

## 研究会報告

ウレアグリースの寿命と劣化過程  
に関する共同研究

グリース研究会\*

原稿受付 2006年2月27日

“トライボロジスト” 第51巻 第8号 (2006) 589~594

## 1. まえがき

グリース研究会では、リチウムグリースを主体として1970年から継続してグリースの軸受潤滑寿命、いわゆるグリース寿命に関連した照合試験を数多く行い、グリース寿命に及ぼす諸因子の解明を試みてきた<sup>1,2)</sup>。

前報<sup>3)</sup>では、寿命試験機を用いてグリース寿命に及ぼす酸化防止剤の影響と、その寿命に至るまでの間の性状変化を調べるとともに静的条件下での鋼板薄膜試験を実施し、異なる化学構造の酸化防止剤を添加したグリースの劣化挙動について報告した。

近年、高温用グリースとしてウレアグリースが市場で多く使用されている。本報では検討用に試作した脂肪族ジウレアを用いて、グリース寿命試験と劣化過程について共同研究を行った。

## 2. 試験方法

## 2.1 供試グリース

供試グリースの組成と性状を表1に示す。試作したウレアグリースUAには既報<sup>1)</sup>と同じく、基油はパラフィン系鉱油を用い、増ちょう剤としてジウレアを用いた。ジウレアの原料は、ラウリルアミン(脂肪族アミン)と4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートを使用した。グリースは、アミン原料およびジイソシアネートを基油中に加えて反応させることにより調製した。また、添加剤としてN-フェニル-1-ナフチルアミン(酸化防止剤)を用い、ちょう度は2号に調製した。

さらに、前々報<sup>4)</sup>で検討した、増ちょう剤としてステアリン酸リチウムを用いたリチウムグリースCを比較データとして掲載した。

今回用いたウレアグリースUAは、リチウムグリースCに比べ滴点が高く、温度変化に伴う不混和ちょう度変化が小さい。また、ロール安定度試験結果から、ウレアグリースUAは、リチウムグリースCに比べ厳しい温度条件でありながらちょう度変化が小さくせん断安定性が優れている。

## 2.2 試験方法

**2.2.1 軸受グリース寿命試験** 試験条件を表2に示す。試験機はASTM型グリース寿命試験機(旧ASTM D 1741)と曾田式グリース寿命試験機を用いた。試験機の構造は既報<sup>1)</sup>と同じで、いずれも軸受外輪温度を140℃に制御して試験を実施した。

**2.2.2 試験軸受** 試験軸受は、同一型番で同一ロットのものを使用し、ラジアルすきまが20~25 μmの範囲の玉軸受を選定した。試験温度を考慮して試験軸受には耐熱処理を施したものを使用した。また、グリース封入量は軸受空間容積の約40%で、ASTM型は6306 ZZで5.4±0.1 g、曾田式は6204 ZZで1.9±0.1 gとした。

\*構成: 清水健一(主査, 不二越), 辻 真悟(幹事, コスモ石油ルブリカンツ), 木村 浩(協同油脂), 岡村征二(日本グリース), 篠田憲明(昭和シェル石油), 木下広嗣(新日本石油), 小宮広志(ジェイテクト), 小松崎茂樹(元 東京農工大), 鈴木政治(日本精工), 曾根康友(鉄道総研), 中 道治(日本精工), 澁谷善郎(日本礦油), 長野克己(新日鐵化学), 三上英信(NTN), 広中清一郎(首都大), 若林利明(香川大), 藤浪行敏(出光興産), 南 一郎(岩手大)

The Report of Joint Research on the Lubricating Grease Life and the Degradation Process of Urea Greases

By Research Group on Lubricating Greases

Words: tribology, grease life, degradation process, urea grese, rolling bearing, lubrication

表 1 供試グリースの組成と性状

グリース記号		評価方法	ウレアグリース UA	リチウムグリース C	
増ちょう剤	種類	—	脂肪族ジウレア	ステアリン酸リチウム	
	含有率, mass %	—	13.2	20.0	
基油	種類	—	パラフィン系鉱油	パラフィン系鉱油	
	含有率, mass %	—	86.3	79.5	
	動粘度, mm <sup>2</sup> /s	40℃	JIS K 2283	102.6	99.05
		100℃		11.37	11.05
粘度指数	—	97		97	
酸化防止剤	種類	—		N-フェニル-1-ナフチルアミン	N-フェニル-1-ナフチルアミン
	含有率, mass %	—	0.5	0.5	
混和ちよう度	25℃	JIS K 2220 7	290	285	
	25℃	JIS K 2220 7	280	274	
不混和ちよう度	110℃	JIS K 2220 7 準拠	—	359	
	140℃	JIS K 2220 7 準拠	280	—	
滴点, ℃	—	JIS K 2220 8	260 以上	213	
蒸発量, mass %	110℃, 22 h	JIS K 2220 10 準拠	—	0.07	
	140℃, 22 h	JIS K 2220 10 準拠	0.34	—	
離油度, mass %	110℃, 24 h	JIS K 2220 11 準拠	—	3.1	
	140℃, 30 h	JIS K 2220 11 準拠	5.4	—	
酸化安定度, kPa	110℃, 100 h	JIS K 2220 12 準拠	—	40	
	110℃, 200 h		—	170	
	110℃, 300 h		—	320	
	110℃, 400 h		—	390	
	110℃, 500 h	—	450		
	140℃, 24 h	JIS K 2220 12 準拠	30	—	
	140℃, 120 h		150	—	
	ロール安定度	110℃, 165 rpm, 1 h	ASTM D 1831 準拠	—	386
110℃, 165 rpm, 2 h		—		408	
110℃, 165 rpm, 4 h		—		436	
110℃, 165 rpm, 24 h		—		440 <	
140℃, 165 rpm, 1 h		ASTM D 1831 準拠	319	—	
140℃, 165 rpm, 2 h			320	—	
140℃, 165 rpm, 4 h			321	—	
140℃, 165 rpm, 24 h			405	—	
カルボニル吸光度比*, 1 710 cm <sup>-1</sup> /720 cm <sup>-1</sup>	—	—	0.08	0.03	

\*—CO の吸収 (1 710 cm<sup>-1</sup> 付近の極大値) / —CH の吸収 (720 cm<sup>-1</sup>) として算出

表 2 寿命試験の条件

試験機	軸受	グリース 封入量, g	荷重, N		回転速度, rpm	軸受外輪 温度, ℃	運転 サイクル	寿命の判定
			ラジアル	アキシアル				
ASTM 型	6306 ZZ	5.4±0.1	221	178	3 500	140	連続, 断続運転	過電流, 昇温, 騒音
曾田式	6204 ZZ	1.9±0.1	14	23	10 000	140	連続運転	トルク大, 昇温, 騒音

## 2.3 評価条件

2.3.1 試験者 試験者 (A~M) は, それぞれ個別の機関であり, ウレアグリース UA の各

試験を表 3, 表 4 に示した各試験者ごとに 2 回または 3 回繰り返して試験を実施した。

2.3.2 寿命比 各試験者はまず軸受が寿命に

至るまでの試験を所定の回数実験し、算術平均しその試験者の実験における平均寿命を求めた。さらに、この平均寿命時間を100%とし、これに対する割合を寿命比として定義して、各試験者ごとに所定の寿命比となる時間で打切り試験を行った。そして、この寿命比を時間軸として用いることで、異なる試験者間の各評価項目の時間変化を比較することとした。

**2.3.3 連続運転，断続運転** 連続運転は所定の条件にて休止することなく行った。断続運転については20 h 運転，4 h 休止のサイクルで行った。

**2.3.4 カルボニル吸光度比** 赤外線吸収スペクトル分析において、酸化劣化の進行に伴い発生する  $-C=O$  基の吸収 ( $1710\text{ cm}^{-1}$  付近) の極大値とグリース中の炭化水素に帰属する  $-CH$  の吸収 ( $720\text{ cm}^{-1}$  付近) との比をカルボニル吸光度比とし酸化劣化の指標とした。

### 3. 試験結果と考察

#### 3.1 寿命試験結果

ASTM 型試験機および曾田式試験機での寿命試験結果を表3、表4に示す。それぞれの寿命時間についてワイブルプロットした結果を図1、図2に示す。ASTM 型では、グリース UA の連続運転の寿命は  $L_{10}=176\text{ h}$ 、 $L_{50}=620\text{ h}$ 、断続運転の寿命は  $L_{10}=174\text{ h}$ 、 $L_{50}=436\text{ h}$  であり、連続運転の  $L_{50}$  において若干長寿命の傾向を示した。一方、曾田式では、連続運転の寿命は  $L_{10}=690\text{ h}$ 、 $L_{50}=1171\text{ h}$  であり ASTM 型に比べて長寿命の傾向を示した。

#### 3.2 寿命試験でのグリース劣化過程

グリース劣化の進行パターンについて各試験者の結果をまとめて検討した。ASTM 型と曾田式では、試験条件が異なるので、両者の差異を確認するために別々にまとめた。

寿命比に対するウレアグリース UA の漏洩率を図3、図4に、酸価変化を図5、図6に示す。

これらの結果から、ウレアグリース UA の漏洩率は寿命比20%まで急激に増加し、その後寿命に至るまでは大きく進行しない傾向を示した。この傾向について、ASTM 型の運転サイクルお

表3 ASTM 型試験機によるウレアグリース UA の寿命試験結果

試験者	グリース寿命時間, h	
	連続運転	断続運転
A	589	—
	704	—
	383	—
	278*1	—
	278*1	—
B	585	—
	834	—
	1094	—
C	1199	—
	1103	—
	831	—
D	174	320*1
	172	360*2
	384	—
E	—	640
	—	420
	—	420
F	—	180
	—	260
	—	220
G	—	353
	—	340
	—	480
	—	490*1
	—	451*2
H	—	520
	—	564
	—	1067
算術平均	671	455
10%寿命： $L_{10}$	176	174
50%寿命： $L_{50}$	620	436
ワイブル勾配： $e$	1.5	2.0

\*1 規定量の1/2 (容積率20%)

\*2 規定量の1/3 (容積率13%)

よび ASTM 型と曾田式の運転条件の違いによる相違は認められなかった。

酸価変化については、ASTM 型ではいずれの運転サイクルにおいても試験開始から徐々に増加し、寿命に至る傾向を示した。一方、曾田式では、試験開始から寿命比20%までは顕著な酸価増加が認められ、その後大きな変化はないが、寿命比

表 4 曾田式試験機によるウレアグリース UA の寿命試験結果

試験者	グリース寿命時間, h
	連続運転
I	696
	1 407
	862
J	934
	1 267
	960
K	892
	1 368
L	—
	1 558
	1 653
	1 322
M	1 296
	720
	1 388
算術平均	1 166
10 % 寿命: $L_{10}$	690
50 % 寿命: $L_{50}$	1 171
ワイブル勾配: $e$	3.6

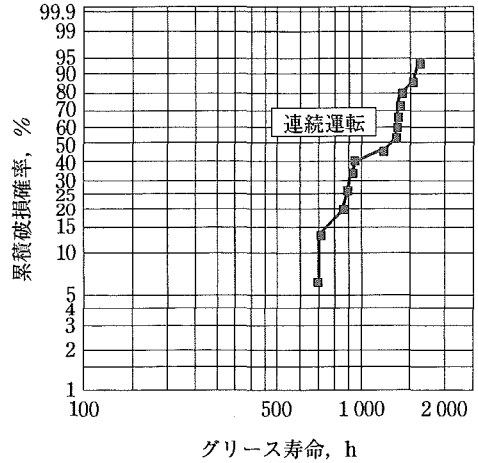


図 2 ウレアグリース UA におけるグリース寿命のワイブル分布 (曾田式)

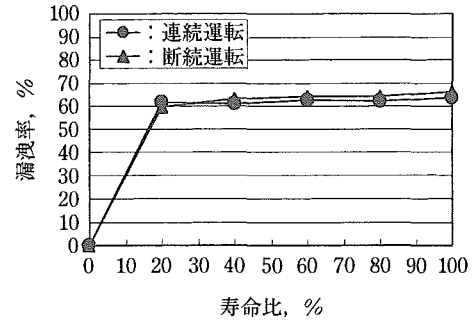


図 3 ウレアグリース UA の漏洩率 (ASTM 型)

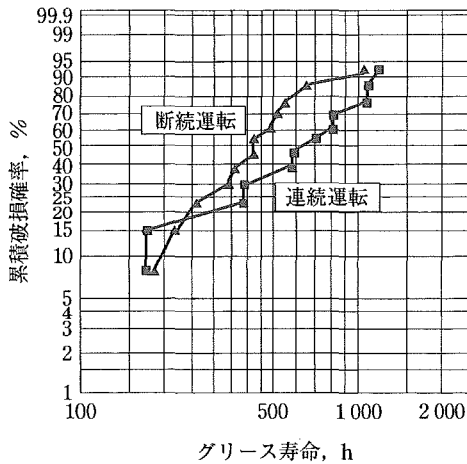


図 1 ウレアグリース UA におけるグリース寿命のワイブル分布 (ASTM 型)

80% から寿命に達するところでふたたび顕著な酸価増加が認められた。しかし、このことに関しては、母集団が少ないことから今後の検討課題としたい。

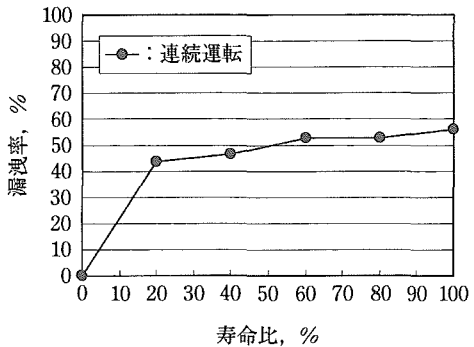


図 4 ウレアグリース UA の漏洩率 (曾田式)

以上のことから、漏洩率と酸価増加は異なる挙動を示すことがわかった。一方、前報<sup>3)</sup>の結果では、リチウムグリースの漏洩率においては徐々に増加傾向を示しており、酸価変化においては、ASTM 型、曾田式ともに急激な増加傾向を示した。このことからウレアグリースとリチウムグリ

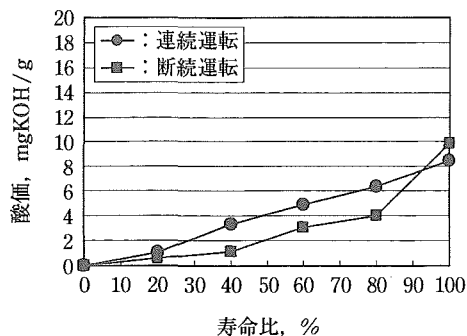


図5 ウレアグリース UA の酸価変化 (ASTM 型)

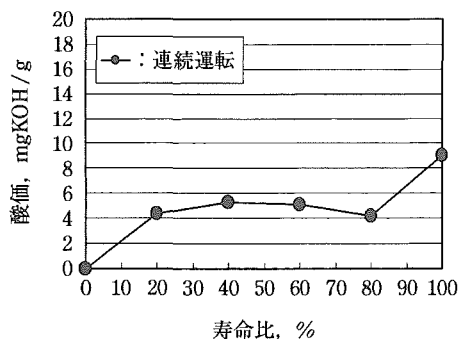


図6 ウレアグリース UA の酸価変化 (曾田式)

ースでは、劣化の進行パターンが異なることを示唆していると考えられる。

### 3.3 ASTM 型試験における漏洩率

図3に示した結果では、ウレアグリース UA の漏洩率は寿命比 20% まで急激な増加が認められた。そこで、この漏洩率の増加についてより詳細に調べるために、前述の ASTM 型の連続運転条件において、試験開始から寿命比 20% に相当する 134.2 h よりも短い期間における漏洩率の経時変化について調べた。さらに、グリースの封入量の影響として規定の 1/2 および 1/3 においても併せて調べた。試験結果を図7に示す。

この結果から、グリース UA の漏洩率の増加は 20 h で顕著な増加が見られ、その後 100 h まではこの増加傾向は大きく進行しなかった。本検討では試験の最短時間が 20 h であるが、実際のグリース UA の漏洩はかなり初期の段階で起きていると考えられる。

また、グリース封入量の影響については、試験時間と漏洩率との関係において、封入量を変更し

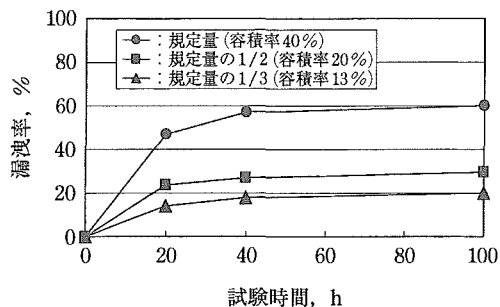


図7 ウレアグリース UA の漏洩率の経時変化 (ASTM 型)

ても同様の傾向を示した。ウレアグリースの最適封入量については今後の検討課題として考えたい。

### 3.4 鋼板薄膜加熱試験結果

供試ウレアグリース UA の高温での酸化安定性を確認するための静的試験として鋼板薄膜加熱試験を実施した。また、前々報で検討したりチウムグリース C を比較試料とした。鋼板薄膜加熱試験は、SPCC 鋼板に厚さ 2 mm でグリースを塗布し、温度 110℃、500 h および 140℃、100 h で行った試験後の酸価、蒸発減量、カルボニル吸光度比について経時変化により評価した。試験結果を図8に示す。

この結果から、いずれの温度条件 (110℃、140℃) においても蒸発減量、酸価およびカルボニル吸光度比は時間とともに増加する傾向が認められた。

また、いずれの条件においてもリチウムグリース C に比べウレアグリース UA のこれらの値が小さく、ウレアグリース UA のほうが高温での酸化安定性に優れていることがわかる。また、140℃のほうが 110℃に比べ、これらの値の差が顕著であることは、ウレアグリース UA のほうが高温での熱酸化安定性に優れていることを示唆している。

## 4. まとめ

鉱油系ウレアグリースで、ASTM 型グリース寿命試験および曾田式グリース寿命試験によるグリースの劣化過程を調べたところ、次の結果が得られた。

(1) ウレアグリースの寿命試験結果は、リチウ

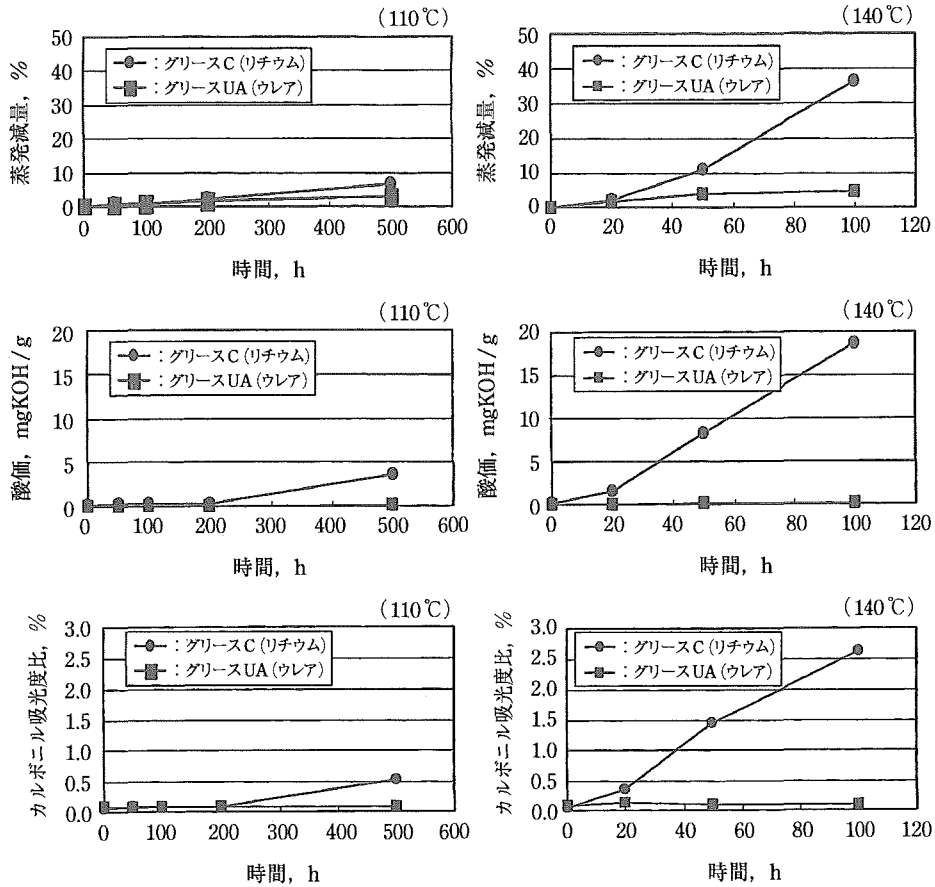


図8 鋼板薄膜加熱試験結果

ムグリースに比べASTM型、曾田式のいずれの場合についても長かった。また、曾田式ではASTM型に比べ長寿命になる傾向も示した。

(2) ウレアグリースは、リチウムグリースよりも寿命後の酸価が小さく劣化パターンが異なることがわかった。

(3) 鋼板薄膜試験では、蒸発減量、酸価およびカルボニル吸光度比は、リチウムグリースがいずれの値も時間とともに増加する傾向が認められた。一方、ウレアグリースではいずれの値も変化が少なく、特に高温下ではリチウムグリースに比べウレアグリースのこれらの値は極端に小さく、酸化安定性の差が顕著であり優れていることを確認した。

(4) 寿命試験結果では、寿命に至るまでの漏洩

率と酸価の経時変化は異なる傾向を示した。

(5) 本実験用に試作したウレアグリースの漏洩は、初期の段階で起こる傾向を示した。また、封入量を変更しても傾向に顕著な変化はなかった。

## 文 献

- 1) 日本潤滑学会グリース研究会：グリース共同研究報告(第1報)各種寿命試験機によるグリース寿命の評価, 潤滑, 10, 6 (1975) 463.
- 2) 日本トライボロジー学会グリース研究会：有機銅系化合物のグリース寿命への影響に関する共同研究報告, トライボロジスト, 42, 4 (1997) 281.
- 3) 日本トライボロジー学会グリース研究会：グリース寿命に及ぼす酸化防止剤の影響とその劣化過程に関する共同研究報告, トライボロジスト, 49, 3 (2004) 234.
- 4) 日本トライボロジー学会グリース研究会：劣化グリースと新品グリースとの混合によるグリース寿命に関する共同研究報告, トライボロジスト, 47, 3 (2002) 18.