

ねじり組みひも法による潤滑油およびグリースの 流動性と転移現象に関する研究

笹沼 節夫*¹

Study of Fluidity and Transition Phenomena of Lubricating Oils and Greases by Torsional Braid Analysis

by

Setsuo SASANUMA

(Received on Sept. 28, 2001)

Abstract

In this paper, it has been tried that a torsional braid analysis (TBA) is applied as a testing method for examining the fluidity and transition phenomena of lubricating oils and greases. As a sample, lubricating oils, greases, and some reference samples were employed. Viscoelastic properties of these samples were measured in the wide temperature range. From these results, temperature dependence curves of logarithmic decrements and those of relative rigidities of the samples were obtained and then the fluidity and transition phenomena of samples were examined. It is found that as a result of examining, mineral oil has two transition points, and that the fluidity and transition phenomena of greases are greatly influenced by those of their base oil. All results show that it is clarified that the method of TBA is effective for the examination of Fluidity and transition phenomena of lubricating oils and greases.

Keywords: Fluidity, Transition Phenomena, Viscoelastic property, Lubricating oil, Grease

1. 序論

潤滑油及びグリースの諸性質の中で流動性は、研究面においても、また実際の潤滑管理の面においても重要な性質である。潤滑油は低温または高圧下においては、高粘度となり、さらには粘ちょう化し、ついには固体化したりするのでその流動性が大きく変化する。潤滑油の転移現象については、Winer ら¹⁾によって論じられ、大野ら²⁾が光弾性による手法を用いて観察しているが、これに関する研究は少なく完全に解明されているとは言えない。グリースについては複雑なレオロジー的挙動を示すことが知られており、その使用条件により固相から液相まで変化する。このグリースのレオロジー的挙動としての粘弾性に関しては報告がいくつかあるが³⁾、その相転移等の転移現象については十分に明らかにされているとは言えず、粘弾性から検討されたものはほとんどみあたらない。

このような相転移を含む場合、通常の方法では粘度測定は一般的には不可能であるが、固-液転移の指標として、潤滑油に関しては流動点⁴⁾、グリースに関しては滴点⁵⁾が J I S 規格により定義されている。しかし、これらの試験法はその物理的意義が明白ではない。

本研究は、潤滑油やグリースの流動性や転移現象について粘弾性を考慮して検討するための測定法を検討することを目的としている。この測定法として高分子溶液の特性や硬化過程など

の研究によく使われてきたねじり組みひも法(Torsional Braid Analysis)⁶⁾を適用し、この装置を用いて潤滑油やグリースの粘弾性の温度依存性を測定し、低温における粘弾性挙動や固化等の相変化に伴う転移現象も含めた流動性を検討した。これらの結果について報告する。

2. 実験装置および実験方法

2.1 実験装置

実験装置の概略を Fig.1 に示す。この試験機の原理は、ISO 6721-2 の B 法を採用している。ねじり組みひも法では試験片として、試料を含ませたブレイド(braid)を用いるが、本実験では直径 9 μ m の無アルカリ長繊維ガラスを燃って束にしたものを 8 本用いて組みひもに編んだブレイドを用いた。Fig.2 に直径 2mm のブレイドの概観を示す。右側のブレイドは繊維をほぐした状態にしたものである。ブレイドに使用されているガラス繊維の本数は直径 2mm のブレイドで約 16,000 本、1.5mm のブレイドで約 8,000 本である。このブレイドと図に示した慣性体を細い鋼線(直径 0.4 mm、ねじり定数 $k_0 = 6.47 \times 10^{-3}$ Nm)でつり上げ、カウンタ-ウエイトで張力をかけて振動系を構成している。ブレイドは直径約 2 mm と 1.5mm のものを使用し、慣性体の慣性モーメントの値 (3.84×10^{-4} kgm² と 1.36×10^{-4} kgm²) とともに、測定試料に応じて使い分けた。なお、ブレイドの直径や慣性モーメントの値は違っても得られる実験結果の定性的な傾

* 1 工学部機械工学科助教

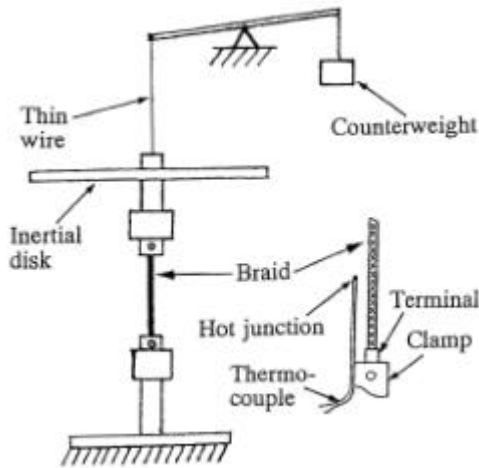


Fig.1 The schematic of experimental apparatus



Fig.2 Glass fiber braid

向はほとんど同じである。

また、測定部は恒温槽に収められており、液体窒素と電気ヒータを用いて試料の温度を変えることができるようになっている。試料温度は c c 熱電対 (素線直径 0.1 mm) の測温接点をブレイドの近くに配置して測定した。また、霜の付着を防ぐために、試験機をガラス製の真空鐘で覆い、真空鐘内を減圧 (約 80 kPa) した。

2.2 実験方法及び試料

実験の手順は次の通りである。まず、最初に試料を -120 まで徐冷し、その温度をしばらく保った。その後、昇温速度 0.5 /min 以下で +100 まで昇温させ、その間 1 間隔で測定した。なお、常温で固体の試料については +20 ~ +100 の温度範囲で実験を行った。測定は振動系を構成している慣性体とねじり、次にこれを解放することにより振動系に自由減衰振動を生じさせて行った。この振動曲線の周期や対数減衰率を測定し、試料の粘弾性を計算した。なお、初期ねじり角の値は約 7.0×10^{-3} rad であった。

ねじり振子を用いた粘弾性試験法において、固体試料を用いた場合の動的剛性率 (ISO 6721-2 においては貯蔵弾性率) は次

式によって与えられる⁷⁾。

$$G = I(4p^2 \pm \Lambda^2) / KP^2 \quad (1)$$

ここで、I は振子の慣性能率、P は周期、K は試験片の形状に依存する定数、 Λ は対数減衰率である。式 (1) の Λ の符号は式の導入の際、複素弾性率を用いるか、Voigt モデルを用いるかによって異なる。

式 (1) において $\Lambda = 0$ ならば、 $\pm \Lambda^2$ の項は省略できる。さらに、慣性体をつるしている鋼線のねじり定数 k_0 の影響を考慮すれば、式 (1) は次のようになる。

$$G = \frac{1}{K} \left(\frac{4p^2 I}{P^2} - k_0 \right) \quad (2)$$

試料を取り付けないで慣性体とそれをつるしている鋼線だけで振らせた場合の周期を P_s とすれば、 k_0 は $4^{-2} I / P_s^2$ で表されるので式 (2) に代入すると

$$G = \frac{4p^2 I}{K} \left(\frac{1}{P^2} - \frac{1}{P_s^2} \right) \quad (3)$$

T B A の場合、ブレイドの断面は複雑であり K の値を計算することはできない。したがって絶対値として動的剛性率を求めることはできないが、次式のようにしてある温度における値との比をとれば、K が相殺されて相対剛性率 G_t / G_0 を計算することができる。

$$\frac{G_t}{G_0} = \frac{P_0^2 (P_s^2 - P_t^2)}{P_t^2 (P_s^2 - P_0^2)} \quad (4)$$

ここで動的剛性率 G および周期 P における添え字 t および 0 は、それぞれ任意の温度および 20 における値であることを表している。

参考試料として、融点の異なる 3 種類のパラフィン (A, B および C) と流動パラフィン、潤滑油としては鉱油 (150 ニュートラル, 三菱石油 K.K.), シリコン油 G (KF50-100CS, 信越化学工業 K.K) およびシリコン油 H (KF54, 信越化学工業 K.K) を使用した。鉱油はパラフィン系で添加剤無添加の基油である。

Table 1 Properties of reference samples

Properties	Samples	Paraffin A	Paraffin B	Paraffin C	Liquid paraffin
Melting point	°C	68~70	56~58	42~44	-23
Pour-point	°C				

Table 2 Properties of mineral oil

Properties	Oil	Mineral oil
Density (15/4°C)		0.8647
Color (uion)		1(-)
Viscosity, 40 °C		27.15
×10 ⁻⁶ m ² /s 100 °C		4.893
Viscosity index		102
Flash point °C		224
Pour-point °C		-17.5

Table 3 Properties of silicone oils

Properties	Oils	Silicone oil G	Silicone oil H
Density (25 °C)		0.995	1.070
Viscosity × 10 ⁴ m ² /s (25 °C)		100	400
Pour-point °C		≧ -65	≧ -30

Table 4 Properties of grease samples

Properties	Sample A	Sample B	Sample C
Specific gravity	—	—	—
Forked penetration	270	280 ~ 320	280 ~ 320
Dropping Point °C	191	> 200	> 200
Base oil			
Kinematic viscosity			
25 °C, mm ² /s		100	400
40 °C, mm ² /s	202		
100 °C, mm ² /s	14.8		
V.T.C. %		0.66	0.82
Pour Point °C		< -65	< -30

*1. Viscosity Temperature Coefficient

シリコン油 G, H はともにメチルフェニルシリコン油であり, G は低温特性に優れており, H は耐熱性に優れている. 参考試料と潤滑油の性状(カタログデータ)をそれぞれ Table 1 ~ 3 に示す. また, グリースとその基油のカタログ仕様を Table 4 に示す. 試料 A は鉱油を基油としたリチウムせっけんグリース(自動車用汎用グリース, RETINAX A, 昭和シエル石油 K.K. 製)であり, 試料 B (低温潤滑用, G30L, 信越化学工業 K.K. 製)と試料 C (高温潤滑用, G40L, 信越化学工業 K.K. 製)は, それぞれシリコン油 G および H を基油としたリチウムせっけんグリースである. これらはいずれも市販のグリースである. ただし, 鉱油はグリース A の基油ではない.

3. 実験結果

3.1 ブレイドの特性

Fig.3 および Fig.4 に直径 2 mm のガラス繊維ブレイドの対数減衰率と相対剛性率の温度依存性を示す. T B A では固体試験片の代りに, 試料を含ませたブレイドを用いるため, ブレイド自身の対数減衰率や相対剛性率に温度依存性がないことが望ましい. しかし, ガラス繊維のブレイドは, 低温においてはこれらの値が若干変化するが, 試料を含ませたときの変化のほうははるかに大きいので, これを用いた.

3.2 参考試料

参考試料として融点の異なる固形パラフィン, 流動パラフィンを測定したが, これは固体から液体への相転移が実験結果にどのように現れるかを検討するために行ったものである.

通常, 高分子材料の融点やガラス転移点などの相転移に類したものは自由減衰振動においては, 力学的損失すなわち対数減衰率の温度曲線におけるピークとして現れてくる. また, 樹脂の硬化などの化学変化は相対剛性率の増大となって現れる. 本実験の変化の場合, 化学変化によるものは入っていないので相転移などの物理変化だけを考えればよい.

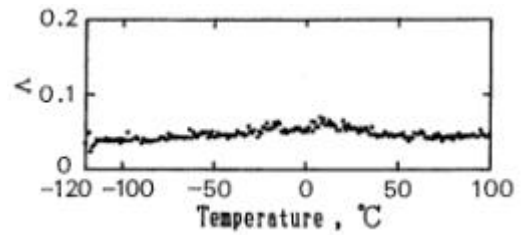


Fig.3 Temperature dependence of logarithmic decrement of braid

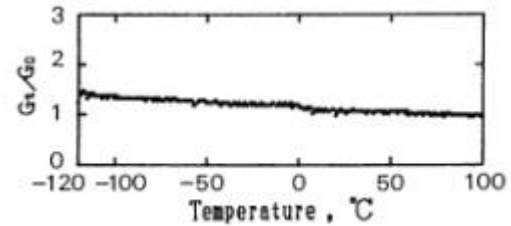


Fig.4 Temperature dependence of relative rigidity G_t / G_0 of braid

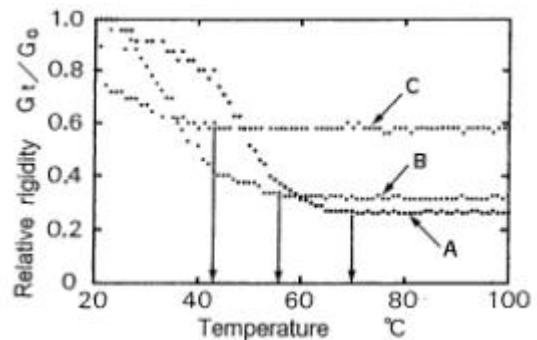


Fig.5 Temperature dependence of relative rigidity of solid paraffin

測定したパラフィン (A, B および C) の対数減衰率の温度変化曲線にはそれぞれピークが見られたが, それらのピーク温度はそれぞれの試料の融点とは異なっていた. これは高分子材料とは違い, パラフィンが炭化水素の混合物であるためであると考えられる. Fig. 5 はパラフィンの相対剛性率の温度変化曲線を示したものである. 図においてそれぞれの試料の相対剛性率の温度変化曲線を見てみると, 相対剛性率 G_t / G_0 の温度変化において, 相対剛性率の値は温度が上昇すると低下していくが, ある温度で低下が止まりほぼ一定になる温度(図中に矢印で示す)があることが分かる. この温度はパラフィン A が 70 °C, B が 56 °C, C が 43 °C であり, それぞれの試料の融点 (Table 1 参照) とほぼ一致する. これより固-液転移の相変化を表す転移現象は相対剛性率の温度依存曲線により示されることが分かる. また, このような方法で求められた転移温度は潤滑油の場合, J I S 基づいて測定された流動点とよく合うことが確認されており⁸⁾, その温度を便宜的に流動点相当点としている.

Fig.6 は流動パラフィンの相対剛性率と対数減衰率の温度依存曲線を示したものである. 図には左側に相対剛性率の軸を, 右側に対数減衰率の軸をとっており, 図中の曲線はどちらの軸に対応するかを矢印で示した. 相対剛性率の値は試料温度の上

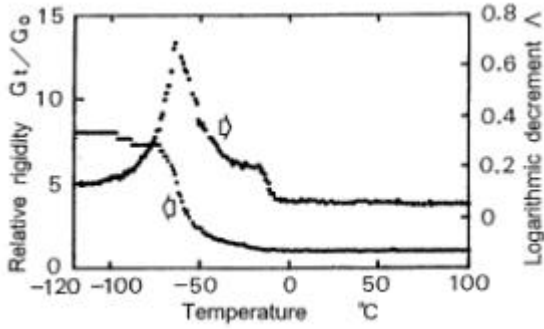


Fig.6 Temperature dependence of relative rigidity and logarithmic decrement of liquid paraffin

昇とともに減少していき、 -18 でほぼ一定の値となった。この温度が流動点相当点であるが、この試料の公称値は 23 であり多少のずれがある。しかし、物性値は製品のロットによっても多少の違いがあり、また、流動点試験の再現精度は 5 であるので、この差は許容範囲内であるといえる。また、対数減衰率の温度依存曲線には大きなピクがみられ、そのピク温度は約 -67 であった。

3.3 潤滑油及びグリース

3.3.1 鉱油

潤滑油は基油に添加剤を配合して作られるが、試料として用いた石油系潤滑油である鉱油は添加剤を配合していない基油である。また、この鉱油は溶剤精製および水素化分解法により精製されたものであり、種々の炭化水素やろう分を含んでいる。

Fig.7 は鉱油の対数減衰率と温度の関係を示したものである。この対数減衰率の温度依存曲線には明確なピクが現れている。ピク温度は -78 であるが鉱油の流動点の公称値 (Table 2 参照) とは一致しない。これは鉱油が混合物であり複雑な組成を持っているためであると思われる。この温度より試料温度が高い領域では、対数減衰率は一様に減少しているわけではなく、複雑な挙動を示している。Fig.8 に鉱油の相対剛性率の温度依存曲線を示す。相対剛性率の値は試料温度の上昇とともに減少していき、ある温度でほぼ一定の値となっている。この温度を参考試料の場合と同じく流動点相当点として求めると、 -18 であった。この値は流動点の公称値とほぼ一致する。

これらの実験結果より鉱油の固-液転移の相変化における粘弾性挙動が把握できる。このような低温下における鉱油の固化現象に関して、大野⁹⁾は固化現象には粘弾性固体へと弾塑性固体へと2段階の転移があるとし、固-液転移の状態を粘性液体、粘弾性固体、弾塑性固体の三つに分けている。この報告を参考にして、本実験においてねじり組みひも法を用いて測定した鉱油の固化過程の段階を、その粘弾性挙動から区別することを試みた。区別した段階を領域Ⅰ、Ⅱ、Ⅲとし Fig.6 に示した。Ⅲの領域は液体の状態粘性が主体で弾性はほとんど現れないので粘性液体の領域と言える。また領域Ⅱは固体の領域であり、領域ⅢからⅡへ移ることは液体から固体へ相変化することになる。この転移は鉱油に含まれるワックス分の析出や粘度の極端な増大により流動性が損なわれるために生じる。このときの転移点温度は先に述べた流動点相当点で示される。また、領域Ⅰにおいては相対剛性率が温度低下とともに増大して

おり、領域Ⅰの状態は温度低下とともに粘弾性的性質が顕著になる粘弾性固体であると言える。さらに、領域Ⅱにおいては、弾性は多少大きくなるが増加が止まりほぼ一定の値になり、粘性は急に低下していき領域Ⅲの値より小さくなる。よってこの領域においては温度の低下とともに弾性が主体の固体になっていくものと思われる。しかし直接的な証明はできないが、この状態の固体に外力を加えてみると比較的容易に変形するので、塑性を考慮してこの領域の固体は弾塑性固体であると思われる。領域ⅡとⅢの境界の転移温度は対数減衰率のピク温度で示される。

また、鉱油の実験結果である Fig.7 と流動パラフィンの実験結果である Fig.6 を比較すると、対数減衰率の温度依存曲線の傾向がよく似ていることが明らかである。このことより鉱油の低温下における固化現象には鉱油に含まれているパラフィンが密接に関係していることが容易に推測される。鉱油には流動点を下げる目的で析出したワックスの結晶に作用する添加剤が添加されるが、ねじり組みひも法でこの添加剤の効果を検討することもできる⁸⁾。

このように鉱油の固化現象をその粘弾性挙動から検討した結果、Fig.7 に示したように固化過程は領域Ⅲ (粘性液体)、領域Ⅱ (粘弾性固体)、領域Ⅰ (弾塑性固体) に区別できた。固-液転移の転移点は -18 、粘弾性固体から弾塑性固体への転移点は -78 であった。

また、実際の潤滑においては高圧下で作動する機械要素などの潤滑膜の固化や固体的挙動などが問題となるが、低温下にお

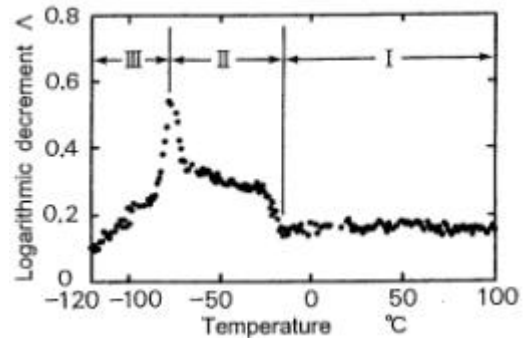


Fig.7 Temperature dependence of logarithmic decrement of mineral oil

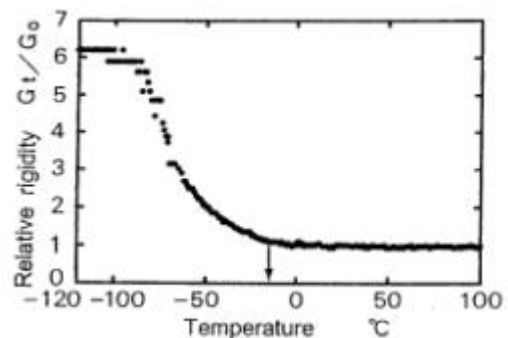


Fig.8 Temperature dependence of relative rigidity of mineral oil

ける潤滑油の固化と高圧下における固化の形態は同一であることが報告⁹⁾されており、低温下における挙動を検討すれば、高圧下の挙動の推測も可能である。さらに本研究で採用したTBAの装置はその測定部を高圧容器に格納することも可能であり、このような改造を行えば潤滑油の高圧下の挙動も直接検討できる可能性がある。

3.3.2 グリースとその基油

Fig.9 は鉱油基油のリチウムせっけんグリース A の対数減衰率の温度依存曲線である。対数減衰率の温度依存曲線のピークは-50 に現れている。Fig.10 は試料Aの相対剛性率の温度依存曲線であるが、Fig.9 と比較してみると、相対剛性率は対数減衰率の -50 のピーク付近で急激に変化していることが分かる、グリースは複雑な組成の物質であり、明確な融解点というものは存在しないが、このピークの前後で物理的性質が大きく変化していることは明らかであり、このピークの温度を転移点とみなせる。なお、Fig.7 の鉱油は鉱油基油のグリース A の基油ではないが、その実験結果はグリース A の結果とよく似た傾向を示している。

シリコン油基油のグリースの実験結果として、Fig.11 にグリース B の対数減衰率、Fig.12 にその相対剛性率のそれぞれの温度依存曲線を示す。また同様に、Fig.13 にグリース C の対数減衰率、Fig.14 にその相対剛性率のそれぞれの温度依存曲線を示す。グリース B は低温潤滑用、C は高温潤滑用として使用されるグリースであり、Table 4 に示したように基油のシリコン油の動粘度や流動点に大きな違いがみられる。

グリース B および C について、対数減衰率の温度依存曲線のピークより転移点を求めると、B は -110、C は -63 であり、グリース B の転移点の方が低く測定された。グリース B のピークについては、測定温度範囲の低温限界に近かったため、試料温度を-140 まで下げた実験を行って再度ピークの位置を確認している。また、相対剛性率についてはそれぞれの試料の転移点付近で大きく変化している。

Table 4 に示されたグリース B と C のちょう度や滴点のデータにはあまり差がないが、この様に特に低温において、それぞれの試料の粘弾性の変化に大きな違いがあることは明白である。実験試料として、流動性が異なると思われる 2 種類のシリコングリースを測定したが、実験結果にはこれらのグリースの粘弾性的挙動や転移現象の違いが明らかに示された。

Fig.15 はグリース B の基油であるシリコン油 G とグリース C の基油であるシリコン油 H のそれぞれの対数減衰率と温度の関係を示したものである。なお、これらの結果を同じ図にプロットするために縦軸は左右にそれぞれ専用の尺度の軸をとった。図の左側の縦軸がシリコン油 G の軸であり、右側がシリコン油 H の軸である。図中の曲線には左右どちらの軸を使用するかを矢印で示した。測定したそれぞれの試料の対数減衰率の温度依存曲線にはピークが見られ、その温度は、シリコン油 G が -111、シリコン油 H が -68 であった。また、ピークにおける対数減衰率の値はシリコン油 G の方が、シリコン油 H の値より小さいことが分かる。このことはシリコン油 G の方がシリコン油 H と比較してより低温まで粘弾性の変化が小さい、すなわち低温流動性が優れていることを示している。

Fig.16 はシリコン油 H の相対剛性率の温度依存曲線を示したものである。シリコン油の固化は鉱油と違ってパラフィンの析

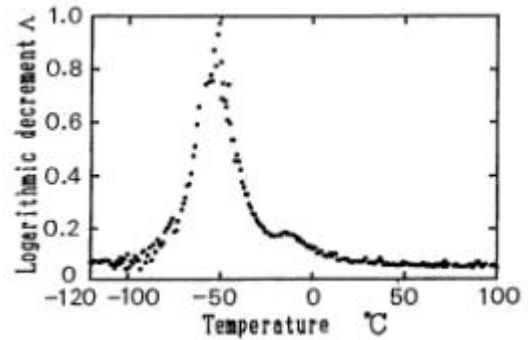


Fig.9 Temperature dependence of logarithmic decrement of grease A

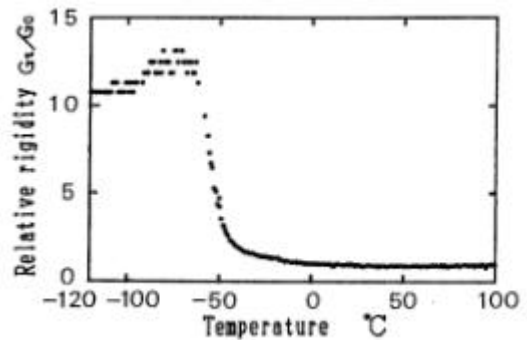


Fig.10 Temperature dependence of relative rigidity of grease A

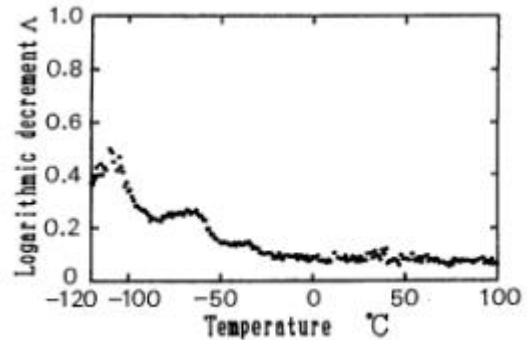


Fig.11 Temperature dependence of logarithmic decrement of grease B

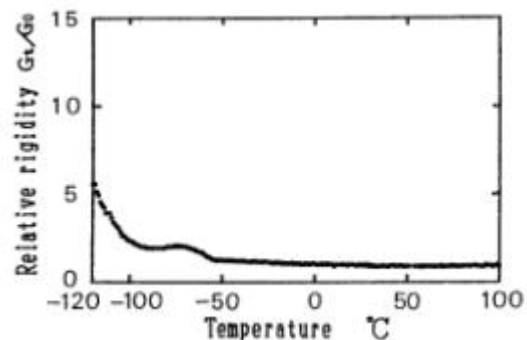


Fig.12 Temperature dependence of relative rigidity of grease B

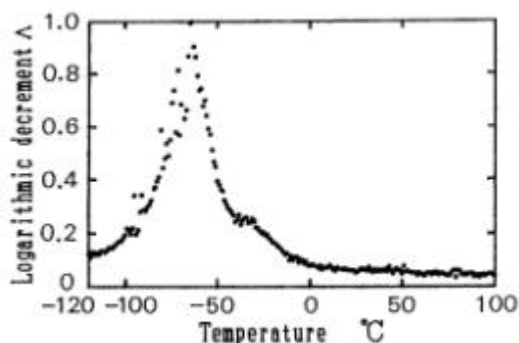


Fig.13 Temperature dependence of logarithmic decrement of grease C

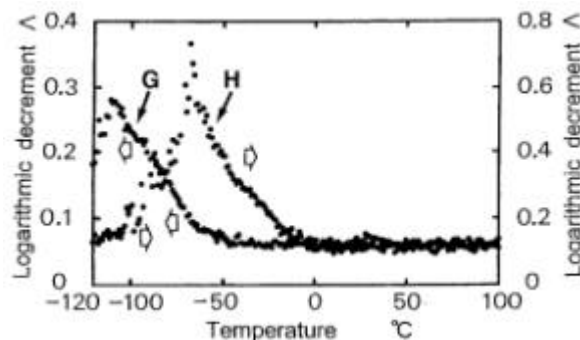


Fig.15 Temperature dependence of logarithmic decrement of silicone oils G and H

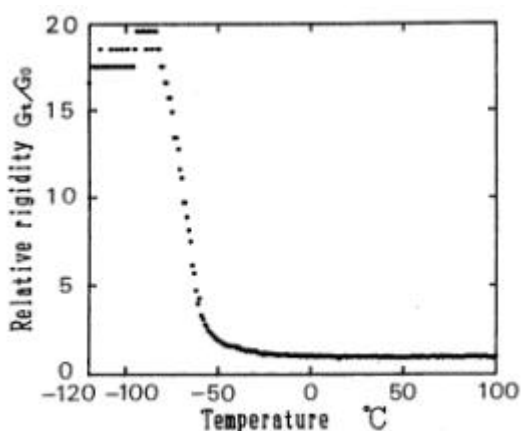


Fig.14 Temperature dependence of relative rigidity of grease C

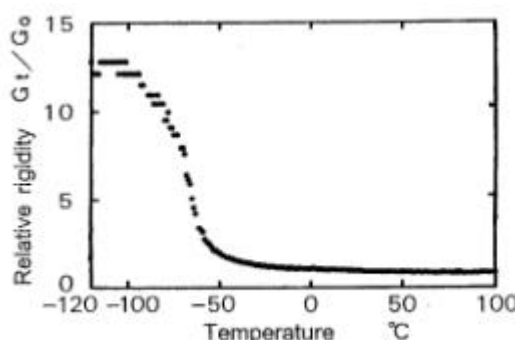


Fig.16 Temperature dependence of relative rigidity of silicone oil H

出によるものではなくバルクの粘度の増大によるものであると言われている。

なお、シリコン油GおよびHの実験結果は、シリコングリースBおよびCの実験結果とそれぞれ同じ傾向を示した。これはグリースの転移現象や流動性に対して、その基油の影響が大きいことを示している。

4. 結論

(1) 参考試料を測定した結果、その融点などの固-液転移点は相対剛性率の温度依存曲線より得られ、測定した粘弾性の变化より転移現象を把握できることが分かった。

(2) 実験結果より鉱油の低温下における固化過程を区別し、その流動性と転移現象を把握した。転移には液体から固体への相転移だけでなく、さらに低温において粘弾性固体から弾塑性固体への転移が存在することを粘弾性の挙動より明らかにした。

(3) シリコン油に関してもその転移現象を把握し、性能の異なるシリコン油の流動性の違いを測定することができた。

(4) グリースとその基油の実験結果は、グリースの転移現象や流動性に対して、その基油の影響が大きいことを示している。

(5) ねじり組みひも法は潤滑油やグリースの転移現象をその流動性ととも、粘弾性を考慮して検討するのに有効な測定法である。

参考文献

- 1) S. Bair and W. O. Winer: Some Observations on the Relationship between Lubricant Mechanical and Dielectric Transition under Pressure, Trans. ASME JOLT 102 (1980) 229.
- 2) 大野信義, 桑野則行, 平野富士夫: 光弾性による固化油の力学的挙動の観察, 潤滑 Vol. 33 (1988), No 9, 693.
- 3) 例えば, E.O.Forster and J. J. Kolfenbach: Viscoelastic Behavior of Greases, ASLE Trans. 2 (1959) 13.
- 4) JIS K 2269-1987, 原油及び石油製品の流動点並びに石油製品曇り点試験方法.
- 5) JIS K 2220-1993, グリース.
- 6) J. K. Gillham: The Torsional Pendulum TBA Approach to Polymer Characterization, Coatings and Plastics Preprints 35 (1975) 382.
- 7) L. E. Nielsen 「Mechanical Properties of Polymers」化学同人(昭和44年)186.
- 8) 笹沼節夫, 松原 清: 潤滑油の流動性に関する実験的研究, 日本機械学会論文集C編 Vol. 59 (1993), No. 568, 3922.
- 9) 大野信義: 潤滑油のレオロジーに関する測定技術, トライ