  
Y.Imai, T.Endo and Y.Yamamoto : Proc. 63rd STLE Annual Meeting (2008) 346.

### 水素の転がり疲れ寿命短縮作用の潤滑剤による抑制

水素雰囲気中における転がり四球試験によって、接触の繰り返しによって白色組織が生じ、そこに発生したクラックが成長して早期のはく離に至る、転がり疲れ寿命の短縮過程を再現することができた (KYTB 6)。そこで同じ試験方法により、水素雰囲気中における寿命に及ぼす潤滑油添加剤の影響を調べた結果、ある種の錆止め剤と耐摩耗剤が、水素中における転がり疲れ寿命の短縮を抑制する作用をもつことが分かった。

実験に用いた転がり四球試験機を、Fig.1に示す。水素あるいは空気を満たした容器内において、1個の上部球と3個の下部球に、つれ回りによる転がり接触をさせ、接触部に疲れはく離を生じさせるものである。前報 (KYTB 6) では潤滑剤として粘度の異なる PAO を用い、膜厚比 3 以上の十分な EHL 条件 1 と、膜厚比 1.4~2.0 の部分 EHL 条件 2 において寿命試験を行い、水素雰囲気中では白色組織を生じ、空气中に比べて 1 桁以上寿命が短縮するという結果を得た。今回は潤滑油に有機金属塩を添加して、水素中における寿命に及ぼす影響を調べた。

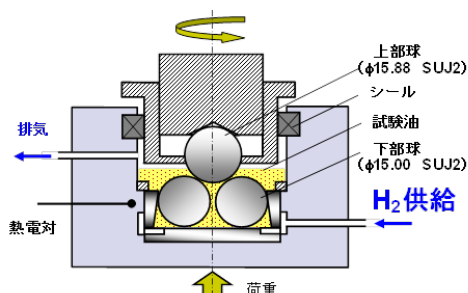


Fig.1 転がり四球試験機の主要部

十分な EHL 条件 1 における結果を、Table 1 に示す。比較的マイルドなこの条件においては、錆止め剤あるいは耐摩耗剤として使われる有機金属塩の、単独の添加によって寿命の延長が認められ、中でも効果が顕著なのは有機金属塩 A, B であった。これらを添加した場合には白色組織も見られず、錆止め剤として鋼の表面に形成した緻密な吸着膜が、水素の鋼中への侵入を防止したものと考えられる。

一方 Table 2, 固体接触が存在する条件 2 では、A, B を添加しても白色組織が生成され、特に B にはほとんど寿命延長の効果がなかった。これは、形成された吸着膜が摩耗によって失われ、水素の侵入を防げなくなったものと考えられる。そこでこれらに耐摩耗剤である有機金属塩 D, E を併用したところ、大幅なはく離寿命の延長が認められ、白色組織も観察されなくなった。まさに耐摩耗作用によって錆止め剤の吸着膜が維持され、水素の鋼中への侵入を防いで、寿命延長の効果が得られたものと推定される。

今井・今井：トライボロジー会議予稿集 (名古屋 2008-9) 351.

Table 1 水素雰囲気中における転がり四球試験結果 (条件 1)

添加剤種類	なし	錆止め剤			耐摩耗剤	
		有機金属塩 A	有機金属塩 B	有機金属塩 C	有機金属塩 D	有機金属塩 E
L <sub>50</sub> 寿命, 10 <sup>6</sup> 回	6.4	75<	70<	22	75<	34
L <sub>10</sub> 寿命, 10 <sup>6</sup> 回	4.3	46	16	16	—	6.2
白色組織の生成	有り	無し	無し	—	有り	有り

Table 2 水素雰囲気中における転がり四球試験結果 (条件 2)

添加剤種類	なし	錆止め剤		錆止め剤+耐摩耗剤		
		有機金属塩 A	有機金属塩 B	有機金属塩 A 有機金属塩 D	有機金属塩 A 有機金属塩 E	有機金属塩 B 有機金属塩 E
L <sub>50</sub> 寿命, 10 <sup>6</sup> 回	33	112	32	230<	63	230<
L <sub>10</sub> 寿命, 10 <sup>6</sup> 回	9.6	69	20	—	24	—
白色組織の生成	有り	有り	有り	無し	有り	無し

## 転がり疲れ寿命短縮作用における水素の鋼中への侵入

水素雰囲気中における転がり四球試験によって、白色組織を伴う転がり疲れ寿命の短縮過程を再現し、錆止め剤と耐摩耗剤が水素による寿命短縮の抑制効果をもつことを示した (KYTB 6, 7) . 今回は基礎に戻って、雰囲気水素の鋼中への侵入を確認するため、雰囲気を重水素にして同様の試験を行った。き裂の周辺からは天然に比べて 70~110 倍の重水素が検出され、表面から侵入した重水素が濃縮することが分かった。

実験に用いた転がり四球試験機を、Fig.1 に示す。潤滑油を満たした容器中に自由に転がることのできる 3 個の下部球を置き、1 個の上部球に加えた静荷重の下でつれ回りによる転がり接触をさせ、転がり疲れ寿命を評価した。前報 (KYTB 6) では雰囲気ガスとして水素  $H_2$  を用いたが、本報では試験前の鋼中に存在する水素と区別するため、水素の同位体で、自然界では 0.015% しか存在しない重水素を用いた。

重水素雰囲気中においても、水素雰囲気中と同様にきわめて短期間で上部球にはく離が発生し、そのき裂周辺には白色組織が認められた。

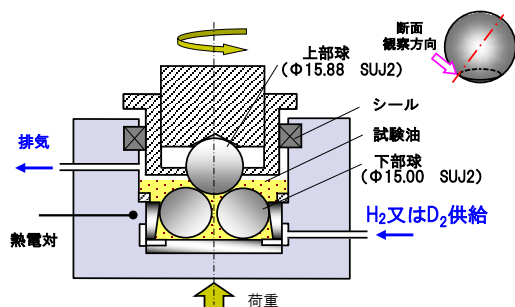


Fig.1 転がり四球試験機の主要部

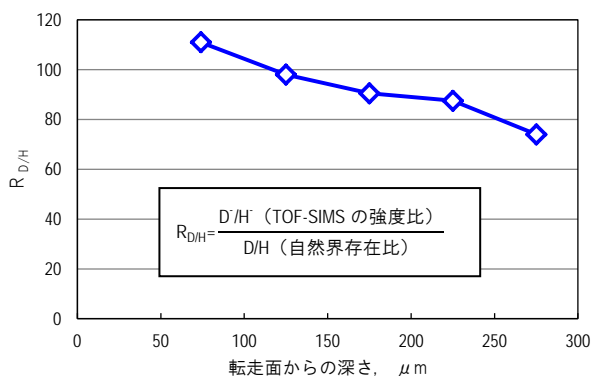


Fig.2 試験後鋼球の重水素存在比 ( $R_{D/H}$ )

試験後の鋼球中における水素の存在状況を知るため、Fig.1 右上に示すような断面の TOF-SIMS による分析結果を、鋼中と自然界における重水素の存在比 ( $R_{D/H}$ ) で示すと Fig.2 のようになる。鋼中の重水素の量は、表面直下では自然界の 70~100 倍に達しているが、深くなるにつれ徐々に減少して、中央部では自然界とほぼ一致する 1.6 倍になった。鉄中における重水素の拡散係数が水素の 0.7~0.9 倍程度という違いはあるが、この結果から、転がり接触の繰り返しによって鋼中に水素が拡散し、表面下に高濃度の層を形成すると考えられる。

はく離部の断面を Fig.3(a)に、同じ部分の重水素 D と重水素化鉄  $FeD^+$  のケミカルイメージを Fig.3(b), (c) に示す。き裂が重水素および重水素化鉄の高濃度の部分と対応していることが分かる。

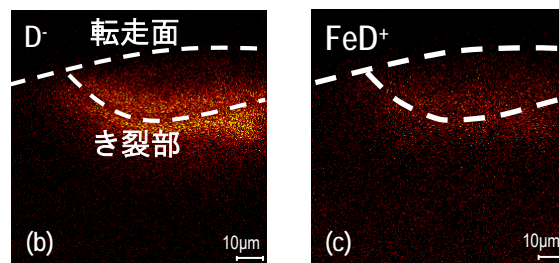
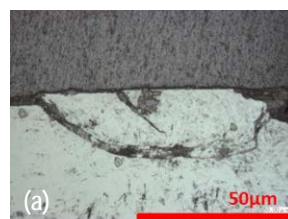


Fig.3 き裂部のケミカルイメージ

岡田・七尾・森・中澤・池島・武藤・遠藤・今井・相田：トライボロジー会議予稿集 (東京 2012-5) 277.



## NS 化合物による水素の転がり疲れ寿命短縮作用の抑制

水素による転がり疲れ寿命の短縮が、転がり接触の繰返しにおける水素の鋼中への拡散と、その結果表面下に形成される高濃度層によるものであることを、前報 (KYTB 8) で報告した。ある種の錆止め剤と耐摩耗剤を潤滑剤に添加すると、水素の鋼中への侵入を防ぐ効果があることが分かっている (KYTB 7) ので、今回はさらに効果の顕著な添加剤として、窒素と硫黄を含む化合物 (以下 NS 化合物) を検討した。

実験には雰囲気制御できる転がり四球試験機を用いた (KYTB 8)。潤滑油を満たした容器中に自由に転がることのできる3個の下部球を置き、1個の上部球に加えた静荷重の下でつれ回りによる転がり接触をさせる方式で、雰囲気を水素あるいは重水素として加速試験により寿命を評価した。前報 (KYTB 7) では、この試験機を用いて潤滑油添加剤の効果を調べ、有機金属塩の添加によってはく離の発生が抑制されるという結果を報告した。近年の自動車電装補機用転がり軸受の使用環境条件の過酷化に対応するため、今回はさらに効果の顕著な耐はく離剤の探索を行った。

今回注目したのは窒素と硫黄を含む化合物 (NS 化合物) である。転がり四球試験機による寿命試験の結果を Table 1 に、NS 化合物を添加した試験後の上部球の転走痕直下の断面観察結果を Fig.1 に示す。前回顕著な効果を認めた有機金属塩 A の L<sub>10</sub> 寿命が 46 × 10<sup>6</sup> 回であったのに対し、NS 化合物の添加では 75 × 10<sup>6</sup> 回でもはく離が発生せず、白色組織の生成も全く認められなかった。

Table 1 寿命短縮作用の添加剤による抑制効果

添加剤種類	なし	有機金属塩 A	NS 化合物
L <sub>50</sub> 寿命, 10 <sup>6</sup> 回	6.4	75<	75<
L <sub>10</sub> 寿命, 10 <sup>6</sup> 回	3.4	46	75<
白色組織の生成	有り	無し	無し

次に KYTB 8 と同様に、重水素雰囲気中で試験した上部球の断面を TOF-SIMS で分析し、鋼中への重水素の侵入状況を比較した。重水素のケミカルイメージを、Fig.2 に示す。NS 化合物を添加した潤滑油中の試験では、自然界を基準とした鋼中の重水素存在比 (R<sub>D/H</sub>) は 1 に近く、重水素の鋼中への侵入はほとんど認められなかった。これらの結果から、NS 化合物は転走痕に表面膜を形成することにより鋼中への水素の侵入を防ぎ、水素による寿命短縮作用の抑制効果を顕著に示したものと考えられる。

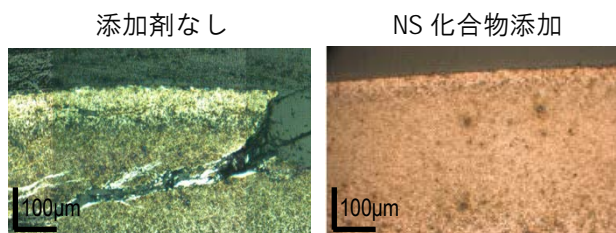


Fig.1 断面観察結果

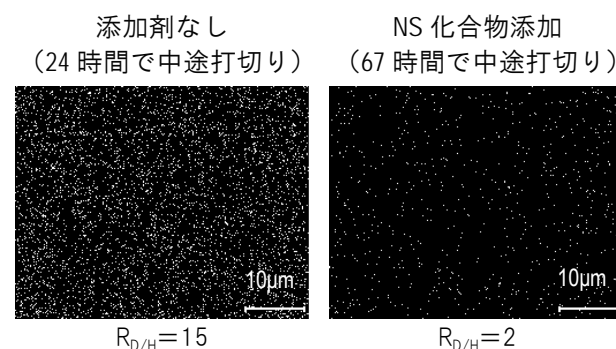


Fig.2 断面観察結果試験後鋼球のケミカルイメージと重水素存在比 (R<sub>D/H</sub>)  

$$R_{D/H} = \frac{D'/H' \text{ (TOF-SIMS の強度比)}}{D/H \text{ (自然界存在比)}}$$

小森谷・今井・遠藤・福島・武藤・中澤・岡田・七尾・森：トライボロジー会議予稿集 (東京 2013-5) F13.

### 光干渉法によるソフト EHL 膜厚の測定

近年、電動パワーステアリング、ウインドレギュレーターなどに、グリース潤滑による樹脂製の歯車が多用される。樹脂材料は弾性係数が小さいために発生圧力が低く、潤滑膜の形成に関しては圧力による流体の粘度の変化を考える必要がないので、通常金属材料の場合と区別して“ソフト EHL”と呼ばれている。

膜厚の測定には、ハード EHL の膜厚測定に用いた光干渉法 EHL 測定システムを使用し、樹脂材料と同等弾性率を持つポリカーボネート(PC)製のディスクと鋼球の間に形成される EHL 膜について測定を行った。測定は純転がりの状態で行った。ディスクと鋼球を別々のモータで駆動して、転がり速度は1~0.1m/s, 荷重は10N, 温度は室温, 25°Cである。

実験に用いた潤滑油の種類及び一般性状を、Table 1 に示す。表中の粘度-圧力係数  $\alpha$  は、Glass ディスクを使って測定した EHL 膜厚から、Hamrock-Dowson 式によって逆算した数値である。Table 2 に示すように、各供試グリースとも、同一の基油を用い、増ちょう剤種類は変化したものである。増ちょう剤の量を調整してちょう度を同等にした。

供試油4種を用いて測定した膜厚を、無次元中央膜厚  $H_c$  と速度パラメータ  $U$  との関係としてプロットすると、Fig.1 のようになる。実験点が H-D 式

$$H_c = 7.32U^{0.64}W^{-0.22}\{1 - 0.72\exp(-0.28k)\}$$

の直線上に密集して、膜厚は粘度-圧力係数には無関係であることが分かる。

Table 1 供試潤滑油の一般性状

供試油	a PAO	b PAO	c N-鈹油	d P-鈹油
粘度 @25°C, mPa·s	125	79.4	121	75.1
$\alpha$ @25°C, GPa <sup>-1</sup>	15	14	26	20

Table 2 供試グリースの組成と一般性状

供試グリース	A	B	C
基油	PAO		
粘度 @25°C, mPa·s	49.5		
増ちょう剤	Li-St	Li-OHSt	Urea
濃度, mass%	12	9.5	11
ちょう度 (60w)	296	297	294
添加剤	None		

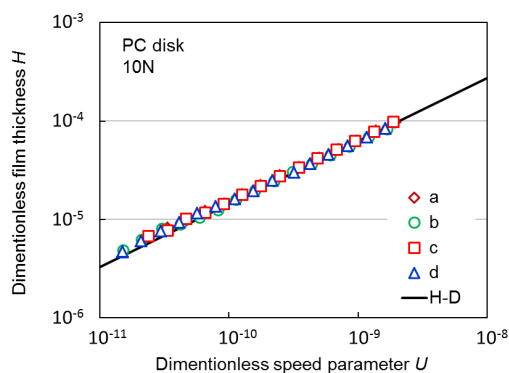


Fig.1 各種潤滑油の無次元膜厚の変化

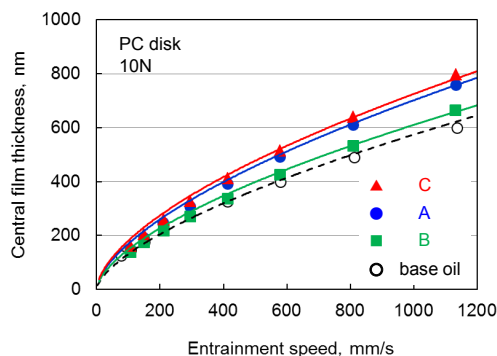


Fig.2 各グリースの膜厚の変化

Table 2 に示した3種のグリースを用いて測定した中央膜厚を比較すると、Fig.2 のようになる。いずれのグリースの膜厚は基油より大きい、同じ基油でも増ちょう剤の種類による差が見られ、C>A>B の順となっている。

PC ディスクを用いて、ソフト EHL 接触下の膜厚を測定できた。Fig. 2 に示すようにグリース潤滑の場合の潤滑膜は基油より厚くなり、増ちょう剤種類によって変化する。図中のカーブはグリースの見かけ粘度により導いた計算式の予測値を示す。

河内・市村・董・木村：グリースのソフト EHL における膜厚とトラクション、トライボロジスト, 61, 12 (2016), 874

### ソフト EHL におけるグリース膜厚の予測

前報では、ソフト EHL におけるグリース膜は基油より厚くなり、増ちょう剤種類によって変化するという結果を報告した。本報では、グリースの見かけ粘度を調べ、その結果に基づき膜厚の予測を行った。

見かけ粘度の測定には、コーン角 0.5° のコーン・プレート型レオメータを用い、せん断速度を 100 s<sup>-1</sup> から 4×10<sup>4</sup> s<sup>-1</sup> まで段階的に増加させて、見かけ粘度を測定した。その結果が Fig. 1 で、下方の水平な破線は基油の粘度である。Bauer の粘性式

$$\tau = \tau_y + k_1 \dot{\gamma} + k_2 \dot{\gamma}^n, \quad \eta = \tau / \dot{\gamma}$$

をフィッティングしたのが図中の実線のカーブで、今回の測定結果はほぼこのカーブに載っている。式中  $\tau$  はせん断応力、 $\dot{\gamma}$  はせん断速度、 $\eta$  は見かけ粘度、 $\tau_y$ 、 $k_1$ 、 $k_2$  及び  $n$  はレオロジー・パラメータであり、 $k_1$  には高せん断速度における見かけ粘度の漸近値として基油粘度をとっている。

低せん断速度では、見かけ粘度は B>C>A の順であるが、せん断速度の増加に伴い見かけ粘度が低下して、基油の粘度に近づく傾向は、各グリースに共通している。ただし低下して行くカーブの勾配はグリースによって異なり、最大せん断速度に近いところでは、見かけ粘度が C>A>B の順に変わっている。

Fig. 1 の左側は応力一定の塑性固体、右側は粘度一定のニュートン流体に近い挙動を示しており、それぞれ粘性式の右辺第 1 項、第 2 項に対応している。中央部は両者の中間的な非ニュートン粘性を示しており、第 3 項に対応している。非ニュートン粘性項とニュートン粘性項の比を  $M$  とすると、 $M$  は見かけ粘度と同様に低せん断速度では B>C>A、高せん断速度では C>A>B の順になる。

Table 1 供試グリースの組成と一般性状

供試グリース	A	B	C
基油	PAO		
粘度 @25°C, mPa·s	49.5		
増ちょう剤	Li-St	Li-OHSt	Urea
濃度, mass%	12	9.5	11
ちょう度 (60w)	296	297	294
添加剤	None		

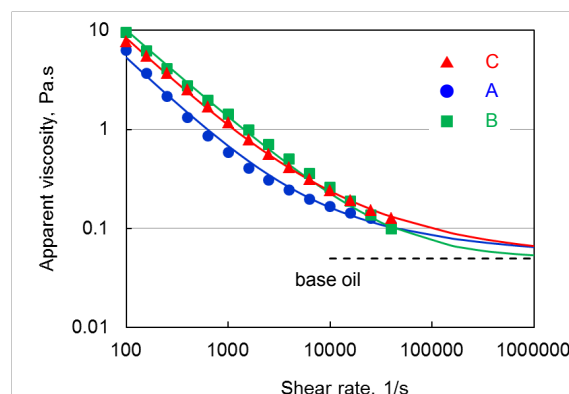


Fig.1 各グリースの見かけ粘度の変化

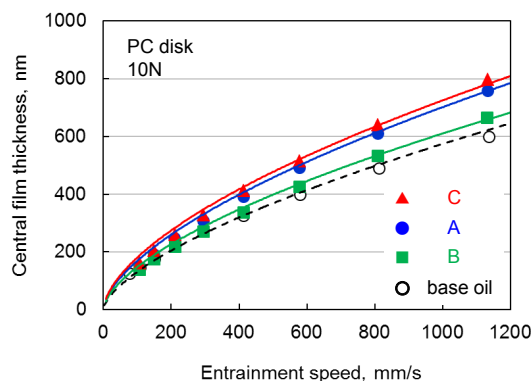


Fig.2 各グリースの膜厚の予測結果

測定した EHL 膜厚を Fig. 2 に示す。本報では、ソフト EHL におけるグリースの中央膜厚  $H_g$  の計算式

$$H_g / H_{oil} = (1 + m^n M)^{0.64}$$

を提案した。式中  $H_{oil}$  は基油の中央膜厚であり、 $1 \sim 1/n$  の値をとる修正係数  $m$  を導入している。Fig. 2 に実線のカーブで示す膜厚計算結果は、 $M$  の変化に対応して高せん断速度で C>A>B となっており、実験結果と良好な一致を示している。本研究では、ソフト EHL とともにハード EHL の膜厚計算式も提案している。

河内・市村・吉原・董・木村：トライボロジスト, 61 (2016) 874

## ソフト EHL 接触下におけるトラクション

鋼製のウォームと樹脂材料製ホイールを組み合わせた歯車減速機について、運転条件における信頼性の向上と摩擦損失の低減が求められている。摩擦損失に関してはトラクションの低減が、重要な課題になっている。

トラクションの測定にはポリカーボネート(PC)製のディスクと鋼球の間に形成される EHL 膜について測定を行った。転がり速度 0.3 または 0.5m/s、荷重 20N で、滑り率を 0 から 50%まで変化させて測定を行った。温度は室温、25°C である。

実験に用いた潤滑油の種類及び一般性状を、Table 1 に示す。また、Table 2 に示すように、各供試グリースとも、同一の基油を用い、増ちょう剤種類は変化したものである。増ちょう剤の量を調整してちょう度を同等にした。

潤滑油 b, c, d によるソフト EHL のトラクションを Fig.1 に示す。測定されたトラクション係数には油種による違いが明らかで、大小関係は  $c > d > b$  となっている。膜厚の測定結果と違って、粘度-圧力係数の大小関係と一致している。

3 種のグリースと、基油のみの場合のトラクションを Fig.2 に併せて示す。グリースのトラクション係数は基油より少し高く、グリース間では A のトラクション係数がやや高いように見えるが、相互の差は潤滑油による違いより小さい。

高圧粘度の影響はトラクションには表れることは、トラクションはヘルツ圧にほぼ等しい高圧下にお

Table 1 供試潤滑油の一般性状

供試油	a PAO	b PAO	c N-鉱油	d P-鉱油
粘度 @25°C, mPa·s	125	79.4	121	75.1
$\alpha$ @25°C, GPa <sup>-1</sup>	15	14	26	20

Table 2 供試グリースの組成と一般性状

供試グリース	A	B	C
基油	PAO		
粘度 @25°C, mPa·s	49.5		
増ちょう剤	Li-St	Li-OHSt	Urea
濃度, mass%	12	9.5	11
ちょう度 (60w)	296	297	294
添加剤	None		

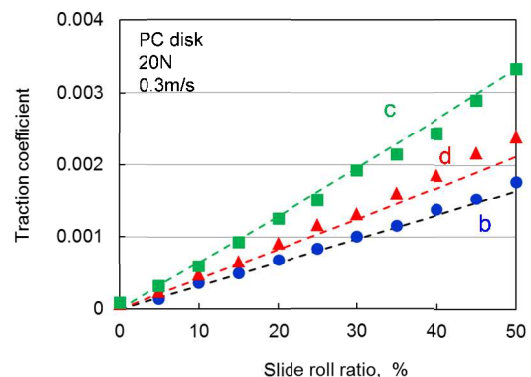


Fig.1 油種によるトラクション係数の比較

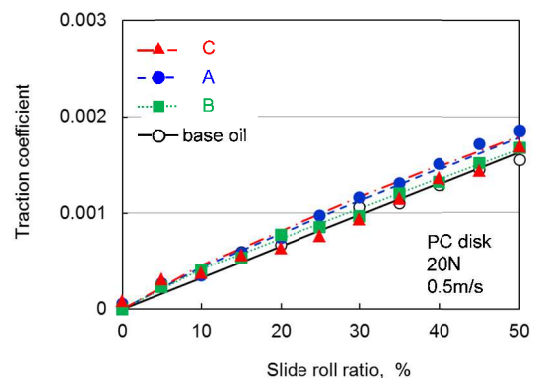


Fig.2 各グリースのトラクション係数

ける平行部の流れに支配されるためである。したがって、ハード EHL における村木-木村による近似理論の援用した。本実験の範囲は線形粘性・等温領域に入るので、トラクション係数  $\mu$  を次式で算出した。

$$\mu = \eta_0 \exp(\alpha P_{mean}) \times \Delta u / h_c \times 1 / P_{mean}$$

式中  $\eta_0$  は常圧粘度、 $\alpha$  は粘度-圧力係数、 $P_{mean}$  は平均ヘルツ圧、 $\Delta u$  は二面間の速度差である。膜厚  $h_c$  には、油潤滑の場合は Hamrock-Dowson の式、グリース潤滑の場合は前報 (No.11) で述べた中央膜厚の予測値をそれぞれ使用した。その結果は図中に線で示すように、実験結果との一致は良好であった。

河内・市村・吉原・董・木村：トライボロジスト, 61 (2016) 874.

## グリース中の増ちょう剤の直接観察

グリースは、原料基油に増ちょう剤を分散させて半固体又は固体状にしたものである。グリース中で増ちょう剤がどのような構造をとっているかは、未だはっきりとは分かっていない。従来の代表的な観察手段である、透過電子顕微鏡や走査電子顕微鏡においては、試料の脱油や蒸着等の前処理が必要である。本研究では、共焦点レーザー蛍光顕微鏡（Confocal Laser Fluorescence Microscope, CLFM）を使用することにより、グリースの状態では、グリース中における増ちょう剤の存在状態の直接観察を試みる。

CLFMは、励起光を当ててエネルギーの高い励起状態になった蛍光物質が、もとの状態に戻る際に放出する蛍光を観察し、共焦点光学系を利用することにより、高倍率で鮮鋭な立体画像を得ることができる。今回の測定では、励起光として波長488nmのレーザー光源を使用し、X-Y方向のサンプリング間隔を0.4 $\mu$ m、Z方向の移動間隔を0.5 $\mu$ mとした。

供試グリースは、ジウレアを増ちょう剤として4mass%配合し、基油に鉱油を用いた。ちょう度は360である。スライドガラスとカバーガラスの間に供試グリースを20-30 $\mu$ mの厚みではさみ、24時間以上静置した後、観察を行った。

上述の方法で得た立体画像の例をFig.1に示す。グリース中では繊維状の物質が、密度の高い網目状に存在していることが確認できる。

繊維状物質の形状をより詳細に観察するため、供試グリースを基油で約20倍に希釈し、同様にして得た立体画像をFig.2に示す。これより、直径数 $\mu$ m、長さ10-50 $\mu$ mほどの繊維状物質と、更に細かい繊維状物質が混在していることが確認できる。

今回CLFMで観察した繊維状物質と、従来電子顕微鏡で観察されていた増ちょう剤繊維の形状を比較

するため、供試グリースを従来電子顕微鏡で観察した。観察結果をFig.3に示すが、直径が1 $\mu$ m以下、長さが数 $\mu$ mの細かい増ちょう剤の繊維と、それらが束になった直径2-3 $\mu$ m、長さ40 $\mu$ mほどの太い繊維が混在していることが分かった。Fig.2に示したCLFMの観察結果でも太い繊維と細かい繊維が混在しており、太い繊維の大きさがFig.3と同程度であることから、本立体画像が、グリース中における増ちょう剤のネットワークを表すものと結論した。

吉原・森内：トライボロジー会議2016春東京，D16，250。

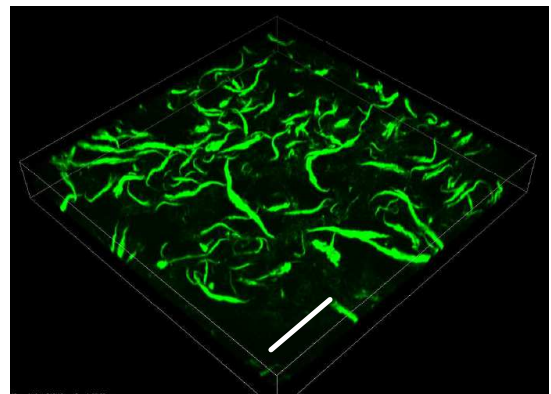


Fig.2 CLFMによる希釈グリースの観察

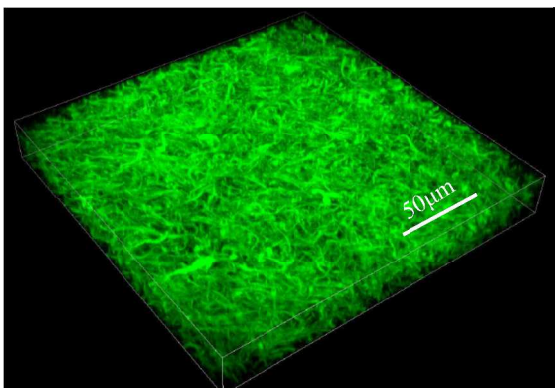


Fig.1 CLFMによる増ちょう剤の観察

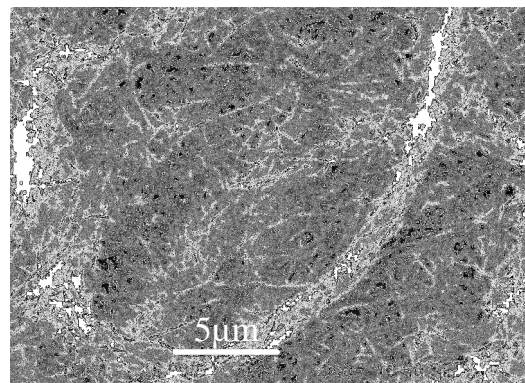


Fig.3 SEMによる増ちょう剤の観察画像

## 放電プラズマ作用による油剤の分解（1）

オルタネータ等に使用される転がり軸受の寿命が著しく短いという問題がある。その原因として、軸受内部で発生した水素が軸受材料の内部に侵入し、水素脆性により寿命低下を引き起こしていることが挙げられている。しかし、軸受内部で水素がどこでどのようにして発生するかは不明なままである。一方、油潤滑下でトライボプラズマが発生することが報告されている。本研究においては、油中で放電プラズマを発生させることのできる装置を試作し、放電プラズマ作用による油剤分解とそれに伴う水素発生の有無を調べた。

Fig. 1 (a)は針/平板電極間放電発生装置であり、(b)は放電プラズマにより分解したガスを分析するガスクロマトグラフである。針と平板電極の放電部分は、油剤中にあり、針と平板の間には外部より高圧電源(HV)から電圧を印加する。実験に先立ち、空気中の水分の影響を避けるために乾燥空気にて30秒間内部の雰囲気空気を置換した。オシロスコープで電流値と電圧値をモニターしつつ放電を10秒間行い、20秒間静置後に発生ガスをマイクロシリンジにて採取した。採取した発生ガスをガスクロマトグラフに導入し、 $H_2$ の発生量を計測した。

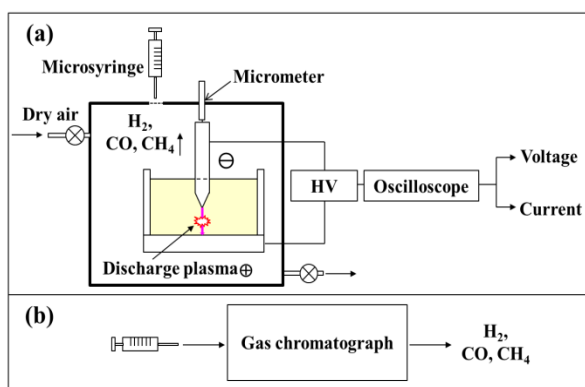


Fig.1 放電プラズマ実験装置の構成

*n*-ヘキサデカン中、放電時間10秒における電極間距離と水素発生量の関係を Fig. 2 に示す。電極間距離の増大につれて水素発生量が低下し、データのバラツキは50 $\mu$ mのとき最小であることがわかる。一方、Fig. 3 は同じく *n*-ヘキサデカン中、電極間距離50 $\mu$ mにおける放電時間と水素発生量の関係である。放電時間の増大につれて水素発生量が急速に増大し、30~40秒で横ばいとなっている。これらの結果から、バラツキの小さい電極間距離50 $\mu$ mと、水素発生量が横ばいとなる放電時間30秒を最適条件とみなし、この条件で再現性の良いデータの取得を行った。

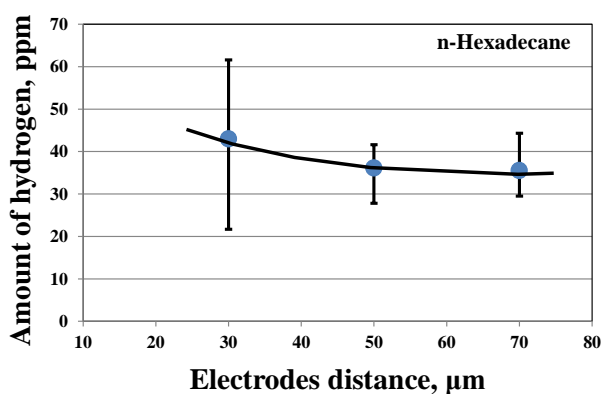


Fig.2 電極間距離による水素発生量の変化

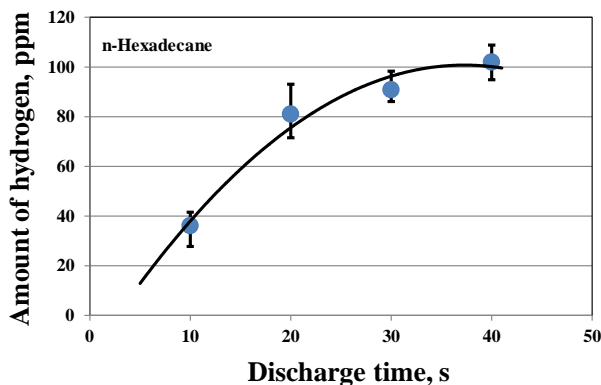


Fig.3 放電時間による水素発生量の変化

針/平板電極間の放電プラズマ発生装置を構築し、大気中さらには油中放電プラズマを発生させることに成功した。本装置を用いて油中放電プラズマを発生させることにより、直鎖の炭化水素油が分解して水素が発生することを明らかにした。今後、放電プラズマによる油剤分解を基油や添加剤などの様々な観点から調査することで、油剤分解の反応機構をプラズマの観点から究明し、プラズマの応用技術を開発していく所存である。

飯島・中山：トライボロジー会議 2017春東京, C12  
 納山・飯島・董・中山：トライボロジー会議 2017秋高松, A20

## 放電プラズマ作用による油剤の分解（2）

先に針/平板電極型放電プラズマ発生装置を試作し、本装置を用いて、種々の炭化水素化合物に放電プラズマを作用させて油剤を分解させ、それに伴って水素が放出されることを見出した。本報では、脂肪族/芳香族炭化水素化合物の構造と水素発生特性の関係について調べた結果を報告する。

Table1 は実験に用いた各種炭化水素化合物の種類、分子式、構造、および、放電プラズマ作用により各種化合物から発生した水素発生量を比較したものである。ここで H<sub>2</sub> は、*n*-ヘキサデカンの水素発生量を 100 としてそれとの比較で発生量を表している。脂肪族炭化水素化合物においては、各化合物の水素発生量は 91~106%で大きな差はないが、直鎖、分岐、環状のいずれの化合物においても分子量が大きい程大きな水素発生量となる傾向を示し、分子鎖長の増大につれて水素発生量が増大することがわかる。

これに対し、芳香族炭化水素化合物においては、一つのベンゼン環に炭素数 8 以上の直鎖の脂肪族鎖を持つ化合物は、脂肪族炭化水素化合物と同程度の水素を発生させるが、二つのベンゼン環を持ち、さらにこの両者の間に脂肪族炭化水素基を持つ化合物は、水素発生量が小さく、特にメチレン基(-CH<sub>2</sub>-)を 1~3 個、メチン基(-CH=)を 1 個挟んだ構造の場合は極めて微量であることがわかる。

Table 1 供試サンプルの分子構造と水素発生量

Oil species	Molecular formula	Structural formula	H <sub>2</sub> , %
Aliphatics (Straight)	<i>n</i> -Dodecane	<chem>CCCCCCCCCCCC</chem>	90
	<i>n</i> -Tetradecane	<chem>CCCCCCCCCCCCC</chem>	96
	<i>n</i> -Hexadecane	<chem>CCCCCCCCCCCCCC</chem>	100
Aliphatics (Branched)	2,2,4,4,6,8,8-Heptamethyl nonane	<chem>CCCC(C)(C)C(C)(C)C(C)(C)C</chem>	97
	2,6,10,14-Tetramethyl pentadecane	<chem>CCCC(C)CC(C)CC(C)CC(C)CC</chem>	104
	2,6,10,15,19,23-Hexamethyl tetracosane (Squalane)	<chem>CCCC(C)CC(C)CC(C)CC(C)CC(C)CC(C)CC</chem>	106
Aliphatics (Cyclic)	Bicyclohexyl	<chem>C1CCC(CC1)C2CCCCC2</chem>	98
	<i>n</i> -Octyl cyclohexane	<chem>CCCCCCCCC1CCCCC1</chem>	102
	<i>n</i> -Dodecyl cyclohexane	<chem>CCCCCCCCCC1CCCCC1</chem>	104
Aromatics (Mono-)	<i>n</i> -Octyl benzene	<chem>CCCCCCCCc1ccccc1</chem>	94
	<i>n</i> -Dodecyl benzene	<chem>CCCCCCCCCCc1ccccc1</chem>	93
Aromatics (Di-)	Diphenylmethane	<chem>c1ccccc1Cc2ccccc2</chem>	2
	Diphenylpropane	<chem>c1ccccc1CCc2ccccc2</chem>	3
	<i>Cis</i> -1,2-Diphenylethylene	<chem>C=C(c1ccccc1)c2ccccc2</chem>	2
	4-Methyl-2,4-Diphenyl-1-Pentene	<chem>CC(C)=Cc1ccccc1C2=CC=CC=C2</chem>	72

Fig.1 は、化学構造の全炭素原子のうち、芳香環構造をとる炭素原子数の割合 (%C<sub>A</sub>) に対して水素発生量をプロットしたものである。芳香族炭化水素化合物は、分子構造の違いによる水素発生量の差が顕著で、%C<sub>A</sub> の増大につれて水素発生量は低下し、%C<sub>A</sub> が 80%以上になると著しく水素発生量が小さくなることわかる。

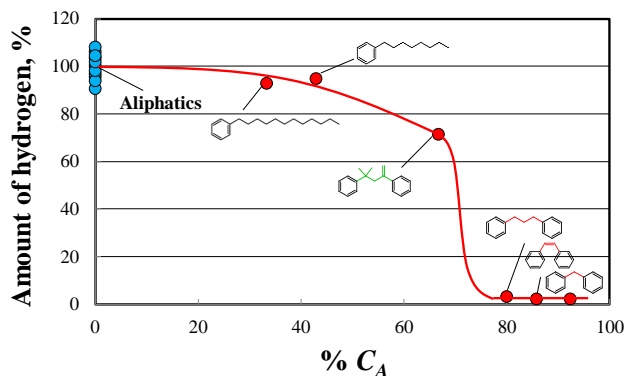


Fig. 1 %C<sub>A</sub>による水素発生量の変化

これらのことは、転がり軸受の白層はく離による寿命低下防止用油剤の開発に芳香族系油剤が有望であることを示唆している。

納山・飯島・董・中山：トライボロジー会議 2018春東京, E4

## 放電プラズマ作用による油剤の分解 (3)

先に針/平板電極型放電プラズマ発生装置を試作し、本装置を用いて、種々の炭化水素化合物に放電プラズマを作用させて油剤を分解させ、それに伴って水素が放出されることを見出した。本報では、含酸素炭化水素化合物の構造と水素発生特性の関係について調べた結果を報告する。

Table1 は実験に用いた各種含酸素炭化水素化合物の種類、構造、放電プラズマ作用により各種化合物から発生した水素発生量、体積固有抵抗率を比較したものである。ここで H<sub>2</sub> は、*n*-ヘキサデカンの水素発生量を 100 としてそれとの比較で発生量を表したものである。エステル系化合物は、中心/末端問わず、アルキル鎖長の増大により体積固有抵抗率を増大させ、水素発生量も増大させている。エーテル系化合物は、分子中に酸素原子の数が多く含まれるほど、体積固有抵抗率を減少させ、水素発生量も減少させている。グリコール系化合物は、他の含酸素炭化水素化合物よりも体積固有抵抗率は小さく、水素発生もしなかった。

Table 1 供試サンプルの分子構造、水素発生量および体積固有抵抗率

Oil Species	Structural formula	H <sub>2</sub> , %	Volume resistivity Ω · cm
Di-Ester	Dimethyl Malonate	0	2.2×10 <sup>7</sup>
	Dibutyl Malonate	0	4.1×10 <sup>8</sup>
	Dihexyl Malonate	1	4.4×10 <sup>9</sup>
	Dimethyl Succinate	0	2.7×10 <sup>7</sup>
	Dimethyl Glutarate	0	6.0×10 <sup>7</sup>
	Dimethyl Adipate	0	1.1×10 <sup>9</sup>
	Dimethyl Sebacate	17	3.5×10 <sup>9</sup>
	Diethyl Sebacate	67	1.3×10 <sup>10</sup>
	Dibutyl Sebacate	93	6.1×10 <sup>10</sup>
	Dihexyl Sebacate	95	2.2×10 <sup>11</sup>
Ether	Dihexyl Ether	103	6.3×10 <sup>12</sup>
	Diocetyl Ether	91	2.2×10 <sup>13</sup>
Glycol Ether	Diethylene Glycol Dibutyl Ether	88	1.4×10 <sup>10</sup>
	Tetraethylene Glycol Dimethyl Ether	0	3.5×10 <sup>7</sup>
Glycol	Tripropylene Glycol	0	2.0×10 <sup>7</sup>
	Tetraethylene Glycol	0	6.8×10 <sup>6</sup>

Fig.1 はエステル系、エーテル系、グリコール系化合物における水素発生量を体積固有抵抗率に対してプロットしたものである。体積固有抵抗率が 1.1×10<sup>9</sup>Ω · cm 以下では水素発生量が認められず、3.5×10<sup>9</sup>Ω · cm 以上になると急速に増大し、ほぼ一定となるのが分かる。すなわち、水素発生を引き起こす臨界体積固有抵抗率が存在し、その値が 10<sup>9</sup>Ω · cm である。注目されるのは、水素発生量と体積固有抵抗率の関係がこれらの全ての種類の油剤構造に対して一本の曲線上に乗ることである。

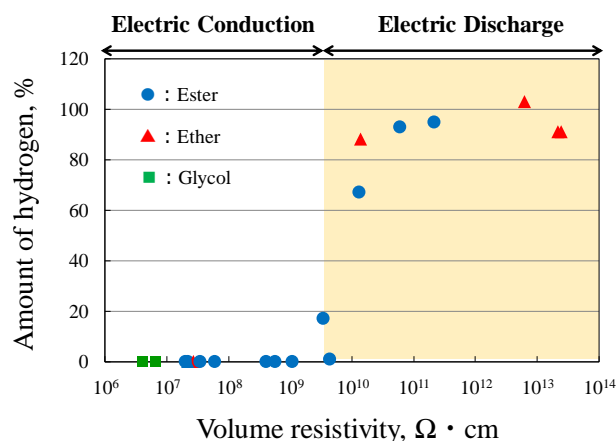


Fig. 1 体積固有抵抗率と水素発生量の関係

これらのことは、転がり軸受の白層はく離による寿命低下防止用油剤の開発に体積固有抵抗率 10<sup>9</sup>Ω · cm 未満の油剤が有望であることを示唆している。

納山・飯島・董・中山: トライボロジー会議 2018秋伊勢, A34  
 納山・飯島・董・中山: トライボロジー会議 2019春東京, A2