

せん断流下における増ちょう剤ダイナミクスの粗視化モデリングと 小角散乱シミュレーション

Coarse-Grained Modeling of Thickener Dynamics under Shear Flow and Small-Angle Scattering Simulation

兵庫県・シミュ（正）日本精工（株）*野田 隆史, 東北大・SRIS（非）高山 裕貴

高輝度光科学研究センター（非）桑本 滋生, 日本精工（株）（正）園田 健太郎, 兵庫県・情報（正）鷺津 仁志

Takashi Noda^{1,2}, Yuki Takayama³, Shigeo Kuwamoto⁴, Kentaro Sonoda², and Hitoshi Washizu¹

¹ University of Hyogo, ² NSK Ltd., ³ Tohoku University, ⁴ JASRI

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、液体の油に繊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¹⁾。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^{2,3)}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わる見識として大いに役立つと期待される。我々は、せん断流下極小角 X 線散乱法（Ultra-Small-Angle X-ray Scattering within a rheological cell, Rheo-USAXS）を用いて、グリースにせん断を印加した際に生じる増ちょう剤ダイナミクスと物性の対応関係について調査し、流動曲線と散乱パターンの変化点に関連性があることを見出した⁴⁾。しかし同時に、グリース種によって散乱パターンの変化が多様であることも分かり、せん断起因の増ちょう剤ダイナミクスを統一的な解釈に基づき説明することができなかった。そこで本研究では、増ちょう剤繊維を模擬した粗視化モデルをデジタル上で作成し、その粗視化繊維モデルから生じる散乱を小角散乱シミュレーション（Coarse-Grained Small-Angle Scattering, CG-SAS と呼ぶ）により計算した。擬似的に生成した散乱パターンを SPring-8 での実験結果と照らし合わせることで、散乱パターンに潜む増ちょう剤ダイナミクスの理解を試みた。

2. 増ちょう剤繊維の粗視化モデリングと小角散乱シミュレーション

散乱体に X 線を照射すると、物質中の電子密度に応じて散乱 X 線が生じる。小角（極小角）X 線散乱法は、この散乱 X 線から $1\text{nm} \sim 1\mu\text{m}$ 程度のスケールの構造情報を推定する方法である。散乱 X 線の振幅 $F(\mathbf{q})$ は、散乱体の電子密度分布 $\rho(\mathbf{r})$ のフーリエ変換として次式のように表される⁵⁾。

$$F(\mathbf{q}) = \int_V \rho(\mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (1)$$

ここで \mathbf{r} は散乱体の位置ベクトル、 \mathbf{q} は入射 X 線と散乱 X 線の波数ベクトルの差で定義される散乱ベクトルである。散乱実験での観測量である散乱 X 線の強度 $I(\mathbf{q})$ は振幅の 2 乗に比例し、

$$I(\mathbf{q}) \propto F(\mathbf{q}) F^*(\mathbf{q}) \quad (2)$$

で与えられる。本研究では、上式に基づいて計算機上で生成した散乱体の分布形態を波数空間の散乱強度に変換する数値実験を小角散乱シミュレーションと呼ぶことにする。対象としている散乱体は、増ちょう剤繊維および繊維が形成する高次構造（以下、増ちょう剤構造）である。一般に増ちょう剤構造の実態を把握することは実験的な制約から困難なため、今回は走査型電子顕微鏡（以下、SEM）で撮影した画像から増ちょう剤の繊維長や太さを読み取り、繊維形態の基本情報（特徴量）を決定した。増ちょう剤繊維の形状は、その組成に応じてひも状、棒状、球状など様々である。こういった多様な形状を表現するため、特徴量をパラメータに有するビーズを連結していくことで 1 本の増ちょう剤繊維を生成する粗視化モデリングを行った。連結の際、ビーズ径、隣接ビーズとの干渉率、連結の偏角に対して一般化ウィーナー過程（一定の方向性を持つランダムウォーク）によりランダム性を与え、狙いの繊維長になるまでゆらぎながら成長するよう設定した。解析領域に配置するビーズの初期位置（シード）の数は、特徴量をもとに初期の繊維数をまず概算し、その後所定の増ちょう剤濃度を満たすよう反復計算を行う逐次的アルゴリズムにより算定した。

また、繊維配置に客観性を持たせるため、シードは一様乱数により反復ステップ毎に設定した。以上のプロセスに従い生成した散乱体の電子密度分布状態を、式 (1) および (2) に基づき散乱強度に変換した。なお、通常の小角散乱測定に用いられる空間干渉性の低い X 線では、長距離離れた繊維からの散乱波の干渉は起こり難くなる。この影響を考慮するため、求めた散乱強度にガウス関数を畳み込むことにより長距離繊維間の干渉効果を減らす措置を施した。また、増ちょう剤ダイナミクスはせん断速度依存性のみを考慮し、せん断速度に応じて繊維がせん断の方向に徐々に配向していくよう、繊維配向の基準角（ダイレクタ）をせん断速度の関数としてロジスティック曲線により与えた。

3. 結果と考察

Figure 1 上の実験結果は、大型放射光施設 SPring-8 の兵庫県専用ビームライン BL08B2 にて測定したウレア系グリースの散乱パターンである。静置時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楕円状に潰れていく様子が見てとれる。これは初期にランダムであった増ちょう剤繊維が、せん断によりせん断方向に配向することで紙面横方向（せん断と直交方向）の構造秩序性を持つようになり、それが横長の散乱パターンに現れたものと推察される。これを増ちょう剤ダイナミクスとしてモデル化したものが Fig.1 中に示す繊維分布である。初期、乱雑に分布していた増ちょう剤繊維の大部分が、せん断速度 100 s^{-1} ではせん断方向に並ぶようモデル化することができている。本繊維分布に対応する散乱パターンを計算したものが Fig.1 下である。せん断速度の増加に応じて、等方的であった散乱パターンが徐々に潰れており、実験と同様の結果が得られることが分かった。以上より、“せん断により増ちょう剤繊維がせん断方向に配向する”といった既報^{2,3)}にあるような通説の妥当性を実験、計算で確認することができた。

4. おわりに

ウレア系グリースにせん断を印加した際に生じる増ちょう剤繊維の構造秩序性について、Rheo-USAXS, CG-SAS を活用して散乱パターンの観点から説明した。本研究で構築した分析方法が、様々なグリース種の増ちょう剤ダイナミクスを視覚的に推定するツールとして有効である可能性が示唆された。

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. Lugt: 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) 野田・高山・桑本・園田・鷺津：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，トライボロジー会議 2022 秋福井 予稿集（2022）。
- 5) 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.

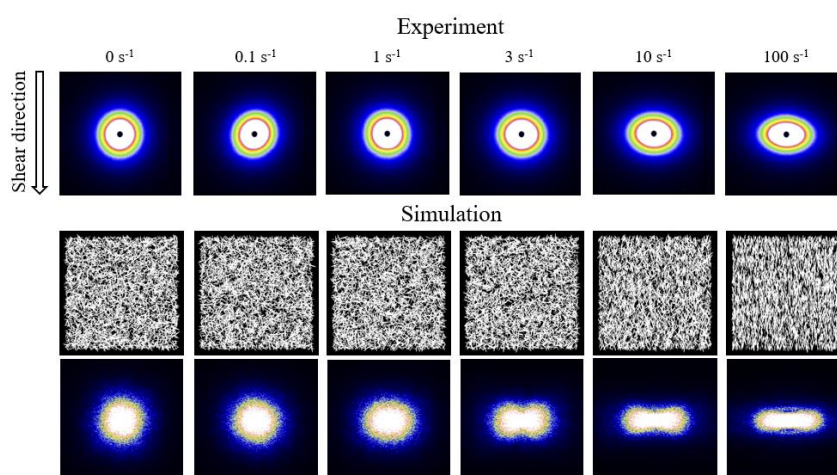


Fig. 1 Shear-induced X-ray scattering patterns of urea grease using Rheo-USAXS in SPring-8 (top), generated digital thickener distribution (middle) and scattering patterns from CG-SAS (bottom)