

水-グリコール系作動油の EHL 接触域近傍における濃度変化 ——顕微 FT-IR による観察——

原稿受付 2004 年 5 月 31 日
“トライボロジスト” 第 49 巻 第 11 号 (2004) 878~885

星 靖
岩手大学 大学院学生
(〒 020-8551 岩手県盛岡市上田 4 丁目 3 5)
南 一郎
森 誠之
岩手大学 工学部応用化学科
(同上)

Abstract Water-glycol hydraulic fluids tend to show significantly shorter life of the rolling bearings in hydraulic systems than conventional mineral oil based fluids. Various explanations about it are given, however the cause is not known well yet. This paper describes measurement of the elastohydrodynamic film of the water glycol hydraulic fluid by the observation method with a micro FT-IR. It is found that the concentration of water and glycol changed at the inlet of the EHL contact region. The concentration change was influenced by the molecular weight of polyglycols, the slip ratio, and the composition of the fluids. Based on the concentration observed, the viscosity at EHL region and lubricity have been discussed.

1. はじめに

水-グリコール系潤滑剤はその難燃性から、油圧作動油として無人油圧システムや火気をとまなう使用環境において、広く用いられている。水-グリコール系など含水系作動油において、その油膜形成能を調べた結果では、ポンプ寿命と油膜形成能には相関があるという結果¹⁾もあり、より油膜形成能の良い作動油が求められている。

しかし、水-グリコール系潤滑剤は、鉱油系に比べて軸受の転がり疲労寿命が著しく短い^{2~4)}ことが問題となっている。疲労寿命が短い原因としては、鉱油に比べて粘度-圧力係数が小さく接触部の弾性流体潤滑（以下 EHL）油膜が薄いためとする説が一般には有力となっている。とくに、Spikes らは、水、グリコールおよびポリマーの 3 成分の組成を変えて EHL 油膜厚さを光干渉法を用いて詳細に測定しており、粘度-圧力係数および油膜厚さが水分の増加とともに急速に低下すると報告している⁵⁾。

しかし、高圧粘度説だけでは説明できない場

合もある。水以外の組成が疲労寿命に与える影響についても検討がなされており^{6,7)}、基材や添加剤の選定により疲労寿命が改善されるという報告もある^{8,9)}。また、二円筒試験機を用いてピッチング発生時間とすべり率の関係を調べた報告¹⁰⁾では、すべり率が高くなるとともに、鉱油系との相対寿命が縮まり、改良した水-グリコール系では鉱油よりむしろ寿命が長くなるというデータもある。このように、水-グリコール系の軸受寿命には、いまだ解明されていない点が多い。

含水系作動油についての EHL 油膜観察は、ほとんどが光干渉法による膜厚測定であり、油膜の化学的情報は得られない。顕微赤外分光法（顕微 FT-IR）を用いたその場観察では、油膜厚さだけでなく、接触部の圧力や混合物の濃度、潤滑油分子の配向、反応など、油膜の構造に関する数多くの化学的情報を得ることができ、混合物である潤滑油の挙動を解明する手段として非常に有用である。とくに、接触部での混合物の濃度をその場観察できる方法は他にはなく、トライボロジ-

Change in Concentration of Water Glycol Hydraulic Fluid near the EHL Contact Region ——Observation by Micro FT-IR——

By Yasushi HOSHI, Student, Graduate School, Iwate University (3-5, Ueda 4-chōme, Morioka-shi, Iwate 020-8551), Ichiro MINAMI and Shigeyuki MORI, Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Iwate University (ditto)

Key Words: micro FT-IR, EHL, water-glycol hydraulic fluid, water based lubricant, film thickness profile, in situ chemical analysis

において応用されるべき測定方法である。著者らは、この方法を用いて、潤滑油添加剤の挙動を観察し、EHL 接触部で添加剤の濃度が変化することを見出した¹¹⁾。含水系の潤滑油については、この方法を使って、今まで間接的な情報から予測されてきた O/W エマルジョンの EHL 接触域入口での転相を油-水濃度の測定によって観察した報告¹²⁾や W/O エマルジョンの EHL 接触域への水滴導入挙動を観察した報告¹³⁾がある。

そこで、本報では、顕微 FT-IR を用いた観察法を使い、EHL における水-グリコール系油圧作動油成分の動的挙動を解析し、EHL 接触域近傍における水とグリコール成分の濃度変化を観察することで、前述の問題を考察した。その結果、接触部入口において水とグリコール成分の濃度が大きく変化していることを見出した。また、その濃度変化は、増粘剤の分子量、すべり率および組成比の影響を受けることを見出し、これが粘度特性に影響することを示した。

2. 実験

2.1 実験方法

実験装置は、Fig. 1 に示したような Ball-on-Disk 型の潤滑試験機で、ディスクには赤外光透過材である直径 100 mm のサファイア（厚さ 5 mm）を使用し、ボールにはクラウニングを施した直径 25.4 mm の金属円筒（SUJ-2）を用いた。円筒は円周方向と軸方向の曲率半径が等しいため、球と平面の点接触である。ディスクと円筒はそれ

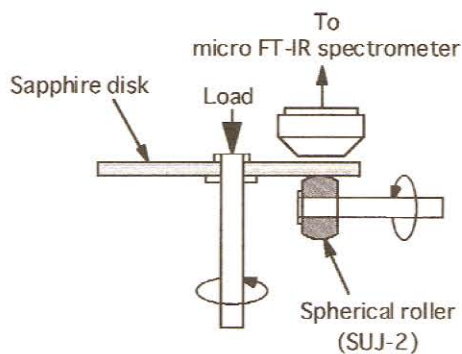


Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus

ぞれ別々のモータで駆動し、任意の速度およびすべり率を設定できる。荷重はアームによってかけられ、アームのひずみをストレインゲージでモニタして荷重をコントロールした。本報では、速度は 0.13 m/s、すべり率は 0% の完全転がり条件および 200% の完全すべり条件とした。ここでディスクの速度を u_D 、円筒の速度を u_B とすると、速度 U は $U = (u_D + u_B) / 2$ であり、すべり率 S は $S = 2(u_B - u_D) / (u_D + u_B) \times 100$ で表す。荷重は 23.5 N（最大ヘルツ圧 1.01 GPa、ヘルツ半径 105 μm ）の条件で実験を行なった。また、全ての実験は室温（約 25 $^{\circ}\text{C}$ ）条件下で行なった。

接触域の観察は、顕微 FT-IR を用いて行なった。顕微 FT-IR からカセグレン鏡によって照射された赤外光は、潤滑膜を通り試験円筒の表面で反射し、再びカセグレン鏡によって分光器に取り込まれ、IR スペクトルを得る。測定範囲は $25 \times 25 \mu\text{m}$ で、Fig. 2 に示したようにヘルツ接触域中央をゼロとして潤滑油入口側 -275 μm から接触域中心部まで 25 μm 間隔で測定を行なった。

2.2 試料油

試料油は、市販の水-グリコール系油圧作動油のほか、Table 1 に示したように、モデル油圧作動油として、増粘剤にポリエチレングリコール（PEG）、溶剤にエチレングリコール（EG）を用い、それらを蒸留水に溶解させたものを用いた。また、分子量の異なる PEG（Mw 400~70,000）を用いて、増粘剤分子量の影響を調べた。そのほか、PEG の分子量を 20,000 に固定し、PEG と EG および水の濃度比を任意に調整した試料を用

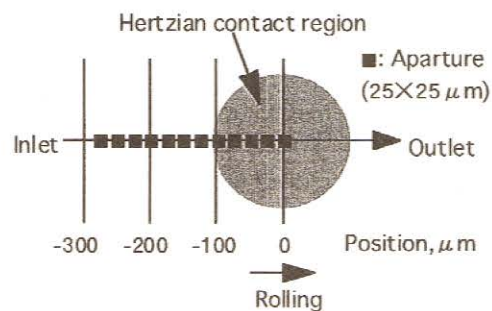


Fig. 2 Geometry of EHL contact

Table 1 Components of model fluids

Material	Chemical Structure
Polyethylene glycol (PEG) Mw400 / 4,000 / 20,000 / 70,000	$\text{HO}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$
Ethylene glycol (EG)	$\text{HO}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
Distilled water	H_2O

いて、成分比による影響も調べた。その組成比は、Fig. 3 に示した。

3. 結果と考察

3.1 IRスペクトル

Fig. 4 に、水-グリコール系潤滑膜の IR スペクトルを示した。波数 $3,500\sim 3,000\text{ cm}^{-1}$ におもに水に由来する O-H 伸縮振動の吸収と 2900 cm^{-1} 付近にグリコール成分に由来する C-H 伸縮振動の吸収がそれぞれみられた。ここで、本実験で用いたポリグリコールおよびモノグリコールは、類似の化学結合を持つので、IR スペクトルでのピーク分離ができない。そのため、二成分をあわせてグリコール成分として扱った。スペクトルで

は、入口側から接触域中心へ近づくにつれて、膜厚の減少にともなう吸光度の減少と、水とグリコール成分の濃度変化にともなう O-H 伸縮振動と C-H 伸縮振動の吸光度比の変化がみられた。また、接触域に近づくにつれて O-H 伸縮振動の吸光度が減少し、水の濃度が減少していることがわかった。

本実験方法では、これら O-H 伸縮振動と C-H 伸縮振動の面積強度から膜厚を、またそれらの面積強度比から水とグリコール成分の濃度を、あらかじめ任意の膜厚で作成した検量線から得た膜厚係数、吸光係数を用いて算出した。

3.2 停止状態における膜厚と濃度のプロファイル

停止状態における入口部の膜厚と水およびグリコール成分の濃度を Fig. 5 に示した。膜厚の計算値は、ヘルツ半径と円筒の曲率から求めた値で、IR スペクトルの吸光度から求めた測定値が妥当な膜厚を示していることがわかる。また、水とグリコール成分の濃度においては、水の濃度が 40 wt%、PEG と EG をあわせたグリコール成分の濃度が 60 wt% となっており、停止状態においてはバルクの仕込み濃度と同じであることを示している。すなわち、本法で、水-グリコール混合物の膜厚と濃度を測定できることがわかった。

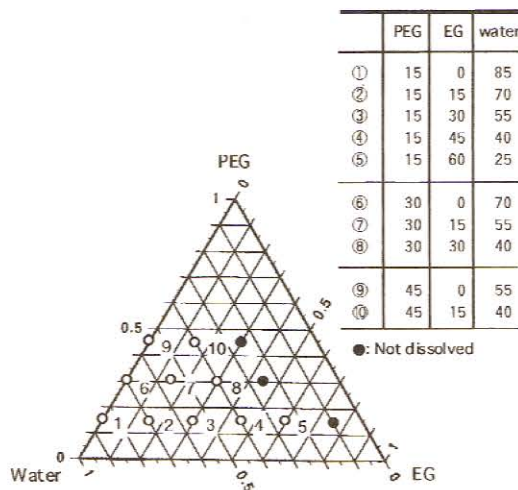


Fig. 3 Composition ratio of samples
PEG#20,000 : EG : water

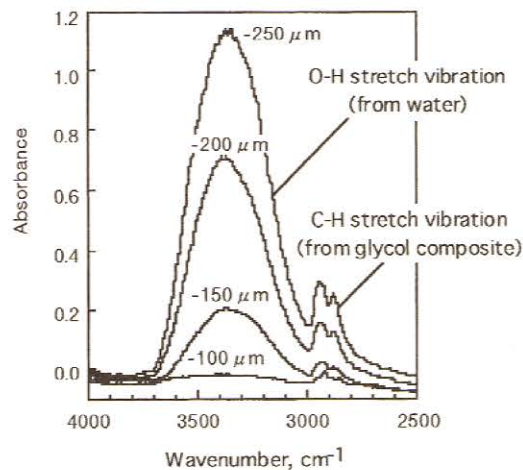


Fig. 4 IR spectra of BHL film
PEG#400 : EG : water=15 : 45 : 40

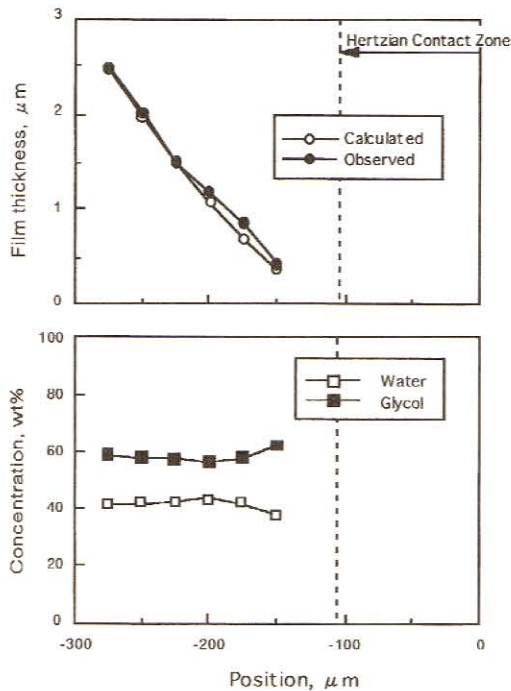


Fig. 5 Profiles of the film thickness and concentration under a static condition
PEG#70,000 : EG : water=15 : 45 : 40

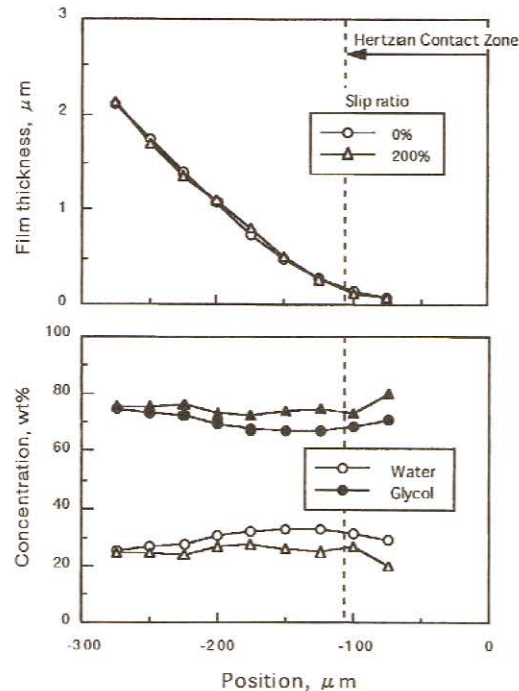


Fig. 6 Profiles of the film thickness and concentration under a dynamic condition
Polyglycol based commercial hydraulic fluid

3.3 動的状態における膜厚と濃度のプロファイル

3.3.1 市販油圧作動油 市販の水-グリコール系油圧作動油における、完全転がりおよび完全すべり条件での、動的な膜厚と濃度のプロファイルを Fig. 6 に示した。接触域内部では油膜厚さが $0.1 \mu\text{m}$ 以下と非常に薄く、使用した IR 分光光度計の検出限界を超えており、ブロードなピークである O-H 伸縮振動の面積強度がノイズの影響で正確さを欠くために濃度を算出できなかった。また、膜厚算出も濃度情報をパラメータにもつため算出できていない。

濃度分布をみると、動的な状態では水とグリコール成分の濃度が変化していることがわかった。バルクでは $40 \text{ wt}\%$ であった水の濃度が、入口部遠方 $-275 \mu\text{m}$ の位置ですでに $25 \text{ wt}\%$ 付近まで低下しており、そのまま添加濃度を超えずに接触域入口部へ導入されていることが確認された。また、それに対応して、グリコール成分も濃度を変化させ、接触域入口部では、 $70 \text{ wt}\%$ 以上に濃縮され

ていることが確認された。これより、接触域入口部で水が排除され、濃縮されたグリコール成分が接触域内に導入されたことを示している。

また、すべりが濃度変化に影響した。接触域遠方で水の濃度は転がりと同じくバルクの濃度より減少していたが、完全すべりの場合、転がり条件に比べて、水濃度が減少したまま、接触域へ導入されている。つまり、水濃度低下によって接触域入口部での粘度が上昇し、厚膜形成に寄与することで、潤滑性を向上させる可能性があるものと思われる。この結果は、二円筒試験での転がり条件よりすべり条件での寿命が長くなるという報告¹⁰⁾を裏づけるものである。

3.3.2 ポリグリコール分子量の影響 増粘剤、溶剤および水の成分比を固定し、増粘剤である PEG の分子量を変えることで増粘剤分子量の影響を検討した (Fig. 7)。接触域内部は油膜厚さが薄いため、前節で述べた理由で膜厚および濃度を求めることができなかった。

膜厚は、低分子量 (Mw. 4,000, 400) の場合、入口部遠方ほど、厚くなる結果が得られた。しかし、ヘルツ接触域内部の油膜厚さがどの分子量でも薄いため、本来なら遠方の膜厚は、円筒の曲率と一致し、膜厚のプロファイルは停止状態とほとんど変わらないはずである。本実験では、グリコール成分と水の吸光度から膜厚を求めた。すなわち、グリコールと水について膜厚-吸光係数をそれぞれ求めておき、グリコール成分と水の膜厚を吸光度から独立に算出した。さらに、両者を加算することで全体の膜厚としている。そのため、水素結合の形成による体積減少 (密度上昇) に起因する吸光係数増加分を考慮に入れておらず、より水素結合が多い低分子量 PEG において、大きめに膜厚が得られたものと思われる。

このモデル油圧作動油においても、潤滑場で成分の濃度変化が起きていることが確認できた。濃度変化の様子はポリグリコールの分子量に依存

した。低分子量では、入口部遠方で水濃度が減少したが、高分子量 (Mw. 70,000, 20,000) では、遠方で水濃度低下は確認されなかった。一方、いずれの試料油においても、接触域に近づくにつれて、添加濃度から $-125 \mu\text{m}$ の位置まで水濃度が上昇した。 $-125 \mu\text{m}$ より中心側、接触域入口部直前まで、水濃度の低下とグリコール成分濃度の上昇がみられた。

接触域直前での各成分の濃度の変化は、試料油の粘度さらには油膜厚さに大きく影響を及ぼすものと思われる。低粘度で粘度-圧力係数が小さい水が、添加濃度より高濃度で導入されれば、入口くさび部での粘度が低下し、バルクの粘度特性から予想されるほど入口部で圧力が発生しない。そのため、膜厚が低下し、油量不足のような現象が観察される可能性がある。また逆に、グリコール成分が添加濃度より高濃度で導入されれば、より厚膜となり潤滑性能が向上するものと思われる。

3.4 濃度と粘度の関係

EHL 接触域で水-グリコール系潤滑剤の組成が変化することが明らかとなった。組成は、粘度さらには EHL 油膜の状態に強く影響すると考えられる。そこで、以下 EHL 接触域入口部における粘度特性について考察した。

成分比を変えた各試料について、Fig. 3 に示した比率で、それぞれ接触域入口部における濃度のプロファイルを得た。どの成分比でも Fig. 7 のように接触域に近づくにつれて、水濃度が上昇した。そこで、各試料の濃度を動粘度に換算して以下に比較した。

毛細管型粘度計で PEG と EG および水の組成を変えた試料について動粘度を測定した。粘度は、一般的に言われるように片対数で組成と良い直線関係が得られた (Fig. 8 : ●)。

一方、接触域入口部 $-125 \mu\text{m}$ 位置における濃度を動粘度に換算した (Fig. 8 : ○)。動粘度は、IR 測定によって得られた水分の濃度から、成分比を変えた試料の動粘度を測定した結果を用いて算出した。Fig. 8 で IR 測定から算出した粘度とバルクの粘度 (実測値) を比較すると、動的な状態では、PEG 濃度が低いサンプル 1~5 はバルクより低い粘度になり、PEG 濃度が高いサンプル 6~10 は逆にバルクよりかなり高い粘度になるこ

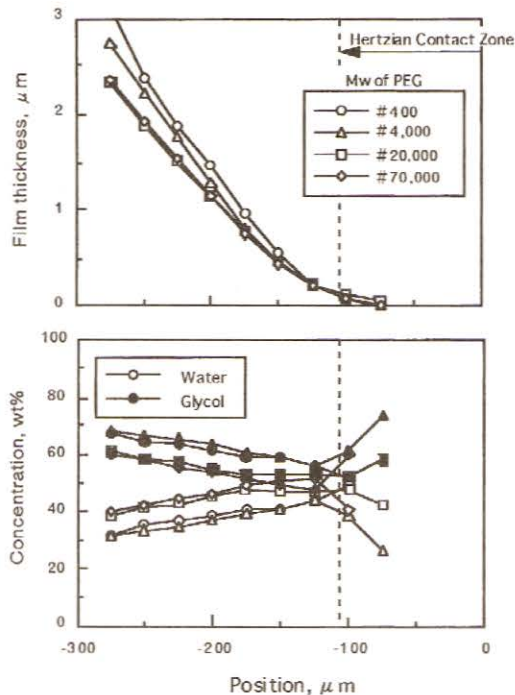


Fig. 7 Effect of the molecular weight of PEG on the profile of film thickness and concentration under a complete rolling condition
PEG : EG : water = 15 : 45 : 40

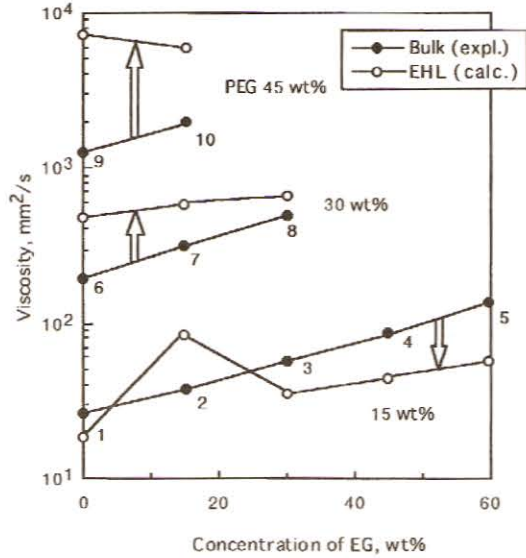


Fig. 8 Bulk viscosity of sample fluids and the viscosity calculated from concentration at $-125 \mu\text{m}$ under a complete rolling condition
The number in a figure corresponds to the number in Fig. 3
PEG#20,000

とがわかった (Fig. 8: 白矢印)。すなわち、PEG の添加濃度が高ければ、EHL 入口部での粘度が上昇することを示している。一方、組成で見ると、バルクの EG 濃度が高い (水濃度が低い) ものほど、入口部の粘度が高くないことがわかる。このことから、PEG と水の組成が入口部での濃度変化、つまり、粘度変化に影響を及ぼすことになる。このような入口部での粘度変化は、EHL 膜厚にも大きく影響を及ぼすものと考えられる。

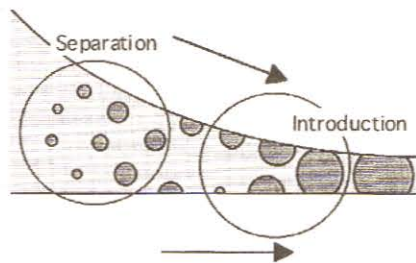


Fig. 9 Model of concentration change

3.5 濃度変化のプロセス

ここで、濃度変化のメカニズムについて考察すると、接触域入口部での「分離」と「導入」というプロセス (Fig. 9) を経て、優先的に接触域へ取り込まれる成分が現れる結果、濃度変化として観察されたものと考えられる。

PEG は、低温水溶液中では、Fig. 10 (1) のようにエチレン単位が内側に入り込んで、曲がりくねった配置になり、外側に水分子と水素結合を形成することによって高い水溶性を示す。しかし高温水溶液中では、Fig. 10 (2) のような分子鎖が伸びた配置になって分子鎖間の親和力が増加するため、水溶性が減少する¹⁴⁾。この不溶解成分が析出する温度は曇点と呼ばれる。このように、水-グリコール系作動油においても水とポリグリコールは通常、水素結合によって Fig. 10 (1) のような構造をとっているが、潤滑場におけるせん断発熱によって曇点に達し、「分離」が起こるものと推測される。

水-グリコール系加工油における曇点から潤滑場における成分の分離について議論^{15, 16)} されている。EHL 下においては、接触域で発生してい

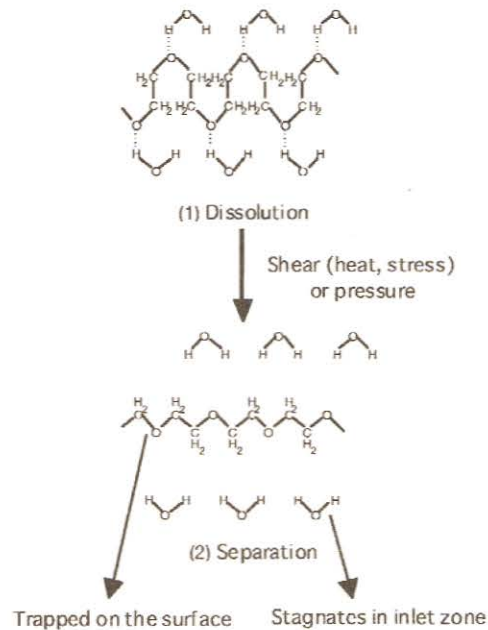


Fig. 10 Dissolution and separation of PEG

る特徴的な条件（高圧、高温、高せん断）が、溶解度を変化させ、「分離」を引き起す要因になると考えられる。

PEG 水溶液の粘度を高圧下で調べた実験で、350 MPa を超えると粘度が減少し、曇点も急激に低下したという報告¹⁷⁾がある。高圧下での粘度低下の原因は、PEG 分子と水分子の間の水素結合が高圧下で切断され、水に対する溶解性が変わったためと考察している。この結果は、接触部で油膜が高圧になる EHL 条件では、圧力による粘度変化および相分離についても考慮する必要を示している。

また、 10^3 1/s までのせん断速度で PEG 水溶液のレオロジー特性を調べた実験¹⁸⁾では、せん断速度の増加とともに粘度が低下し、溶液の複屈折率が変化していることから、せん断による相分離が起こっていると推測している。この結果は、せん断という因子も考慮する必要を示している。

Fig. 7 のように同じ比率で分子量の異なるものでは、分子量の大きい混合物ほど粘度が高い。そのため、放出された水が速やかにグリコール成分から分離できず、入口くさび部に高濃度で停滞するものと推測される。

PEG の濃度が異なる Fig. 8 のような場合では、PEG 濃度の高いほうが粘度が高く、上記のように、より水を分離しにくいと考えられる。しかし、測定した範囲では低濃度の方がくさび部の水濃度が高く、ヘルツ接触域直前まで水濃度が高かった。このような違いから、分子量の増加による増粘とポリグリコール濃度の増加による増粘では水排除の仕組みが異なるのではないかと思われる。

O/Wエマルジョンによる潤滑では、固体表面へのぬれ性によって油粒子がすきまへトラップされると指摘されている¹⁹⁾が、水-グリコール系作動油においても、分離したグリコール成分が、ヘルツ接触域に優先的にトラップされて「導入」されているものと推測できる。O/Wエマルジョン潤滑において、置換エネルギーは油のトラップ率と良い相関がみられると報告²⁰⁾されている。そこで、置換エネルギーを水-グリコール系作動油に適用し、水に対する PEG (Mw. 400) および EG の置換エネルギーを、滴重法によって測定した表面張力と SUJ-2 上の接触角から求めると、

PEG : -4.3×10^3 N/m, EG : -4.7×10^3 N/m となり、ともに置換エネルギーが負となった。このことから、水よりグリコール成分のほうが軸受鋼表面にぬれやすいと判断でき、分離したグリコール成分が、ヘルツ接触域に優先的にトラップされる可能性が高いといえる。

以上のように、「分離」は混合物の溶解状態の変化が、「導入」は分離された成分の表面へのぬれ性が、おもな因子となっているものと予測される。しかし、これらの考察には多くの仮定が含まれており、曇点にかかわる条件について様々な角度から検証を行っているが、現時点ではまだ確証を得るには至っていない。この濃度変化のメカニズムに対する検討は、今後の研究課題の一つである。

4. 結論

顕微 FT-IR を用いた EHL 油膜観察によって、水-グリコール系潤滑剤の接触域における動的挙動を解析した。その結果、市販油圧作動油および任意の増粘剤分子量、組成比で作成したモデル油圧作動油においても、EHL 接触域近傍で水とグリコール成分が濃度変化を起こしていることを見出した。

すべり条件では、転がり条件より、低い水濃度の潤滑剤が接触域へ導入されていることがわかった。

増粘剤である PEG 分子量の影響をみた結果では、低分子量ほど全体的に水濃度が低く、入口部直前で、急激な水濃度の低下、グリコール成分濃度の上昇が起こることがわかった。

組成を変えた結果では、PEG の添加濃度が高いものほど、入口部での粘度が上昇することが示唆された。また、バルクの水濃度が低いものほど、入口部のグリコール濃度が高くないことがわかった。

これらの濃度変化が接触域での粘度変化すなわち潤滑性に寄与することを指摘した。

本研究で得られた結果から、水-グリコール系油圧作動油にみられる EHL 条件下での特異な現象の原因の一つとして、成分の濃度変化を挙げることができる。

文 献

- 1) M. Ratoi-Salagean & H. A. Spikes : Tribology of Hydraulic Pump Testing, ASTM STP 1310 (1996) 22.
- 2) R. Trounret & E. P. Wright : Performance Testing of Hydraulic Fluids, IP London (1977) Chapter 13.
- 3) D. V. Culp & R. L. Winder : SAE 770748 (1977).
- 4) P. Kenny & E. D. Yardley : The Use of Unisteel Rolling Fatigue Machines to Compare the Lubricating Properties of Fire-resistant Fluids, *Wear*, **20** (1972) 105.
- 5) G. T. Y. Wan, P. Kenny & H. A. Spikes : Elastohydrodynamic properties of water-based fire-resistant hydraulic fluids, *Tribology Int.*, **17** (1984) 309.
- 6) 斎藤 隆・矢野法生 : 水系潤滑剤のころがり寿命, トライボロジー会議予稿集, 東京 1995-5 (1995) 563.
- 7) 斎藤 隆・大西輝明・矢野法生 : 水系潤滑剤のころがり寿命 (第2報), トライボロジー会議予稿集, 北九州 1996-10 (1996) 247.
- 8) 矢野法生・斎藤 隆 : 公開特許公報, 平 4-106196 (1992).
- 9) 前田陸三・河南吉秋・倉橋基文 : 公開特許公報, 平 1-318088 (1989).
- 10) R. Trounret & E. P. Wright : Performance Testing of Hydraulic Fluids, IP London (1979) Chapter 27.
- 11) 星 靖・下斗米 直・佐藤未生・森 誠之 : EHL接触域における添加剤の濃度変化, トライボロジスト, **44**, 9 (1999) 736.
- 12) 下斗米 直・森 誠之 : 顕微 FT-IR による EHL 膜のその場観察, トライボロジー会議予稿集, 東京 1997-5 (1997) 466.
- 13) Y. Shitara, S. Yasutomi, Y. Hoshi & S. Mori : Direct Observation of W/O Emulsion in Concentrated Contact by FT-IR Microspectroscopy, *Proc. Int. Trib. Conf.*, Nagasaki (2000) 667.
- 14) 片山将道 : 高分子概論, 改訂版, 日刊工業新聞社 (1978) 344.
- 15) W. L. Brown : The Role of Polyalkylene Glycols in Synthetic Metalworking Fluids, *Lub. Eng.*, **44**, 2 (1988) 168.
- 16) 山中康夫・丹羽栄次・大井 力・佐藤 誠 : CBN ホイール用研削油剤の開発 : 第 8 報, トライボロジー会議予稿集, 東京 1999-5 (1999) 127.
- 17) R. Cook, H. King, Jr & D. Periffer : Pressure-induced Crossover from Good to Poor Solvent Behavior for Polyethylene Oxide in Water, *Phys. Rev. Lett.*, **69** (1992) 3072.
- 18) J. F. Le Meins, & J. F. Tassin : Shear-induced Phase Separation in an Associating Polymer Solution, *Macromolecules*, **34** (2001) 2641.
- 19) Y. Kimura & K. Okada : Elastohydrodynamic Lubrication with Oil-in-Water Emulsions, *Proc. JSI.E Int. Trib. Conf.*, (1985) 937.
- 20) Y. Kimura & K. Okada : Lubricating Properties of Oil in Water Emulsions, *Tribology Trans.*, **32**, 4 (1989) 524.