

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 2 年 7 月 9 日現在

機関番号：11201

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2019

課題番号：16K14139

研究課題名（和文）摺動部品の信頼性向上を目的とした低環境負荷新規グリースの開発

研究課題名（英文）Development of new grease with low environmental impact for improving reliability of sliding parts

研究代表者

七尾 英孝（NANAŌ, Hidetaka）

岩手大学・理工学部・准教授

研究者番号：50312509

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,400,000 円

研究成果の概要（和文）：自動車など摩擦を伴う機械装置には省エネルギーや低環境不可が求められている。そのためには高性能な潤滑グリースの開発が求められる。高温、高速回転という過酷な条件下で、摩擦により分解した潤滑油から生成する水素が摩擦材である鋼材へ侵入することで機械的強度が低下する（水素脆化）。そのため、本研究では水素脆化を抑制するための新規潤滑グリース開発を目的とした。新規潤滑グリースの材料には環境負荷に配慮し、レシチンで修飾した粘土、つまり天然物を増ちょう剤とした。その結果、レシチンの形成する被膜に板状の粘土が分散した状態の水素バリア層が鋼材表面に形成され、水素脆化抑制の可能性を示唆する結果を得ることができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究はグリースの構成材料である増ちょう剤にレシチンで有機修飾した粘土を用いたこと、これらがどちらも天然由来であることが注目すべき点である。レシチンが鋼材表面と反応して形成される潤滑性のリン酸鉄内に鋼材の強度を低下させる水素の通過を妨げる板状の粘土結晶が分散している状態の被膜が形成されたと考えられる。天然物で摩擦を伴う機械装置の寿命を延長できる可能性を示す結果である。また、材料が天然物であることから機械装置の耐久性を向上させるのみならず環境にも配慮したものであることに学術的・社会的意義があると言える。

研究成果の概要（英文）：Energy-saving and low-environmental imperatives are required for mechanical devices such as automobiles that cause friction. Therefore, development of high-performance lubricating grease is required. Under severe conditions of high temperature and high speed rotation, hydrogen generated from the lubricating oil decomposed by friction penetrates into the friction steel material, and the mechanical strength decreases (hydrogen embrittlement). Therefore, the aim of this study was to develop a new grease to suppress hydrogen embrittlement. As a material for the new grease, considering the environment, natural clay decorated with lecithin, that is, natural product was used as a thickener. As a result, the hydrogen barrier layers in which plate-like clay was dispersed in the film formed by lecithin was formed on steel surfaces, and the results suggesting the possibility of suppressing hydrogen embrittlement could be obtained.

研究分野：トライボロジー

キーワード：有機修飾粘土グリース

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

(1) 自動車のオルタネーターは、エンジンの回転を利用した電磁石による発電により、走行に必要な電装・バッテリーへの電源を供給するものである。そのため、オルタネーターはエンジン直近に設置される。そのため高温にさらされ、オルタネーターの回転を支持するベアリングの耐久性向上を目的として用いられているグリース(潤滑剤)の分解が問題となっている。

グリースは主として潤滑(主として炭化水素油)を担う基油と漏洩防止のための増ちょう剤(目的に応じて多種多様)との混合物である。近年、この基油がベアリング耐久性向上の妨げの原因となっていると考えられている。高温および高速回転という機械的刺激により分解した基油が水素を発生、この水素がベアリング材料である鋼の内部に侵入・拡散、鋼の機械的強度を下げる「水素脆化」の原因になっている。しかし、基油である炭化水素油を水素の含まない代替物に置き換えるのは産業・工業的に不可能であるため、グリースのもうひとつの成分である増ちょう剤に水素脆化を生じさせない機能を持たせる必要がある。

2. 研究の目的

(1) 本研究の目的は、研究背景で上記したように、潤滑グリースの基油の劣化に伴い発生した水素の鋼材への侵入を抑制する新規増ちょう剤の開発である。つまり新規増ちょう剤による摺動部でのエネルギー損失抑制および摺動部品の寿命延長を期待するものである。この目標は省エネルギーと省資源を目的にしていることに他ならず、新規増ちょう剤には天然由来物質を用いることを大前提としている。

3. 研究の方法

(1) 新規グリースの調製：新規グリースの基油には汎用性の高い炭化水素系潤滑油である poly- α -olefine (PAO) を用い、増ちょう剤にはレシチンで有機修飾した粘土 lecithine-modified clay (LMC) を用いた。天然由来粘土である松根原土結晶端部を、基油への分散性を付加させるためレシチンで修飾したものである。レシチンを用いた理由として、その構造がリン系潤滑油添加剤(極圧添加剤：摺動部品同士の間接接触部において反応性の潤滑性被膜を形成する添加剤)に類似していたためである。レシチンのエタノール溶液に松根原土(モンモリロナイト)を混合し酸性条件下で24時間攪拌の後、遠心分離・エタノール洗浄・凍結乾燥により、LMCを得た。これを分散助剤であるアセトンとともに所定の濃度で PAO に混合・攪拌した。加熱攪拌によりアセトン除去を行い、これを試料グリースとした。また、鋼材中への水素侵入を追跡するためのトレーサー物質として試料グリースに分子内の水素を全て重水素置換したヘキサデカンも混合した。

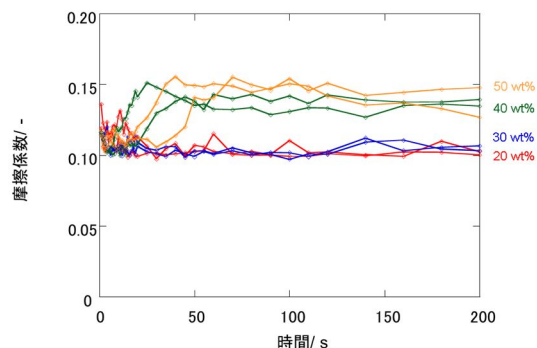
(2) 潤滑試験：潤滑試験にはボール-オン-ディスク型往復動摩擦試験機を用いた。加振器によりディスクを往復運動させ、これに所定の荷重でボールを押し付け摩擦場を形成する。この摩擦場に試料グリースを塗布し潤滑試験を行った。その際に発生した摩擦力をボール固定部に設置されているロードセルにより検出し、荷重で除することで摩擦係数を算出した。ボールおよびディスクの素材はどちらも高炭素クロム軸受鋼 SUJ2 とした。試験条件としては荷重 49 N、往復動周波数および振幅がそれぞれ 1 Hz、6 mm とした。

(3) 摩擦面の観察と分析：新規グリースの潤滑性の評価には潤滑試験で得られた摩擦係数とともに耐摩耗の評価が必要である。耐摩耗評価は主にボール表面に形成される摩耗痕の直径を用いた。レーザー顕微鏡を用いてボール表面の円形の摩耗痕径を計測し、これを耐摩耗パラメーターとした。鋼材(SUJ2)中への水素(実際にはトレーサー物質である重水素置換ヘキサデカンの重水素)侵入を追跡するにあたっては飛行時間型二次イオン質量分析計(ToF-SIMS)を用いた。スパッタ測定によりサンプルの表面からバルク方向のどこまで水素が侵入したかを測定した。

4. 研究成果

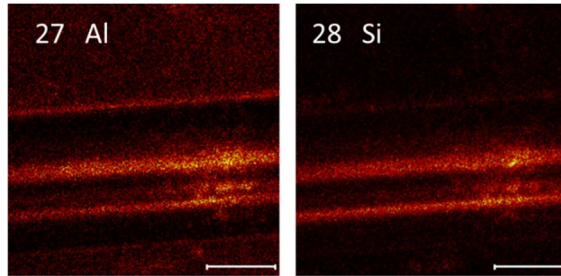
(1) ブランク実験として基油である PAO のみでの潤滑試験を行った。得られた摩擦係数は 0.10~0.13 の範囲で再現性のよいデータは得られなかった。これは PAO 自体に潤滑性の反応被膜を形成する能力がないためである。LMC を混合した試料グリースを用いた試験では右図のような結果を得た。LMC の混合濃度が 20 および 30wt% で摩擦係数が低く安定した。LMC 濃度を高くすることで摩擦係数は高くなるため、潤滑性をもたせるためには適正な濃度があるものと思われる。

これは耐摩耗性に関しても同様で、LMC の混合濃度が 20 および 30wt% で摩耗痕径が 200 μm 程度であるのに対し、混合濃度の上昇に伴い 230 μm 程度まで大きくなった。これらの結果より、適正な濃度の LMC を増ちょう剤とした潤滑グリースは基油のみに対し潤滑性が向上する

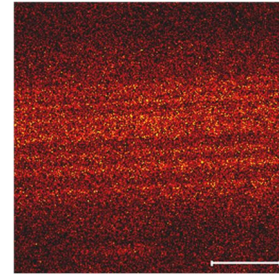


ことがわかった．また，ディスク上の摩耗痕には干渉色が見られ，何らかの被膜形成の様子が観察された．

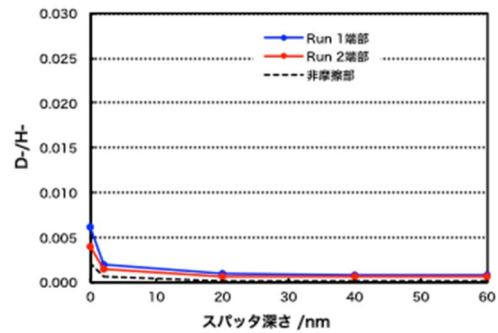
(2) ディスク上に形成された被膜の ToF-SIMS 分析を行った (LMC 混合濃度：20wt%) ．その際に得られた Al^+ ($m/z=27$) ， Si^+ ($m/z=28$) によるケミカルイメージが右図 (上側：非摩擦部分，下側：摩耗痕) である． Al および Si は松根原土の主たる構成元素であり，このイメージより摩耗痕上に形成された被膜が LMC 由来であることがわかる．



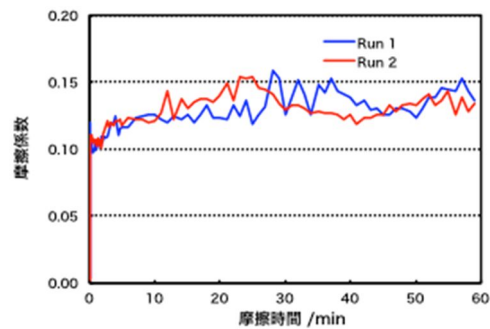
(3) 一方，鋼材への水素侵入の様子を追跡するためのトレーサー物質である重水素化ヘキサデカン由来の $^2H^-$ (D^- : $m/z=28$) でのケミカルイメージにおいても，同様に摩耗痕上で強く検出されるという結果になった (右図の上，下側：非摩擦部分，中央部：摩耗痕) ．この結果から，摩擦によってグリースの増ちょう剤である LMC 由来の潤滑性をもった被膜はできるものの，同様に摩擦が水素の鋼材への侵入の原因となる可能性が示唆された．



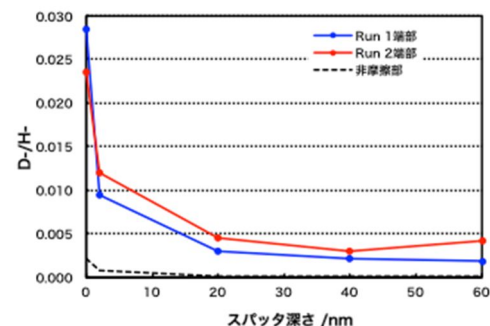
(4) 重水素が鋼材のバルク方向への程度侵入・拡散しているのか追跡するためデプスプロファイル測定を行なった．深さは 0 (最表面) ， 20 ， 40 ， 60 nm での測定を行なった．ToF-SIMS 測定は定量性が乏しく，また SUJ2 には元来水素 (天然存在比で重水素も含む) を含んでいることから，重水素の相対強度 (D^-/H^-) を侵入パラメータとして用いた．右図が LMC を増ちょう剤としたグリースでの結果である．非摩擦部の最表面付近の相対強度は摩擦部 (端部：ボールによる摩擦の往復動における端部) でのそれに比べ若干高い傾向があるものの，深さ 60 nm に至るとほぼ非摩擦部と同程度の値であり，深さ 40 nm までで水素の侵入はほぼ抑制されているものと思われる．この時の相対強度が 0.0002 程度であり，重水素の天然存在比の 0.00014 と近いことから水素の侵入がほぼ抑制されていると言える．ちなみに基油である PAO のみで試験したのちの表面の相対強度は最表面で 0.025 ，深さ 60 nm に至っても 0.0025 であるという結果を得ており，LMC の水素侵入抑制効果が高いことがわかった．



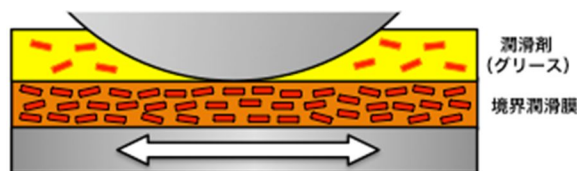
(5) ここまでの結果で基油 PAO に LMC を増ちょう剤としたグリースを用いることで鋼材への水素侵入抑制効果が得られることがわかったが，この効果が従来用いられているグリースよりも高いものであるか検証する必要がある．天然由来成分を用いて環境負荷低減に寄与しても材料の水素脆化による寿命を延ばさないことには省資源に寄与できていないことになるからである．そこで，検証実験として現在汎用性・潤滑性ともに高いグリースとされている脂肪酸ジウレアを増ちょう剤としたグリースを用いて同様の潤滑試験を行なった (基油に対する脂肪酸ジウレアの混合濃度は LMC の場合と統一した) ．摩擦係数が安定せず試験後半で高くなっていくことから潤滑性能自体 LMC に比べ低いことが左図からわかる．



(6) 一方，脂肪酸ジウレアグリースの鋼材への水素侵入抑制効果については，右図の通りである．この傾向は基油である PAO のみの場合とほぼ違いがなく，脂肪酸ジウレアグリースには水素侵入抑制効果がないことがわかった．この検証実験より，LMC を増ちょう剤とした新規グリースが 1) 高い潤滑性をもち， 2) 環境負荷低減に考慮しつつ， 3) 水素脆化がもたらす鋼材の破損寿命の延長に寄与する優れたものであることがわかった．



(7) LMC を増ちょう剤とした新規グリースが前述したように高い性能をもつメカニズムに関しては確証を得るには至らなかった。粘土は高硬度であるシリカ粒子を含むなど、一般的には潤滑性を期待する材料ではない。しかしながら本研究の目的に合致した性能を発揮した理由を次のように予想した。低い摩擦係数が得られたのは、摩擦という機械的刺激によりレシチンが粘土から脱離し、リン系の極圧添加剤として働き潤滑性の被膜（例えばリン酸鉄）を形成した。この被膜中にレシチンの脱離した板状の粘土結晶が摩擦方向と平行に配向した状態で分散している。この粘土結晶のガスバリア効果、拡散経路延長効果（バッファ効果）により、基油の分解で発生した水素が、被膜を越えて鋼材へ侵入することを抑制したものと考えられる。モデルとしては右図のような被膜になっているものと思われる。今後の展望としてはこの被膜の分析を推し進め、さらに高性能な増ちょう剤の開発へとつなげたい。



5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Hidetaka Nanao, Sumio Aisawa, Hidetoshi Hirahara, Noriyuki Takahashi, and Masayuki Shirai	4. 巻 21
2. 論文標題 IMPROVEMENT FOR TRIBOLOGICAL AND HYDROGEN BARRIER PROPERTIES OF POLY OLEFINE BY THE ADDITION OF LECITHIN-MODIFIED CLAY	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Clay Science	6. 最初と最後の頁 55-58
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.11362/jcssjclayscience.21.3_55	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計0件

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----