

小角散乱シミュレーションを用いた増ちょう剤繊維のせん断挙動の解明

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）により、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⁾。また、上記結果を増ちょう剤繊維の粗視化モデルを用いた小角散乱シミュレーション（Coarse-Grained Small-Angle Scattering, CG-SAS）により生成した散乱パターン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が可能となった⁵⁾。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困難であることも判明した。そこで今回、散乱パターンの異なる 3 種類のグリースについて実施した CG-SAS により、各々の増ちょう剤繊維のせん断挙動をデジタルの観点から深堀した結果について報告する。

2. 実験手法

散乱体に X 線を照射すると、物質中の電子密度に応じた散乱 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。本研究では、増ちょう剤繊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 12.4keV （波長 0.1nm ）、 $0.3\text{mm} \times 0.2\text{mm}$ 、 16m とし、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 社製レオロジー相関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ながら散乱 X 線の計測が可能である。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 $0, 0.05, 0.1, 0.3, 1, 3, 10, 30, 100, 300\text{s}^{-1}$ の順で段階的に制御した。測定試料には 3 種類のグリース（芳香族ジウレア、脂環式ジウレア、PTFE）を用いた。

3. 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

散乱実験での観測量である散乱 X 線の強度は振幅の 2 乗に比例し、振幅は散乱体の電子密度分布のフーリエ変換として表される⁶⁾。本原理に基づき、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（小角散乱シミュレーション）を実施した。対象とした散乱体は、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（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。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。ダイレクタは基本的にせん断方向であるが、脂環式ジウレアグリースに限り一部せん断と直交する方向に配向要素を与えた。また PTFE グリースは球状の1次粒子が連なった凝集体を成すと仮定し、特定方向にせん断依存の配向性を持たせず（ダイレクタの影響を無視）、せん断凝集のみを考慮して高次凝集体が成長するモデル化を行った。

4. 結果と考察

Figure 1 に実験・計算結果を示す。増ちょう剤構造の変化を分析するため、せん断時（300 s⁻¹）における散乱 X 線の積算値から静置時の散乱パターンを差し引く処理を施した。実測の散乱パターンの特徴はそれぞれ、差分後の強度が水平方向に増加（明領域）、かつ垂直方向に減少（暗領域）したバタフライ型、逆に水平方向に暗、垂直方向に明のひょうたん型、全周にわたり暗のドーナツ型であり、各々の特徴が CG-SAS で再現されていることが見てとれる。これは、CG-SAS に用いた増ちょう剤ダイナミクスの仮定が妥当であったことを裏付けるものであり、各々のグリースは、①芳香族ジウレアはせん断方向に配向、②脂環式ジウレアは破壊を伴いながらせん断方向に配向、かつ一部凝集しながらせん断に垂直方向に配向、③PTFE は凝集して長くなりつつも配向性を示さず分散することが特徴的なせん断挙動であることが明らかとなった。

5. おわりに

散乱パターンの異なる複数の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・鷲津：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) 野田・高山・桑本・園田・鷲津：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）。
- 6) 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.

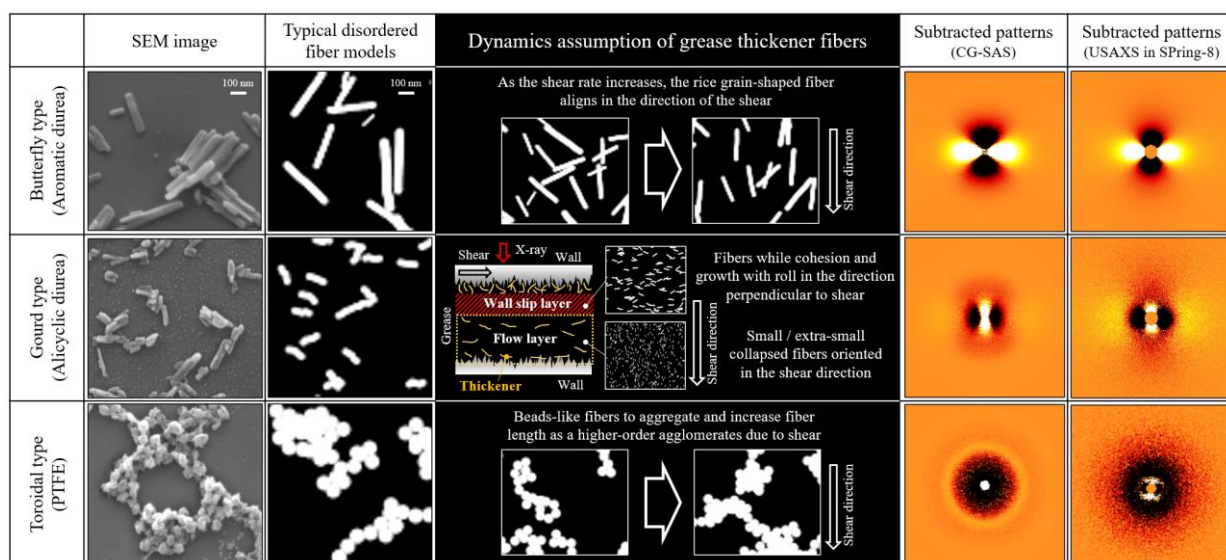


Fig. 1 Thickener fibers shape, dynamics assumption of digital thickener fibers on three types of grease and scattering patterns from CG-SAS and USAXS measured in SPring-8