

グリースの緩和時間を考慮した降伏挙動とレオロジー評価

Rheological Evaluation of Yielding Behavior of Grease Considering Relaxation Time

出光興産（正）*平野 幸喜，（正）高倉 豊

Koki Hirano*, Yutaka Takakura

Idemitsu Kosan Co., Ltd.

1. はじめに

グリースは動的粘弾性測定において貯蔵弾性率 G' と損失弾性率 G'' で表せる粘弾性体である。一般的に粘弾性体は緩和現象を示し、その特性を表す緩和時間 τ と観測のタイムスケール t_{obs} を用いたデボラ数 $De = \tau/t_{obs}$ に応じて様々な時間依存性の挙動を示す。ちなみにデボラ(Deborah)さんは「神の前では山さえ流れた」と伝えた旧約聖書の女性預言者だ。 t_{obs} をヒトの認知感覚の範囲で例えれば、差し詰め $De \gg 1 (\tau \gg t_{obs})$ は地下マンツルの地質スケールの動き、 $De \ll 1 (\tau \ll t_{obs})$ はミツバチの羽ばたきの目にもとまらぬイメージといえよう（どちらも常人には容易に認識できるものではない）。神にとっては山が流れるなど De の小さな事象に過ぎないことの例えとしてレオロジーにおける緩和現象の説明にしばしば使われる。

一方、グリースの力学的な変形を説明し実用特性の考察に結び付けるために、降伏挙動が用いられることが多い。そして降伏点（ひずみ、応力）をレオロジー測定で求める場合も多い。しかしながら緩和時間を考慮した降伏挙動の報告をあまり見ない。そこで、グリースの緩和時間を考慮に入れた降伏挙動のレオロジー評価を試みた。一定の応力をかけた状態でひずみの変化を待つ、いわゆるクリープ試験である。グリースのような粒子凝集分散系の降伏挙動の正規の評価には、このクリープ試験が用いられる^{1,2)}。



Fig. 1 DIC optical microscope image of the sample used in this experiment (thickness: 20 μ m as the spacer)

2. 実験

2.1 試料：市販のウレア・グリースを用いた。Fig.1 に微分干渉(DIC)顕微鏡写真を示す。数 10~100 μ m サイズの凝集体が散在するが、試料封入に用いたスペーサー厚みが 20 μ m なので、プレパラート作成時に視野平面方向に変形した状態を観察している可能性もある。

2.2 観察・測定：レオロジー測定には Anton Paar 社 MCR-302e 応力制御式レオメーターを用いた。

3. 結果と考察

3.1 ステップ応力によるクリープ試験の考え方と目論見

本来、任意の応力に対して十分な時間経過での観察から降伏挙動を考察するのが理想である。しかしながら時間や試料の制約といった実際問題を考慮し、一度の測定で応力をステップ的に増加させることで応力と時間経過に対するひずみの応答を次に示す手順で調べた。とりあえず降伏挙動の全貌の把握を目論んだ。

手順 ①所定のプレシアを与える（せん断

速度 $10s^{-1}$ で 5 分間、その後 5 分間静置）。②ステップ 1 の応力 σ_1 （今回 10Pa）を所定の印加時間（今回 3 分）与えて解除（この間、データ取り込み 1point/s）、次のステップ応力まで所定の待ち時間（今回 15 分）静置する。③同様の

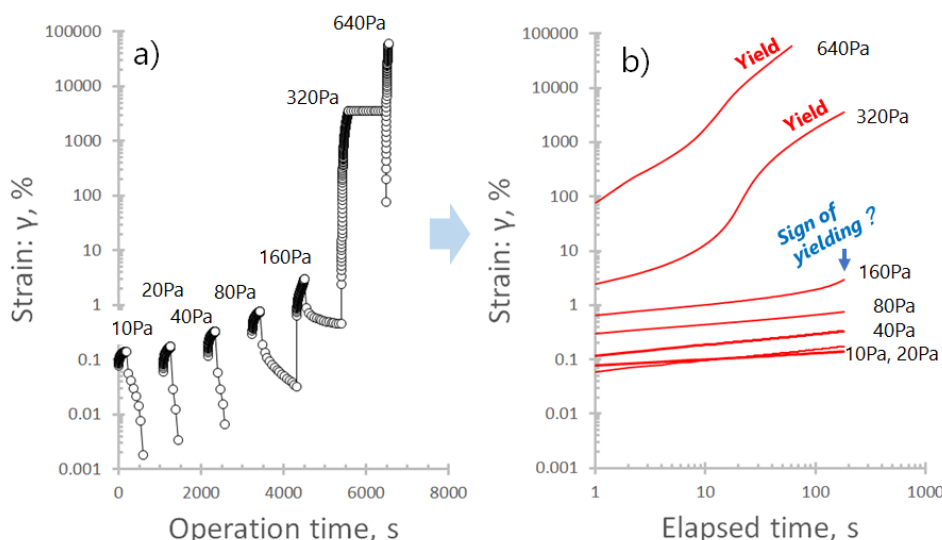


Fig. 2 Stepwise stress experiment of the sample urea grease

- Strain profiles corresponding to the series of stepwise stresses
- Strain profiles obtained during under each constant stress (with the stress switching point as the starting time)

時間間隔で、ステップ応力を p 倍（今回 2 倍）ずつ高くして所定データセットを得る（今回 640Pa まで）。ちなみにステップ k の応力 σ_k の設定値を式で書けば、 $\sigma_k = p^{k-1}\sigma_1$ となる。

ただし、ここで決めた条件の考え方や設定値はすべて任意で、試料の降伏挙動の全貌の把握を保証していない。

3.2 ステップ応力とひずみの時間依存性

ステップごとに応力を変えた 1 セットの測定結果を Fig.2 a) に示した。横軸は実験開始から終了までの実時間である。応力 10~160Pa までは応力印加中の 3 分間（180s）で徐々にひずみが大きくなっており、わずかながらクリープが進行していることを示す。また、10~80Pa では、応力を解除するとすみやかにひずみは小さくなり、弾性回復を示す。320Pa では、応力印加でひずみは急増し、解除後も回復しない。640Pa では大変形で装置リミッター（せん断速度上限）が稼働して測定途中で打ち切った。

このグラフから、応力印加時刻（便宜的に 1 秒後）から解除まで（3 分=180s）を切り取り、ひとつのグラフにまとめた（Fig.2 b）。経時変化を明瞭にするため横軸を対数時間としてある。80Pa 以下では大変形は見られず、320Pa 以上では数秒程度で大変形すなわち降伏が観察された。確かに依存性があることになる。さて、降伏応力は 80~160Pa のあいだと見積もれる。160Pa のデータをみると、測定終了間際にひずみの立ち上がりの兆し（矢印）が見られた。

設定値は任意ながら、ステップ応力によるクリープ試験で試料の降伏挙動の全貌をおおよそ把握できたことになる。

3.3 応力印加直後の瞬間的な応答と微小ひずみ域の線形挙動

Figure 2 b) の切片のひずみは、所定の応力を印加した際の瞬時の応答（実際は 1s 後）である。これらひずみと応力のセットをグラフにした (Fig.3)。10Pa はばらつきと解釈して、20~160Pa は傾き 1 の補助線に乗る程度の相関を示し、微小ひずみ域ではひずみが比例する弾性領域（線形領域）であることがわかる。320Pa 以上で相関から外れるのは、応力印加時点で降伏していることを示唆する。

3.4 所定の応力を用いた正規のクリープ試験におけるグリースの降伏挙動

Figure 2 b) で降伏の兆しが見られた 160Pa をクリープ試験の応力として設定し、ひずみの時間経過を調べた (Fig.4)。ばらつきの影響も確認するため、 $n=2$ とした。160Pa を印加後、2 分までは同じひずみを示したが、それ以降でひずみが大変形となる変曲点の位置は、それぞれ 2~3 分と 10~15 分であった。ばらつきの原因が試料の不均一な形態 (Fig.1) に由来するかなど構造や形態との関係は興味があるが、現時点では踏み込めていない。ともあれ、一定の応力をかけておくと、グリースの粘弾性的な緩和の影響で、時間を経ながら降伏（大変形）が進むことを実験的に確認した。

4. おわりに

ステップ的に応力を増加させて測定したクリープ試験でグリースの降伏挙動の全貌を把握し、このうち、経時変化の後半で降伏の兆しのあった応力で正規のクリープ試験で緩和を含む降伏挙動を把握する方法を紹介した。用いた試料では、数分から 10 数分のオーダーで変曲点が認められた。

緩和を含む降伏を考察に取り入れることで、グリース封入後から安定化までの挙動やいわゆる慣らし運転のような事象の考察などに使えるのではないだろうか。

なお、当学会でも報告の多い動的粘弾性から定義する方法（ $\tan \delta = G''/G' = 1$ となるひずみと応力）のにはいくつかの留意点があるように思う。力学的な降伏点との不一致や、動的測定中のひずみと応力およびせん断速度と応力の関係をプロットしたリサージュ (Lissajous) 図形を得てこそわかることだが、試料に加わる歪みや応力の実際の振れ幅と設定値とのズレなどがそれにあたる。引き続き議論しつつ、グリースへのレオロジーの活用を考えていきたい。

文献

- 1) 中江 編：レオロジー工学とその応用技術，フジ・テクノシステム(2001) 187，大坪：第 6 章 第 3 節 凝集分散系のレオロジー
- 2) プラスチック成形加工学会 第 183 回講演会「レオロジーの最先端」テキスト（2023 年 7 月 6 日）55，高橋：降伏応力を有する流体の流動とナノ・レオロジー

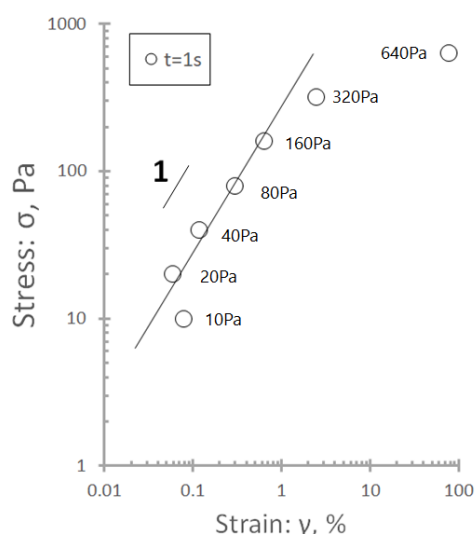


Fig. 3 Relationship between strain and stress at the stress switching points (line shown with a slope of 1)

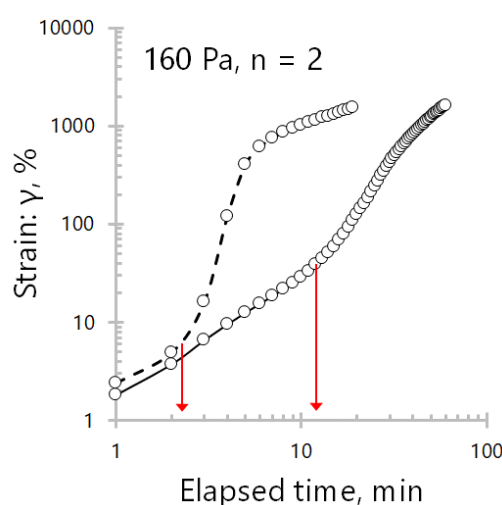


Fig. 4 Creep test of the sample under a stable stress of 160 Pa ($n = 2$)