論

文

Rheological Behavior of Lubricating Greases at High Temperatures

by

Shigeki KOMATSUZAKI

(Hitachi Research Laboratory, Hitachi Ltd., 4026 Kojimachi, Hitachi, Ibaraki-ken 319-12)

The rheological behavior of lubricating greases was studied in the temperature range from room temperature to about 250°C by using a concentric cylinder-type viscometer, which is more convenient for measurements at high temperatures than the widely used ASTM viscometer of capillary type.

The following results were obtained:

- (1) Lubricating greases exhibited the Ostwald flow; that is, the viscosity was independent of the rate of shear in both regions of extremely low shear rates and extremely high shear rates.
- (2) The rate dependence of viscosity was observed within a rather narrow shear rate range at high temperatures.
- (3) The relative viscosity of each soap-thickened grease started to decrease as the temperature was increased beyond a certain value. This behavior was attributable mainly to the rupture of structural linkage of thickener micells or to the rupture of micells themselves, judging from the observation of electron micrographs.

高温における潤滑グリースのレオロジー

小松崎 茂樹*

(原稿受理：1977年7月21日)

1. 緒 言

潤滑グリース(以下グリースと略す)は、増ちょう剤(thickener)と基油(base oil)からなる。潤滑の主役は約80~90%を占める基油で、増ちょう剤は油中で網目構造を形成し外部に余分の油が流失するのを防止する役割を果たす。グリースが軸受中で使用されるとき、必ず流動を伴い、流動時のグリースの性質は静的状態と著しく異なることが多く、これまでもレオロジー的性質に関する多くの報告がある。

最近、電気絶縁材料の進歩に伴い電動機が小型化し、軸受部の温度が上昇するなど、高温でグリースが使用される頻度も多くなりつつある。しかし、高温でのレオロジー的性質に関する研究は比較的少なく、多くの未知の部分を残している。よって本報では、高温におけるグリースのレオロジー的性質を検討することを目的とし、二重円筒式回転粘度計を用い、高温におけるグリースの流動挙動について考察した結果について述べる。

2. 供 試 試 料

本報でとり挙げたグリースを Table 1 に示した。Na 1~6 は金属せっけんを増ちょう剤としているが、Na 7 は非せっけんを増ちょう剤としている。Na 1~3 のリチウムせっけん増ちょう剤において、Na 1 はステアリン酸リチウム、Na 2~3 は 12-ヒドロキシステアリン酸リチウムを用いている。後の考察に必要な基油動粘度 ν_0 (cSt) の温度特性および動粘度 ν_0 (cSt) から粘度 η_0 (poise) への変換のための密度(比容積)-温度特性を Fig. 1~2 に示した。

3. 実 験

3・1 測定装置

測定には、Fig. 3 に示した外筒回転型の二重円筒式の回転粘度計を用いた。グリースは不均質な物質であるため、外筒回転時に内筒が中心よりずれ、測定が困難になることが多い。そこで本報では、Fig. 3 に示したように外筒の底面のくぼみに、内筒の先端をはめこんで中心の位置を保つように工夫した装置を用いた。

測定する際には、外筒(22φ)と内筒(20φ×70)の間に、試料を

* (株)日立製作所日立研究所 茨城県日立市久慈町4026

Table 1. Grease Samples

Grease No.	Thickener		Type	Base oil	
	Type	Content (wt%)		Kinematic viscosity (cSt)	
				37.8°C	98.8°C
1	Lithium soap ^a	14.5	Mineral oil	106.9	10.9
2	Lithium soap ^b	9.6		136.0	10.2
3	Lithium soap ^b + polyethylene	12.0		360.8	18.8
4	Sodium soap ^c	12.2		79.8	10.6
5	Aluminium soap ^d	8.3		158.0	10.5
6	Calcium soap ^e	10.3		12.4	2.7
7	Sodium tere- phthalamate ^f	13.2		118.8	12.0

^a Lithium stearate^b Lithium 12-hydroxy stearate^c Sodium stearate^d Aluminium stearate^e Calcium stearate^f N-octadecyl sodium terephthalamate

Fig. 1. Temperature dependence of the kinematic viscosity of base oils.

Fig. 2. Temperature dependence of the specific volume of base oils.

約 12ml 充てんし外筒を回転させる。内筒に伝えられるトルクは、トーションワイヤーのねじれと釣り合う。トーションワイヤーのねじれ角は、差動トランス二次コイルの出力電圧に変換され、これが記録計でペン書きされる。トーションワイヤーのねじれ角とねじれ定数から、粘性抵抗によるトルクが求まる。

Fig. 3. Concentric cylinder-type viscometer.

3・2 測定法

グリースはチクソトロピックな性質を有し、測定前の履歴によって流動挙動が違って来る。しかし、測定を始める前にあらかじめ高せん断速度で十分回転させることによって再現性が得られるようになる。

Fig. 4. Time dependence of torque.

グリースの粘度抵抗は、Fig. 4 に示したようにせん断時間とともに減少し、約30~40分経過後一定の値に落ちつく。ここでは、600rpmの回転数（見掛けのせん断速度：724sec⁻¹）でせん断を与え、トルクが一定になったのを確かめた後、漸次 500, 400, 300 rpm と回転を下げながら、それぞれの回転数におけるトルクを測定した。なお、600rpm でせん断を与えた後、回転数を低い方から漸次上げながら同様の測定を行っても、同一のトルクが得られることを別途確認している。

4. 結 果

せん断速度 10⁻²~10² sec⁻¹、温度 30~250°C の範囲で求めた見

Fig. 5. Apparent viscosity versus shear rate curves for Grease No. 1.

Fig. 6. Apparent viscosity versus shear rate curves for Grease No. 2.

Fig. 7. Apparent viscosity versus shear rate curves for Grease No. 3.

掛け粘度は Fig. 5~11 に示した。各グリースの特徴を挙げると、次のようである。

Fig. 5~7 のグリースは、いずれもリチウムせっけんを増ちょう剤あるいは増ちょう剤の成分としている。これらのグリースは、30~120°C までは温度の上昇とともに見掛け粘度が徐々に低下するが、150°C 以上になると低下の仕方が大きくなっていることから、この温度以上になるとリチウムせっけんの網目構造が熱的に破壊されることが推察される。

Fig. 8 のナトリウムせっけんグリースは120°C になると、見掛け粘度が著しく低下することから、この温度付近でナトリウムせっけんの網目構造が熱的破壊を受けることが推定される。しかし、70°C における見掛け粘度が50°C における値より高いという特異な挙動も現れている。

Fig. 9 のアルミニウムせっけんグリースの挙動は極めて特異である。200~250°C 付近ではほぼニュートン流動に近いが、100~

Fig. 8. Apparent viscosity versus shear rate curves for Grease No. 4.

Fig. 9. Apparent viscosity versus shear rate curves for Grease No. 5.

180°C 付近では低いせん断速度領域でニュートン流動を示す。また、高いせん断速度領域で比較すると、30~200°C での見掛け粘度に大きな差が見られない。

Fig. 10 のカルシウムせっけんグリースは、70°C を超えると温度の上昇とともに見掛け粘度が著しく低下し、140°C になるとほぼニュートン流動を示すようになる。140°C になるとカルシウムせっけんの網目構造が完全に熱的破壊をうけていると予想される。

Fig. 11 のナトリウムテレフタレートグリースは、高温になっても見掛け粘度が急激に低下することなく、高温でも網目構造が安定していることが推定される。

Fig. 10. Apparent viscosity versus shear rate curves for Grease No. 6.

Fig. 11. Apparent viscosity versus shear rate curves for Grease No. 7.

5. 考 察

5・1 セン断速度と見掛け粘度の関係

グリースは、増ちょう剤のつくる三次元の網目構造の間隙に油

がしみ込んだ構造をとっている。せん断をうけると増ちょう剤の網目構造がせん断速度に応じて破壊されるので、せん断速度の上昇とともに見掛け粘度が低下する。

Goodeve¹⁾, Cross²⁾, Williamson³⁾, Thomas⁴⁾らは、非ニュートン流動を示す分散系についてせん断応力による内部構造の破壊と、分子熱運動による回復を考慮して見掛け粘度とせん断速度の関係式を導いている。同様な仮定のもとにグリースの流動挙動を考察してみる。

分散体の場合、分散粒子のつくる凝集体の結合点は、せん断下において時間的に消滅するほか、外部から加えられる剪断応力によっても変化する。そこで分散体の粘度 η は溶媒の粘度 η_s と、単位体積当たりの凝集体の結合点の数 N に比例する項の和で与えられると仮定すると、

$$\eta = \eta_s + \alpha N \quad (1)$$

ここで α は定数である。更に、せん断応力によって結合点の切れる速度 dN_-/dt は、せん断速度 $\dot{\gamma}$ の n 乗に比例すると仮定すると、

$$\frac{dN_-}{dt} = k_1 N \dot{\gamma}^n \quad (2)$$

ここで、 k_1 は定数である。また、結合点が再びできる速度 dN_+/dt は、せん断応力によって切れた結合点の数 $(N_0 - N)$ に比例すると仮定すると、再結合速度は式(3)になる。

$$\frac{dN_+}{dt} = k_2 (N_0 - N) \quad (3)$$

ここで k_2 は定数、 N_0 は熱平衡のときの結合点の数である。式(2)、(3)より結合点の数の変化速度は式(4)になる。

$$\frac{dN}{dt} = \frac{dN_+}{dt} - \frac{dN_-}{dt} = k_2 (N_0 - N) - k_1 N \dot{\gamma}^n \quad (4)$$

式(4)より N を求め、式(1)に代入すると、

$$\eta = \eta_s + \frac{\alpha N_0}{1 + (k_1/k_2) \dot{\gamma}^n} + \alpha N_0 \left(1 - \frac{1}{1 + k_1/k_2} \right) e^{-(k_2 + k_1 \dot{\gamma}^n)t} \quad (5)$$

ここで、定常流のときは $t \rightarrow \infty$ に相当し、式(5)の右辺第二項は無視でき、式(6)になる。

$$\eta = \eta_s + \frac{K_1}{K_2 + \dot{\gamma}^n} \quad (6)$$

なお、式(6)において $K_1 = \alpha N_0 k_1/k_2$ 、 $K_2 = k_2/k_1$ である。グリース中には約10wt %の増ちょう剤が存在するため、せん断速度が極めて大きいとき、粘度は η_∞ (Residual viscosity) になることが実際に確かめられているから⁵⁾、グリースの見掛け粘度 η_a は式(7)になる。

$$\eta_a = \eta_\infty + \frac{K_1}{K_2 + \dot{\gamma}^n} \quad (7)$$

$\dot{\gamma}$ が高く、 $K_2 \ll \dot{\gamma}^n$ のとき、式(7)は式(8)となる。

$$\eta_a = \eta_\infty + K_1 \dot{\gamma}^{-n} \quad (8)$$

式(8)はグリースの見掛け粘度に関するSiskoの式として広く知られている。また、 $\dot{\gamma}$ が低くなり $K_2 \ll \dot{\gamma}^n$ のとき、式(7)は $\eta_a \approx \eta_\infty + K_1/K_2$ となる。

以上の結果を模式的に示すと、Fig. 12 になる。すなわち、Aの領域で第一ニュートン流動、Cで第二ニュートン流動が現れるオストワルド流動になる。Fig. 12の流動パターンを念頭に各グリースの流動挙動を考察すると次のようである。グリースの流動は第一、第二ニュートン流動を有するオストワルド流動曲線になることが推定される。室温付近の測定温度ではかなり広いせん断

Fig. 12. General form of flow curve of a grease.

速度範囲で測定しないと Fig. 12 の A, C 領域まで網羅する曲線は得られない。しかし、測定温度が高くなると狭いせん断速度範囲が現れることが明らかになった。

5・2 温度と見掛け粘度

高温でのグリース構造の熱安定性を評価するのに、滴点 (Dropping point, JIS K 2561) が測定されている。グリースはある温度以上になるとグリースの構造がこわれ、全体が流動的になるか、あるいは基油と増ちょう剤が分離する。滴点はこの転移点に相当し、規定のオリフィスからグリースの最初の 1 滴が落下するときの温度とされている。この方法では、滴下したものが基油であるか増ちょう剤であるか区別し難く、また静的状態で測定されるため、実際の使用条件に合わないなどの欠点がある。このため、最近では Brookfield Viscometer による高温での見掛け粘度の測定が ASTM でも検討され始めている⁶⁾。

増ちょう剤の網目構造が熱的に破壊されると、見掛け粘度の低下の度合が激しくなるので、グリースの耐熱性を見掛け粘度の測定から比較できる。Fig. 13 には、Fig. 5~11 の各グリースについてせん断速度 100 sec^{-1} における見掛け粘度と温度の関係を示した。リチウムせっけん、カルシウムせっけんグリースは温度の上昇とともに見掛け粘度が低下し、特に前者は 150°C 、後者は 100°C 以上になると著しく低下するように思われる。また、温度が上

Fig. 13. Apparent viscosity-temperature profiles of various grease samples.

昇するに従い、一般に見掛け粘度が低下するがナトリウムせっけん、アルミニウムせっけんグリースはある温度で極大値が現れることから、見掛け粘度の増加が始まる温度付近で網目構造に異常な現象が起こることが推定される。一方、非せっけんであるナトリウムテレフタレートグリースの見掛け粘度は、高温になっても急激に低下することではなく、金属せっけんグリースに比較して網目構造が安定であると言える。

5・3 温度と相対粘度

見掛け粘度の温度変化から、グリース構造の熱安定性がほぼ判定できる。しかし、グリースの見掛け粘度の温度変化の中には、グリース中に $80\sim 90\%$ を占める基油の粘度変化も含まれている。この基油の粘度変化により、網目構造の変化が見掛け粘度に明瞭に反映されないことも予想される。そこで基油の粘度変化の影響を除くため、本報では見掛け粘度 η_a と基油粘度 η_0 の比、すなわち相対粘度を求め、Fig. 14 に示した。

Fig. 14. Relative viscosity-temperature profiles of various grease samples.

見掛け粘度に大きな変化が見られなかったナトリウムテレフタレートグリース (No. 7)、あるいは見掛け粘度に極大値が現れたナトリウムせっけん (No. 4)、アルミニウムせっけんグリース (No. 5) に対しては、相対粘度まで求めても特別な情報は得られなかった。しかし、リチウムせっけん、カルシウムせっけんグリースは、相対粘度を求めると見掛け粘度には見られなかった極大値が現れた。

温度の上昇とともに相対粘度が上昇するのは、温度の上昇とともに増ちょう剤繊維間の結果がゆるみ、より多くの油を繊維間隙に含むようになる、すなわち、不動化 (immobilize) される油分が多くなるためであると考えられる。更に、温度が上がると不動化される油も限界に達し、相対粘度は下がり始める。増ちょう剤の役目は余分の油を外部に流失するのを防ぐことにある。相対粘度が下がり始めると増ちょう剤の油保持能力は低下し、また基油の粘度もこのような温度では相当低くなっているため流失しやすくなる。したがって、リチウムせっけん、カルシウムせっけんグ

リースにおいては、それぞれ極大値を示す温度 120°C 、 70°C 付近が使用限界温度と考えられる。

以上のことから、最近、グリースの構造の熱安定性の評価に見掛け粘度がとり上げられる傾向にあるが、場合によっては相対粘度も求める必要があることがわかる。

5・4 電子顕微鏡による観察

5・2～5・3節で考察したように、金属せっけんグリースは温度が高くなると、増ちょう剤の網目構造がさまざまに変化することが推察された。さらに本報では、種々の温度で600rpmの回転（見掛けのせん断速度、 724 sec^{-1} ）を与えた後、増ちょう剤の網目構造を電子顕微鏡で観察した。高温でせん断をうけているときの状態と、せん断を停止し室温に戻したときの状態では、増ちょう剤の網目構造は必ずしも同一でない。しかし、後者における増ちょう剤の網目構造の観察から、前者の状態において推定される挙動を一部裏付ける結果が得られた。

各グリースの種々の温度でせん断後の網目構造を Fig. 15～18 に示した。Fig. 15 には、ステリアリン酸リチウムグリース（No. 1）の観察結果を示した。熱履歴を与えない場合は、良好な網目構造が形成されている。高温でせん断を与えると網目構造が破壊される傾向があり、 180°C では繊維同士が接合してしまい、網目構造が消滅している。このグリースの相対粘度が約 120°C 以上になると低下するようになるのは、この温度付近で繊維の絡み合いがゆるみ網目構造の破壊が始まるためであると考えられる。また 180°C になると相対粘度が著しく低下するのは、繊維自体の接合

Fig. 15. Electron microphotograph of Li-soap grease (No. 1), after shearing at room temperature (a), 140°C (b), 160°C (c), and 180°C (d).

Fig. 16. Electron microphotograph of Li-soap grease (No. 2), after shearing at room temperature (a), 120°C (b), 180°C (c), and 200°C (d).

Fig. 17. Electron microphotograph of Na-soap grease (No. 4), after shearing at room temperature (a), 100°C (b), 150°C (c), and 180°C (d).

Fig. 18. Electron microphotograph of Ca-soap grease (No. 6), after shearing at room temperature (a), 100°C (b), 130°C (c), and 140°C (d).

による網目構造の破壊が考えられる。

Fig. 16 には、12-ヒドロキシステアリン酸リチウムグリース（No. 2）の観察結果を示した。このグリースは、 120°C で熱履歴を与えると径の太い繊維の成長が見られる。このグリースの相対粘度は、約 120°C 以上になると低下する傾向が見られたが、この理由はこの温度近傍で繊維の径が大きくなるので、網目間隙に保持できる油分が減少するためであると推定される。また、 200°C でせん断を与えた場合、網目構造は完全に消滅しており、見掛け粘度および相対粘度がこの温度付近で著しく低下する理由が説明できる。

ナトリウムせっけんグリース（No. 4）は、 100°C 、 150°C 、 180°C とせん断を与える温度が上昇するにつれて網目構造の破壊が進んでいる。見掛け粘度に極大値が現れる理由は Fig. 17 からは明らかでない。

カルシウムせっけんグリース（No. 6）は、 130°C でせん断を与えると増ちょう剤の繊維が局部的に破壊され、 140°C になると破壊が更に進行していることがわかる。

6. 結 言

高温におけるグリースのレオロジカルな挙動は、増ちょう剤のミセルの絡み合いのほか、増ちょう剤のミセル自身の変化も起こり極めて複雑であるが、本報により、各増ちょう剤に対するおよその特徴が明らかになった。

グリースのレオロジー的特性は、現在専らグリースを利用する立場で研究されている。グリースを製造する場合、いったん高温にした後、様々な熱履歴とかく拌を与えながら室温に戻される。この過程で増ちょう剤ミセルの成長、網目構造の形成が行われ、このときの操作は後のグリースの物性を決定する重要な因子となる。従来、この過程での操作は経験的に行われているが、この過程にグリースのレオロジー的性質の検討をとり入れることはグリース製造の際、品質管理の有効な手段となり得ると考えられる。終わりに、本研究を進めるに当たり東北大学工学部梅屋薫教授か

らこん切なる助言を賜ったことに対して深謝する。

参 考 文 献

- 1) Goodeve, C.F., *Trans. Faraday Soc.*, **35**, 341 (1939).
- 2) Cross, M.M., *J. Colloid Sci.*, **20**, 417 (1965).
- 3) Williamson, R.V., *Ind. Eng. Chem.*, **21**, 1108 (1929).
- 4) Thomas, G., *J. Colloid Sci.*, **15**, 219 (1960).
- 5) Arvson, M.H., *Ind. Eng. Chem.*, **24**, 71 (1932).
- 6) Harting, G.L., *NLGI Spokesman*, **38**, 13 (1974).