

グリースの電子顕微鏡写真における溶剤脱脂の影響と増ちょう剤形態の解釈

Influence of decreasing on electron microscopic images of grease,
and its estimation for the morphology of grease thickener

出光興産・営研（正）*瀧口 修平，（正）高倉 豊，（正）鳥居 秀則，（正）平野 幸喜

Shuhe Takiguchi*, Yutaka Takakura, Hidenori Torii, Koki Hirano

Lubricants Research Laboratory, Idemitsu Kosan Co., Ltd.

1. はじめに

グリースは基油，増ちょう剤，添加剤から構成され，グリースの機能は増ちょう剤の形状やサイズが重要とされている．一般的に増ちょう剤の形状やサイズは電子顕微鏡（以下，電顕とする）で得られた形態写真で議論されることが多く，既に 1951 年の文献¹でもグリース機能と増ちょう剤形態との関連付けについて述べられている．しかしながら高真空中における電顕観察では，グリース中の基油が揮発して検出器に付着することを防ぐため，前処理として溶剤を用いた基油の除去工程（以下，溶剤脱脂とする）が必要な場合がある．本学会の研究発表においても前処理の影響のリスクを踏まえたうえで議論されることが多い．本発表ではグリースの電顕写真における溶剤脱脂の影響を調べるため，溶剤の乾燥工程に着目し，蒸発速度を変えた際の増ちょう剤形態への影響を調べた．

2. 実験

2.1 材料

増ちょう剤量 10 wt%となるよう調製したウレアグリースを用いた．

2.2 装置

JXA-8530F Plus（JEOL 製）を用いて，走査電子顕微鏡（以下，SEM とする）写真を観察した．

2.3 溶剤脱脂

本実験では高真空中（約 10^{-4} Pa）で SEM 観察を行うため，前処理として溶剤脱脂を行う必要がある．具体的には，グリースを支持膜付きグリッドへ塗布し，グリースの塗布されたグリッドを溶剤（ヘキサン）へ浸漬させる．その後，溶剤から取り出したグリッドを常圧（標準条件）または真空引き（蒸発促進条件）による乾燥後，SEM 観察を実施した．

3. 結果と考察

3.1 溶剤脱脂による増ちょう剤粒子への影響

溶剤脱脂の各工程について，増ちょう剤粒子に起こる事象について改めて整理した．概要図を Fig.1 に示す．グリースをグリッドへ塗布する工程では，グリースへせん断変形がかかる．これに伴い，増ちょう剤粒子のネットワーク構造の崩壊が懸念される．また，溶剤浸漬工程では基油と溶剤との濃度差が生じ，拡散による置換が起こる．乾燥工程では溶剤蒸発により大気との置換が起こる．これらに伴い液体の流れが生じ，増ちょう剤粒子はこの流れによって移動し，さらに増ちょう剤粒子まわりの界面環境の変化が懸念される．そこで流れや環境変化の電顕写真への影響を考察するため，乾燥工程での蒸発速度を変えた実験を行うことにした．

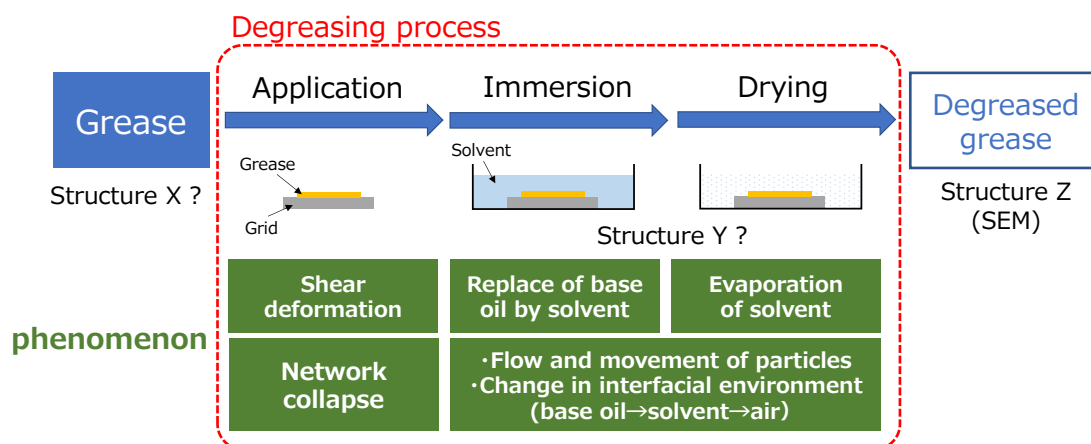


Fig. 1 Schematic diagram of the effect of solvent degreasing on thickener particles

3.2 溶剤の蒸発速度と電顕写真

溶剤浸漬後の蒸発速度を変えた SEM 写真を Fig.2 に示す. a)が常圧での乾燥による標準条件, b)が真空乾燥機を用いた真空引き (0.15 気圧) での乾燥による蒸発促進条件の結果である. 標準条件では長さ $1\mu\text{m}$ 程度の棒状粒子が見られたが, 一方で促進条件では $0.5\mu\text{m}$ 程度の塊状粒子が見られ, 異なる増ちょう剤粒子の形態写真が得られた. これらは乾燥前までは同じ工程であるため, 今回得られた増ちょう剤粒子の形態は溶剤の蒸発速度に依存していることになる.

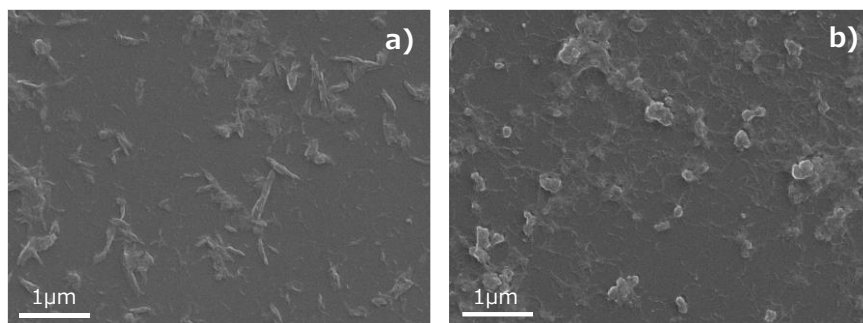


Fig. 2 SEM images of grease after degreasing
a)prepared under 1atm (standard), b)prepared under 0.15atm (acceleration)

3.3 溶剤の移動を考慮した観察視点の転換

ここで Fig.2 において棒状粒子や塊状粒子のない部分に着目したい. Fig.3 上段 (a-i), b-i)) の四角形で囲んだ領域について, 拡大した SEM 写真を Fig.3 下段 (a-ii), b-ii)) に示す. 比較すると, 促進条件では標準条件よりも粒子の数が多く見られた. この領域で観察される粒子の解釈について考えると, 今回の実験では溶剤の蒸発速度の影響を見ているため, 促進条件では蒸発に伴う分子の移動や, それを補うために生じる溶剤の流れが速いはずである. よって促進条件で多く見られた粒子は, その速い流れに取り残された粒子と考えられる. さらに, この取り残された粒子は幅 10nm 程度のネットワークを形成しているようにも見える. 以上より, 増ちょう剤の主な形態として認識している棒状粒子や塊状粒子は, 溶剤脱脂における蒸発過程の影響を受けて形成された可能性があると言える. そして事象を時間的にさかのぼれば, 蒸発過程での溶剤の移動に追従できず取り残された粒子こそ, より初期の情報を持つとみられる. 今回検討していないが, 溶剤浸漬過程の影響にも配慮しなければならない.

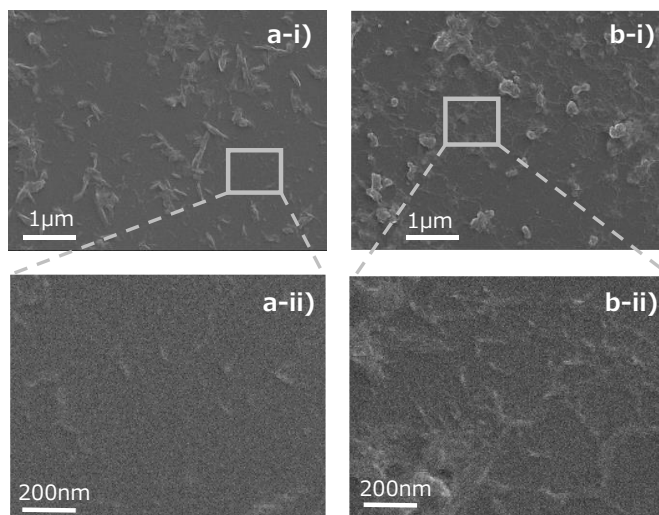


Fig. 3 SEM images of grease after degreasing
a)prepared under 1atm (standard), b)prepared under 0.15atm (acceleration)
i) $\times 20000$ magnification, ii) $\times 100000$ magnification

4. おわりに

グリースの電顕写真において, 溶剤脱脂が増ちょう剤形態に影響している事例を実験的に示した. 液体の移動や蒸発と分散粒子の非平衡熱力学状態は散逸構造²⁾として知られており, グリースの溶剤脱脂でも配慮する必要がありそう³⁾. ただし, この溶剤脱脂の影響を受けにくいグリースもあることがわかってきている. グリースの機能と増ちょう剤形態との関連付けについて考察するため, 引き続き溶剤脱脂の影響について解析を進めるとともに, AFM 等を用いたグリースの直接観察についてもあわせて解析を進めたい.

文献

- 1) Farrington B.B., Annals. New York Academy. Sciences, 53, Art. 4. 979 (1951)
- 2) I. ブリコジン・D. コンデブディ 著, 妹尾/岩元 訳, 現代熱力学—熱機関から散逸構造へ—, 朝倉書店 (2001)
- 3) 平野・高倉: グリースを溶剤脱脂処理して得た増ちょう剤粒子の SEM 写真の解釈と散逸構造形成の影響, 出光興産・営業研究所・技術討論会資料, 非公開 (2020 年 9 月)