

## 次世代カルシウムコンプレックスグリースの開発

### Development of Novel Calcium Complex Grease

シェル ルブリカンツ ジャパン（正）渡邊 和也 シェル ルブリカンツ ジャパン（正）田中 啓司

シェル ルブリカンツ ジャパン（正）長富 悦史

Kazuya Watanabe, Keiji Tanaka, Eiji Nagatomi

Shell Lubricants Japan K.K.

#### 1. はじめに

弊社は、昨今の SDGs に向けた世界の取り組みの大きな変遷の中で、入手性、取扱性、環境適合性の観点で最適であるカルシウム原料に焦点を当て、市場で要求される高温性能を満足するグリースの研究開発を行ってきた<sup>1,2)</sup>。本報では、従来のカルシウムコンプレックスグリースの組成技術を改良することで得られた次世代カルシウムコンプレックスグリースの特長的な性能について紹介したい。

#### 2. 実験方法

##### 2.1. 供試グリース

本研究に用いた供試グリースの組成と性状を Table 1 に示す。グリースの増ちょう剤は、リチウム石けん、リチウムコンプレックス石けん、ジウレア、及び弊社で開発した次世代カルシウムコンプレックス石けんを用いた。

リチウムグリース（以下、Li）の原料は 12 ヒドロキシステアリン酸と水酸化リチウム、リチウムコンプレックスグリース（以下、Lx）は 12 ヒドロキシステアリン酸とアゼライン酸及び水酸化リチウム、ウレアグリース（以下、U）はオクチルアミン（脂肪族アミン）と 4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、そして次世代カルシウムコンプレックスグリース（以下、NCx）は長鎖脂肪酸、短鎖脂肪酸、芳香族カルボン酸及び水酸化カルシウムを用いた。また基油は、何れのグリースも、40℃の動粘度が 99.05mm<sup>2</sup>/s のパラフィン系鉱油（Group I）を使用した。

グリースはいずれも、原料を基油中にて反応させ、反応終了後に十分に加熱混合させ、室温まで冷却させた。仕上げ処理として三本ロールミルを使用して均質な 2 号ちょう度のグリースを得た。なお、いずれのグリースにもアミン系酸化防止剤 0.5% を添加した。

##### 2.2. 高温軸受寿命試験

軸受寿命試験の条件を Table 2 に示す。ASTM 型グリース寿命試験機（旧 ASTM D 1741）を用い、いずれも軸受外輪温度を 150℃に制御し、断続運転（20h 運転、4h 休止のサイクル）にて試験を実施した。本報では、各種グリースの軸受寿命試験を 2 回実施し、その平均を寿命時間とした。また、酸化劣化の指標として、カルボニル吸光度比を算出した。ここでカルボニル吸光度比とは、赤外分光分析において、酸化劣化の進行に伴い発生するカルボニル基（>C=O）の吸収（1,710cm<sup>-1</sup> 付近）の極大値とグリース中の炭化水素に帰属するメチレン基（-CH<sub>2</sub>-）の吸収（720cm<sup>-1</sup> 付近）との比のことを言い、酸価と線形比例することが知られている<sup>3)</sup>。

##### 2.3. フレッチングコロージョン試験

フレッチングコロージョン試験は ASTM D4170 に準拠し、室温にて 22 時間実施し、試験前後の軸受重量から摩耗量を評価した（試験条件：軸受 No.51203、グリース量 1.0±0.05g、荷重 550lb、周波数 30Hz、揺動角 0.21rad）。

##### 2.4. グリースの流動性評価試験

グリースの流動性を評価するために、DSR（動的粘弾性試験装置）を用いた。測定治具には直径 25mm のパラレルプレートを使用し、振動ひずみモードを選択した。試験条件は、室温、周波数 30Hz、揺動角 0.21rad、厚み 0.5mm、

Table 1 Composition and properties of greases

		Test method	NCx	Li	Lx	U
Thickener	Type	-	Calcium complex	Lithium	Lithium complex	Aliphatic di-urea
	Content %mass	-	17.0	12.0	16.0	10.0
Penetration 25°C	Unworked	JIS K2220 7	272	266	271	279
	Worked		281	269	279	285
Dropping Point	°C	JIS K2220 8	>270	187	>270	262

Table 2 Test condition of bearing life evaluation (ASTM D1741)

Bearing type	Grease amount, g	Load, N		Rotating speed, rpm	Temp., °C	Cycle	Determination of life
		Radial	Axial				
No.6306	6.0±0.1	111	750	3,500	150	20h running /4h stop	Over torque Temp. increase

試験時間 10 分とし、せん断応力の時間変化を評価した。

### 3. 実験結果

#### 3.1. 高温軸受寿命試験

各種グリースの軸受寿命試験結果を Fig.1 に示す。次世代カルシウムコンプレックスグリース (NCx) は、リチウムグリース (Li) やリチウムコンプレックスグリース (Lx) より長寿命であり、ウレアグリース (U) と同等なレベルであることがわかった。これは、Fig.2 の軸受寿命試験における酸化劣化の測定結果より考察すると、Li と Lx の劣化過程は近似し、運転開始直後から酸化劣化が加速される傾向にあるが、U や NCx は寿命直前までカルボニル吸光度比が低く、酸化劣化が遅い傾向が見られた。また、Fig.3 に示すロール安定度試験 (100℃, 24h, 165rpm) の結果では、Li や Lx はせん断による軟化が大きいものの、U や NCx はちょう度の変化が小さく、軸受等での流出が抑制されることが示唆される。一般的に、軸受寿命は化学的要因 (酸化安定性) と物理的要因 (せん断安定性) が複合して影響していることが知られているが<sup>4)</sup>、NCx は、これらの両方の性能が好適であるため長寿命を示したものと考えられる。

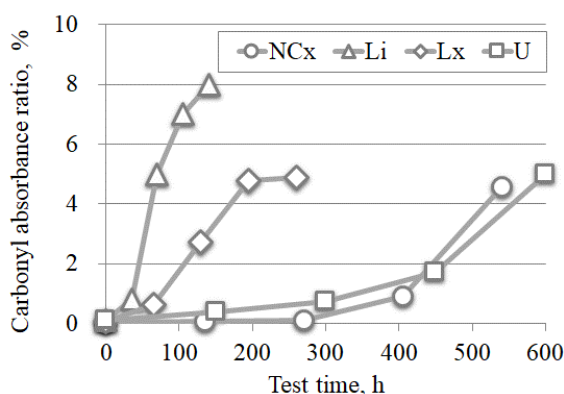


Fig. 2 Carbonyl absorbance ratio during bearing life test

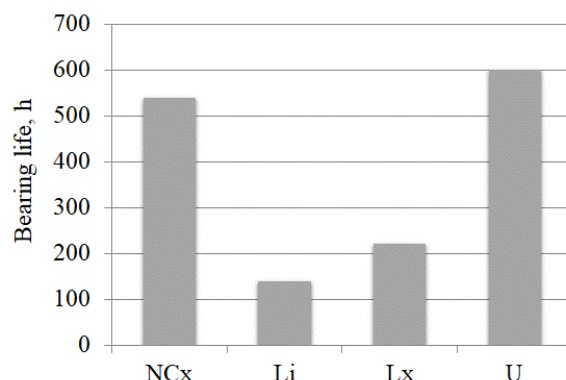


Fig. 1 Bearing life (ASTM D1741)

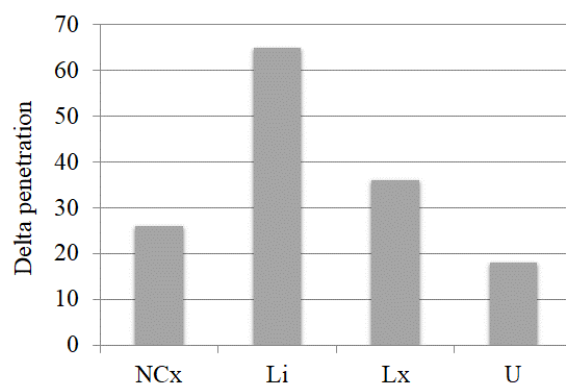


Fig. 3 Delta penetration after roll stability test

#### 3.2. フレッチングコロージョン試験

NCx と Li のフレッチングコロージョン試験結果を Table 3、DSR による流動特性の評価結果を Fig.4 に示す。NCx は Li と比較して、非常に優れた耐フレッチング性能を有することがわかった。フレッチング摩耗は、微揺動する潤滑界面の金属間接触によって生成する酸化鉄を主体とした摩耗であるが、耐フレッチング性能はグリースの流動性の影響を大きく受けることが知られている<sup>4)</sup>。ここでグリースの流動特性を DSR にて評価した結果を見ると、NCx はその他のグリースと比較して、せん断応力の低下率が大きく、外力に対する応答性、つまり流動状態へ移行しやすいことがわかった。したがって、NCx は、流動性が優れており、潤滑界面にグリースが流入しやすいため、優れた耐フレッチング性能を有するものと考えられる。

Table 3 Fretting wear

	NCx	Li	Lx	U
Fretting wear, mg	1.5	7.6	14.1	9.5

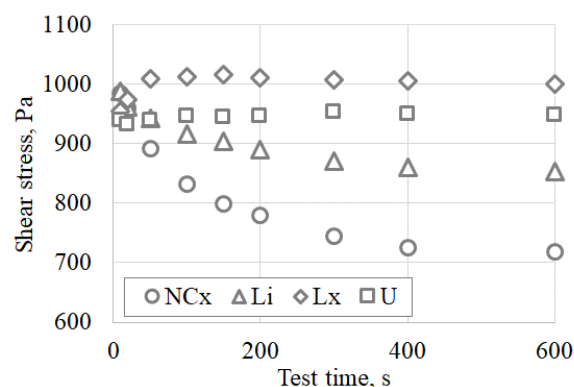


Fig. 4 Shear stress with DSR

### 4. おわりに

次世代カルシウムコンプレックスグリースは、これまでの石けん系グリースでは使用できなかった広範囲の温度領域で優れた潤滑性を長期にわたり発揮できることから、機械寿命の延長や省資源化に貢献でき、更なる適用範囲の拡大が期待される。

### 文献

- 1) 渡邊・田中：カルシウムコンプレックスグリースの研究，トライボロジー会議 2013 春 博多予稿集，(2013)。
- 2) K. Watanabe, K. Tanaka: Study of Calcium Complex Grease, ITC 2015 TOKYO, 20pG-01 (2015)。
- 3) グリース研究会：ウレアグリースの寿命と劣化過程に関する共同研究報告，トライボロジスト，51, 8, (2006) 589。
- 4) 養賢堂：潤滑グリース基礎と応用，グリース研究会，(2007)