

せん断流下における潤滑グリースの増ちょう剤構造変化とレオロジー特性  
 Structural Changes of Thickener and Rheological Properties of  
 Lubricating Greases under Shear Flow

兵県大・シミュ（正）日本精工（株）\*野田 隆史，兵県大・理 ひょうご科学技術協会（非）高山 裕貴  
 ひょうご科学技術協会（非）桑本 滋生，日本精工（株）（正）園田 健太郎，兵県大・情報（正）鶴津 仁志  
 Takashi Noda<sup>1,2</sup>, Yuki Takayama<sup>1,3</sup>, Shigeo Kuwamoto<sup>3</sup>, Kentaro Sonoda<sup>2</sup>, and Hitoshi Washizu<sup>1</sup>

<sup>1</sup> University of Hyogo, <sup>2</sup> NSK Ltd., <sup>3</sup> Hyogo Science and Technology Association

## 1. はじめに

グリースは基油と増ちょう剤を主成分とする半固体状の物質である。取扱いの容易さから転がり軸受の潤滑剤として頻繁に採用され、脱炭素社会に向けた自動車の電動化の流れを受けてさらなる需要の拡大が見込まれている。また、液体の油に纖維状の構造物が混ざったコロイド分散体を成すことから、油にはない複雑な特性を外的的作用に対して示すことが知られている。せん断の程度に応じて見かけ粘度が  $10^9$  スケールの範囲で変化するせん断速度依存性が代表的な特性であり、その発現過程には分子ミセルの配向や破壊といった増ちょう剤構造の挙動が深く関わっていると考えられている<sup>1)</sup>。しかし、増ちょう剤構造スケールで起こる流動現象を説明できる決定的な観察手法が確立されていないことからそのメカニズムは明らかでなく、いくつかの仮説に基づくモデル<sup>2,3)</sup>によって理解されるに留まっていた。増ちょう剤ダイナミクス由来の物性変化を解明することは、高性能なグリース開発はもとより、アプリケーションの性能を引き出すためのグリース潤滑にかかる見識として大いに役立つと期待される。本研究では、極小角 X 線散乱法 (Ultra-Small-Angle X-ray Scattering, USAXS) を用いて、グリースにせん断を印加した際にサブミクロンスケールの増ちょう剤構造がどのような形態で変化するか、またそれが物性として流動曲線にどういった形で反映されるかといった機械的な潤滑特性に焦点を絞り、散乱 X 線から得られる情報をもとにグリースの構造と物性の対応関係について調査した。

## 2. 実験手法

小角 X 線散乱法 (Small-Angle X-ray Scattering, SAXS) は、物質の精密構造を決定できる手法ではないが、1 nm～1  $\mu\text{m}$  程度の大きさの構造パラメータを求める目的においては威力を發揮する<sup>4)</sup>。本研究では、増ちょう剤纖維が形成する微細な凝集構造が物理的作用により配向・破壊される現象を捉えるため、せん断印加時の散乱 X 線の変化を大型放射光施設 SPring-8 の兵庫県ビームライン BL08B2 にて測定した。X 線エネルギー、ビームサイズ、カメラ長はそれぞれ 12.4 keV (波長 0.1 nm), 0.3 mm × 0.2 mm, 16 m とし、より小さな散乱角の散乱 (実空間では大きな増ちょう剤構造を測定することに対応) を捕捉可能な USAXS 条件とした。検出器は二次元半導体検出器 PILATUS3-S-1M を使用した。本ビームラインには、Linkam 社製レオロジー相關測定用レオメーターセル (せん断セル) が備わっており、試料にせん断を与えるながら散乱 X 線を計測することができる。特異な粘度変化を示す低～中速域を網羅するため、せん断セルのせん断速度を 0, 0.05, 0.1, 0.3, 1, 3, 10, 30, 100, 300 s<sup>-1</sup> の順で段階的に制御した。測定試料には Table 1 に示す市販のバリウムコンプレックス石けんグリースを用いた。測定環境は常圧のため試料の前処理はせず、温度は室温 (30°C) とした。高速側でのフラクチャ (グリースの局所的なひび割れ) によるデータの欠落を防ぐため、せん断セルの平板間ギャップを 0.15, 1 mm の 2 パターンに設定した。増ちょう剤の纖維配向を安定させるため、0.05 s<sup>-1</sup> について 6 min、その他の速度について 1 min の pre-shear を露光直前に与えた。露光時間は各々 1 min とした。増ちょう剤の構造変化は、散乱 X 線の 1 分間の積算値から封入直後 (0 s<sup>-1</sup>) の散乱パターンを差し引くことにより分析した。

## 3. 結果と考察

バリウムグリースの流動曲線と各せん断速度における散乱パターンを Fig. 1 に示す。Figure 1 左の流動曲線より、測定領域の低速側では壁面滑りに起因すると思われる変曲点<sup>5)</sup>が、高速側ではフラクチャによる粘度急減 (ギャップ長 1 mm) がそれぞれ確認できる。一方、Fig. 1 右からは初期に等方的であった散乱パターンがせん断速度の増加とともにひしやげていく様子が観測された。一般にソフトマターと称される分子集合体には構造-物性間に密接な関係がある<sup>6)</sup>

Table 1 Physical properties and composition of barium grease

Lubricant	Thickener	Base Oil	Base Oil Kinetic Viscosity [mm <sup>2</sup> /s] (40 degrees Celsius)	Thickener Concentration [wt%]	Worked Penetration
Barium grease	Barium Complex Soap	MO + Ester	23	27	280

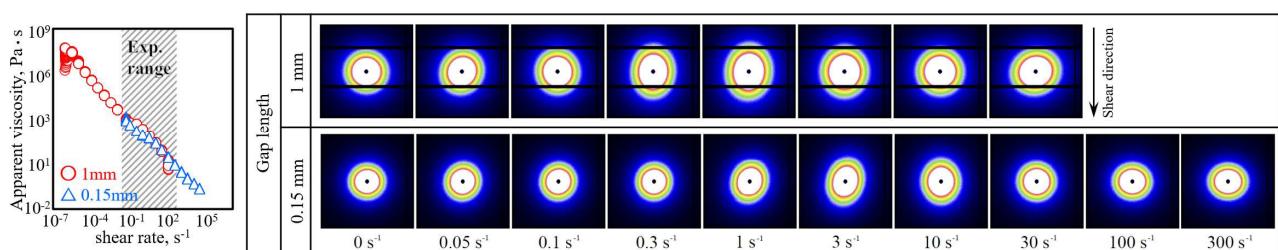


Fig. 1 Flow curve of barium complex grease (left) and USAXS patterns variations under shear flow (right)

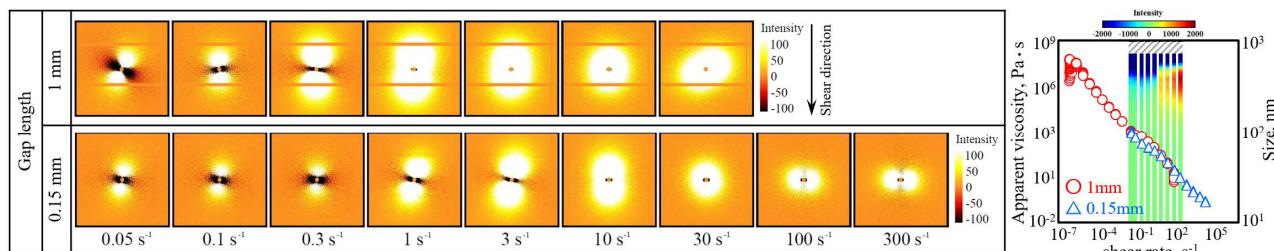


Fig. 2 Subtracted USAXS patterns of barium complex grease (left) and the relationship between apparent viscosity and thickener structure behavior: horizontal component of the subtracted USAXS patterns (right)

ため、以下では散乱 X 線の変化分を抽出した Fig. 2 をもとに両者の関係を精査した。バリウムグリースの場合、0.3~10 s<sup>-1</sup> 付近で紙面縦方向の散乱成分が強く出た後、速度の増加とともに横方向の散乱にシフトした (Fig. 2 左)。これは実空間上において、低速側でせん断と直交する方向に向きを変えた (縦方向の秩序性が増大) 繊維構造が、高速側でせん断に沿う方向に配向 (横方向の秩序性が増大) したことを示唆する結果である。ギャップ違いで比較すると、ギャップ長 1 mm での散乱がより低速側で変化し始めている。これはせん断速度が同じ場合、ギャップが広いほど壁面の移動距離、すなわち壁面の動きに追従する基油および増ちょう剤構造の変位量が大きくなるため、その影響が流動性の差として散乱パターンに反映されたものと推察できる。バリウムグリースはせん断速度に応じて縦横方向に特徴的な散乱を示すことが判明したため、各方向の散乱像を 30° の扇形範囲で積分した一次元プロファイルをもとに速度と秩序構造サイズの関係性を調べた。Figure 2 右に、ギャップ長 0.15 mm における散乱成分 (横方向) のせん断速度依存性を流動曲線と重ねた結果を示す。なお、本条件で観測可能な最大の秩序構造は約 650 nm であった。流動曲線の変曲点附近 (10 s<sup>-1</sup>) から 200~500 nm 程度の構造秩序性が増大していくことが見てとれる。これは数百 nm サイズの構造が単に配向、もしくはより大きな構造がせん断で壊れ小さなフラグメントの分散体として集団的に配向した可能性を考えられる。一方、約 500 nm 以上の構造秩序性は減少しており、初期以上に無秩序な分散状態をせん断がもたらしたということができる。以上の傾向は、散逸粒子力学シミュレーション結果と概ね一致する<sup>7)</sup>。また本稿に未掲載ではあるが、縦方向のせん断速度依存性からは、小さな秩序性が速度とともに増大する“凝集”と思われる結果も確認された。

#### 4. おわりに

放射光を利用した USAXS 測定により、バリウムグリースにせん断を印加した際に生じる増ちょう剤構造の変化について調査した。その結果、せん断速度に応じて多様な構造変化の様相を呈することが散乱パターンにより明らかとなった。また散乱成分を一次元化して流動曲線と対比したところ、増ちょう剤構造の配向、破壊ならびに凝集といった従来示唆されていたグリースのミクロな流動形態を説明できることが分かった。

#### 謝辞

放射光実験は、公益財団法人高輝度光科学研究センター (JASRI) 承認のもと、大型放射光施設 SPring-8 の兵庫県専用ビームライン BL08B2 にて行われました (課題番号 : 2019B3411, 2020A3411, 2021A3411)。

#### 文献

- 1) P.M. Lutz: Grease Lubrication in Rolling Bearings, John Wiley & Sons, Ltd. (2013)
- 2) B.W. Hotten: Optical Studies of Lubricating Grease Structure, NLGI Spokesman, 19, 1 (1955) 14.
- 3) M. Paszkowski & S. Olsztyńska-Janus: Grease Thixotropy: Evaluation of Grease Microstructure Change Due to Shear and Relaxation, Industrial Lubrication and Tribology, 66, 2 (2014) 223.
- 4) 雨宮・篠原 : X 線小角散乱の基礎と今後の展開, 放射光, 19, 6 (2006) 338.
- 5) S.K. Yeong, P.F. Luckham & Th.F. Tadros: Steady Flow and Viscoelastic Properties of Lubricating Grease Containing Various Thickener Concentrations, J. of Colloid and Interface Science, 274 (2004) 285.
- 6) 橋本 : X 線・光・中性子散乱の原理と応用, 講談社 (2017).
- 7) 長谷川・杉村・鷺津 : トライボロジー会議 2022 秋福井 予稿集 (2022).