

増ちょう剤の繊維形成およびせん断挙動の分子シミュレーション Molecular Simulations of Fiber Formation and Shear Behavior of Thickeners

日本精工（株） （正）*柳澤 穂波 （正）野田 隆史 兵庫県大（正）鷲津 仁志

Honami Yanagisawa*, Takashi Noda*, Hitoshi Washizu**

*NSK Ltd., ** University of Hyogo

1. はじめに

潤滑グリースは、機械部品の摩耗低減や耐久性向上に不可欠な材料であり、その性能はミクロな構造と密接に関係している。特に、増ちょう剤の繊維形成挙動やせん断挙動を理解することは、高性能グリースの設計において重要である。我々の研究グループでは、極小角 X 線散乱 (Ultra-Small-Angle X-ray Scattering: USAXS) を用いたグリースの測定に取り組んでおり、直接的な観察ができない増ちょう剤構造のせん断による変化を、散乱パターンを通じて間接的に可視化することができるようになってきている¹⁾。一方、グリースの分子スケールの組成が繊維構造や物性に与える影響は十分に解明されていない。そこで本研究では、2 種類の分子シミュレーション手法を用いて、グリース中のミクロ構造形成過程およびせん断挙動を多角的に解析した。

2. 方法

2.1 全原子分子動力学 (All-Atom Molecular Dynamics: AA-MD)

グリース内の分子の詳細な相互作用を考慮するため、全原子モデルを用いた分子動力学シミュレーションを実施した。増ちょう剤分子はステアリン酸ナトリウム 400mol、基油分子はドデカン 5760mol とし、これらの分子をランダムに分散させ配置することで濃度 10wt% のグリースモデルを作成した。また実際の金属セッケン系グリース製造工程では、200℃程度の高温で熱処理を行い、その後冷却する工程がある²⁾ことから、これを模擬するため、500K, 100ns の解析の後、300K, 100ns の解析を連続して行った。

2.2 散逸粒子動力学 (Dissipative Particle Dynamics: DPD)

AA-MD では、せん断を与えた時のマクロな時間・空間スケールでの繊維挙動を捉えることは難しい。そのため、散逸粒子動力学 (DPD)^{3,4)}を用いてグリースのせん断挙動を解析した。DPD は、粒子同士の力として散逸力・ランダム力・保存力を考慮し、ニュートンの運動方程式を解く手法である。散逸力とランダム力が熱浴として働き、線形運動量および角運動量が保存するため、流体力学的な相互作用を考慮したシミュレーションができるという特徴がある⁴⁾。

今回、増ちょう剤分子は頭部を親水性ビーズ (h) 1 つ、尾部を親油性ビーズ (t) 2 つで、基油分子は親油性ビーズ (o) 2 つで粗視化した (Fig. 1)。散逸粒子 i, j 間の反発力を決定するパラメータ a_{ij} (ただし、 $i, j \in \{h, t, o\}$) は、パラメータの組み合わせが $(a_{ht}, a_{ho}) = (45, 45)$ の場合と $(a_{ht}, a_{ho}) = (30, 30)$ の場合の 2 通りを考え、それ以外の値 (a_{to} や a_{hh} など) は 15 とした。増ちょう剤分子 48,000mol、基油分子 288,000mol をランダムに分散させ配置し、自己凝集挙動およびせん断印加時の繊維挙動を解析した。さらに、せん断前後の繊維の分散状態に対して擬似的な小角散乱 (Small-Angle Scattering: SAS) シミュレーションを行った。

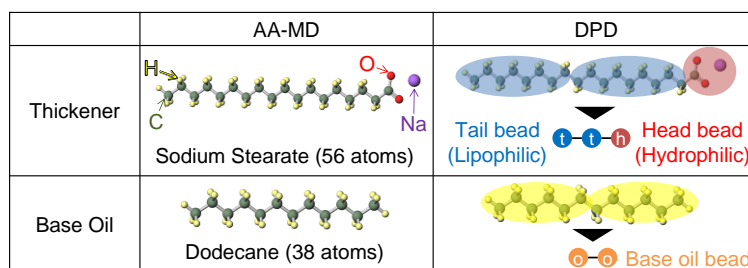


Fig. 1 Molecular modeling in AA-MD and DPD

3. 結果と考察

3.1 全原子分子動力学 (AA-MD) の結果

解析の結果得られたミセル数の推移および解析のスナップショットを Fig. 2 に示す。500K の解析において、増ちょう剤分子は親水性を持つ頭部 (COONa 基) を中心としてミセルを形成した。また時間経過とともにミセル同士が結合し、ミセル数が減少した。Figure 3(a)は、500K の解析終了時点のミセルを抜き出したものであり、COONa 基を中心とした縦長の構造を持つことがわかる。続けて実施した 300K での解析では、Fig. 3(b)に示すように増ちょう剤分子のアルキル鎖が整列する様子が見られた。このミセル構造は、Fig. 3(c)に示す X 線回折測定に基づく繊維構造²⁾と部分的に類似しており、従来の知見に一致する構造が分子シミュレーション上でも再現された。以上の結果から、グリース増ちょう剤の繊維形成過程は、①高温の熱処理過程においてミセルが形成され、②冷却過程においてアルキル鎖が整列することで結晶化し繊維が形成される、という段階を経ることが示唆された。

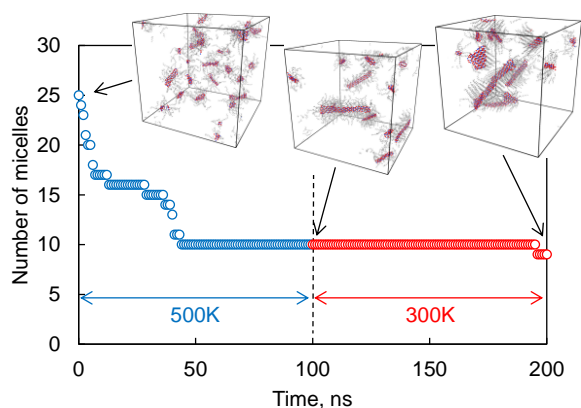


Fig. 2 Evolution of the number of micelles and simulation snapshots (Base oil molecules are hidden)

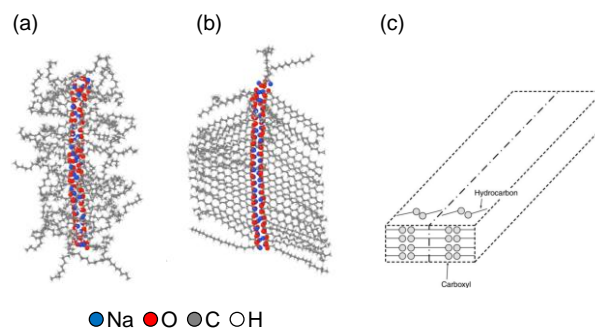


Fig. 3 Micelle Structures

(a) 500K (b) 300 K

(c) Fiber structure based on X-ray diffraction⁵⁾

3.2 散逸粒子力学 (DPD) の結果

解析結果をまとめて Fig. 4 に示す. まず, 増ちょう剤分子および基油分子をランダムに配置したモデルに対し緩和計算を行い, 自己凝集挙動を確認した. $(a_{ht}, a_{ho}) = (45, 45)$ の場合, すなわち親油性ビーズと親水性ビーズ間の反発力が大きい場合には棒状のミセルが形成されたのに対し, $(a_{ht}, a_{ho}) = (30, 30)$ の場合には数珠状のミセルが形成された. このように, DPD の反発パラメータを変化させることで, 様々な形態の繊維が形成された. 続いてせん断挙動の解析を行ったところ, 棒状ミセルはせん断流れに沿って配向したのに対し, 数珠状ミセルは配向しなかった. さらに, DPD により得られた繊維の分散状態に対して擬似的な SAS シミュレーションを行い, せん断前後の散乱パターンを差分を取得した. その結果, 棒状グリースでは水平成分が増加し, 垂直成分が減少する散乱変化が, 数珠状グリースでは同心円状の散乱変化が観察された. これは SPring-8 によって実験的に測定された USAXS 像と定性的に一致する傾向である. 以上より, 繊維形態の違いがせん断挙動に与える影響を DPD により再現できることが示された.

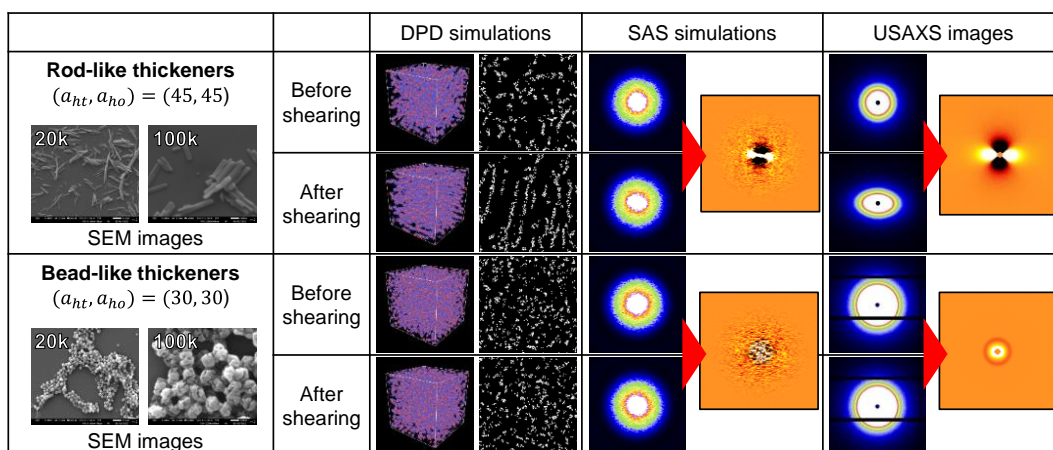


Fig. 4 Results of DPD and comparisons of SAS simulations with experimentally obtained USAXS images

4. まとめ

本研究では, AA-MD と DPD を用いて, グリースのマイクロ構造形成およびせん断挙動を解析した. AA-MD により, 高温下でのミセル形成と冷却によるアルキル鎖の整列を通じた繊維構造の生成過程を再現した. DPD では, パラメータの違いによって繊維形態が変化し, それぞれが異なるせん断応答を示すことが確認された. さらに, SAS シミュレーションにより, 繊維構造の散乱パターンが実験結果と定性的に一致することが示された. これらの成果は, 分子設計に基づく高性能グリース開発に向けた有用な知見を提供することが期待される.

文献

- 1) 野田・高山・桑本・園田・鷺津: 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, トライボロジー会議 2024 秋名護 予稿集 (2024).
- 2) 社団法人日本トライボロジー学会グリース研究会編: 潤滑グリースの基礎と応用 第1版, 養賢堂 (2007) 22.
- 3) P. J. Hoogerbrugge & J. M. V. A. Koelman: Simulating Microscopic Hydrodynamic Phenomena with Dissipative Particle Dynamics, Europhys. Lett., 19, 3 (1992) 155-160.
- 4) R. D. Groot & P. B. Warren: Dissipative particle dynamics: Bridging the gap between atomistic and mesoscopic simulation, J. Chem. Phys., 107, 11 (1997) 4423-4435.
- 5) Piet M. Lugt: Grease Lubrication in Rolling Bearings, John Wiley & Sons, Ltd (2013) 54.