

グリスの分析プロセスの検討

山 口 情^{*1}

関 浩 子^{*2}

【要 旨】

当センターでは、グリスの同定をしたいという相談がしばしば寄せられる。従来はグリスの判別には赤外分光分析を行っていたが、グリスに含まれる基油の影響が大きく、グリス同士では区別がつかないことも多かった。本研究では結合状態、元素組成、熱物性、形状の観点から分析を行い、得られる分析結果を整理し、分析プロセスの検討を行った。

1 はじめに

グリスは、主に基油と増ちょう剤と添加剤から構成されている半固体状の潤滑剤である¹⁾。産業分野で広く使用されている材料であり、当センターにおいてもグリスに関連した様々な相談事例がある。装置の組み立て時や使用時に、意図せず周辺の部品にグリスが付着し不具合が発生する、というような内容もよくある相談事例の一つである。

このような不具合の原因究明のために、往々にして定性的な分析を求められることが多い。有機物の分析の代表的な方法の1つは赤外分光分析（FT-IR）で、当センターでもグリスの分析に用いている。しかしながら、グリスの分析では基油の成分の影響が大きく、基油に同じ系統のものが使われていた場合は、定性が困難となることが多い。

本研究では結合状態、元素組成、熱物性、形状の観点から分析を行い、得られる分析結果を整理し、分析プロセスの検討を行った。また、グリスを基油と基油を保持する増ちょう剤に分離することで有利な結果が得られるかを検討した。分析機器は、当センターで保有する機器を用いた。

2 実験方法

2. 1 実験準備

検討を行うために7種類のグリスを準備した。産業用途で広く使用されているリチウム系増ちょう剤を使用したものを中心に選定し、比較のためカルシウム系増ちょう剤を使用したものやモリブデンを添加したものも選定した。用意した試料と使用されている増ちょう剤は表1のとおり。試料の保管にはスクリー管を用いた。

表1 用意したグリスと増ちょう剤

試料No.	増ちょう剤の種類	メーカー
試料1	リチウム系	A社
試料2	リチウム系	B社
試料3	リチウム系	C社
試料4	リチウム系	D社
試料5	カルシウム系	C社
試料6	リチウム系+モリブデン	A社
試料7	リチウム系+モリブデン	C社

2. 2 グリスの分離

グリス 50mg とヘキサン10mL をスクリー管に入れ、超音波照射で攪拌。その後、スクリー管を静置し、上澄み液と沈殿物に分離した。取り出した沈殿物をさらにヘキサン10mL で洗浄し、増ちょう剤の試料とした。また上澄み液は基油の試料とした。

*1 中丹技術支援室 副主査

*2 基盤技術課 副主査

2. 3 赤外分光分析 (FT-IR)

分析装置は島津製作所製 IRPrestige-21 を使用した。検出器は ATR 検出器 (ZnSe プリズム) を用いた。試料は無処理のグリス、増ちょう剤、基油の3パターンで行った。グリスはプリズム上に直接塗布し、増ちょう剤と基油については適量をプリズム上に滴下しヘキサンを蒸発させた。

2. 4 蛍光X線分析 (XRF)

装置はリガク製 ZSX Primus II を使用した。分析プログラムは装置に予め備えられている EZ スキャンモードで実施した。試料はグリスのみを対象とした。

試料作成の方法は濾紙法と油固化法の2つを用いた。濾紙法では専用の濾紙にグリス塗布 (15mg) した。油固化法では加熱して溶かした 12-ヒドロキシステアリン酸とグリスを重量比 2 : 1 で混合して ϕ 10mm のアルミリングの型に流し込んで固めた^{2) 3)}。

2. 5 示差走査熱量測定 (DSC)

島津製作所製 DSC60-A を使用し、無処理のグリスの分析を行った。試料はアルミセルに投入し、条件は開始温度 30℃、終了温度 300℃、昇温速度 10℃/min、N₂ 雰囲気とした。分析は試料毎に3回行い、試料量は表2のとおりとした。

表2 DSC での試料量

試料No.	試料量/mg		
	1回目	2回目	3回目
1	14.9	6.7	4.4
2	16.3	6.7	3.8
3	18.6	3.6	5.7
4	13.0	1.6	5.5
5	23.2	2.4	5.0
6	14.2	3.3	4.5
7	11.2	1.6	3.3

2. 6 走査電子顕微鏡観察

装置は日本電子製 JSM-IT-300HR/LA を使用し、加速電圧 5kV、WD10mm で観察を実施した。観察対象は増ちょう剤で、シリコンウエハ上に滴下し、ヘキサンを蒸発させた後、Au-Pd スパッタにより導電性を付与した。

倍率は 10,000 倍と 30,000 倍で、増ちょう剤が密集している部分と疎らになっている部分を観察箇所とした。

2. 7 レーザ一回折式粒度分布測定

石英製のバッチセルに増ちょう剤を投入し、島津製作所製 SALD-2300 で測定した。分散媒はヘキサンを使用した。屈折率の設定はステアリン酸リチウムの値を参考とした。

3 結果及び考察

3. 1 赤外分光分析

3. 1. 1 無処理のグリス

無処理のグリスの FT-IR の結果は図1のとおり。試料2のみ一見して違いがわかる結果となった。その他の試料はほとんど同じスペクトルを示している。特にリチウム系増ちょう剤を使用している試料1、3、4、6、7については差が見られなかった。試料5については 1,500~1,600cm⁻¹ のピークにわずかな違いが確認できた。

3. 1. 2 増ちょう剤

増ちょう剤の分析結果は図2のとおり。リチウム系増ちょう剤とカルシウム系増ちょう剤の半別が無処理グリスよりも容易になり、またデータベースでの検索で増ちょう剤の種類の同定が可能であった。

3. 1. 3 基油

基油の分析結果は図3のとおり。試料2以外の試料に違いは見られず、無処理グリスの分析結果は基油の影響が大きく出ていることが確認できた。

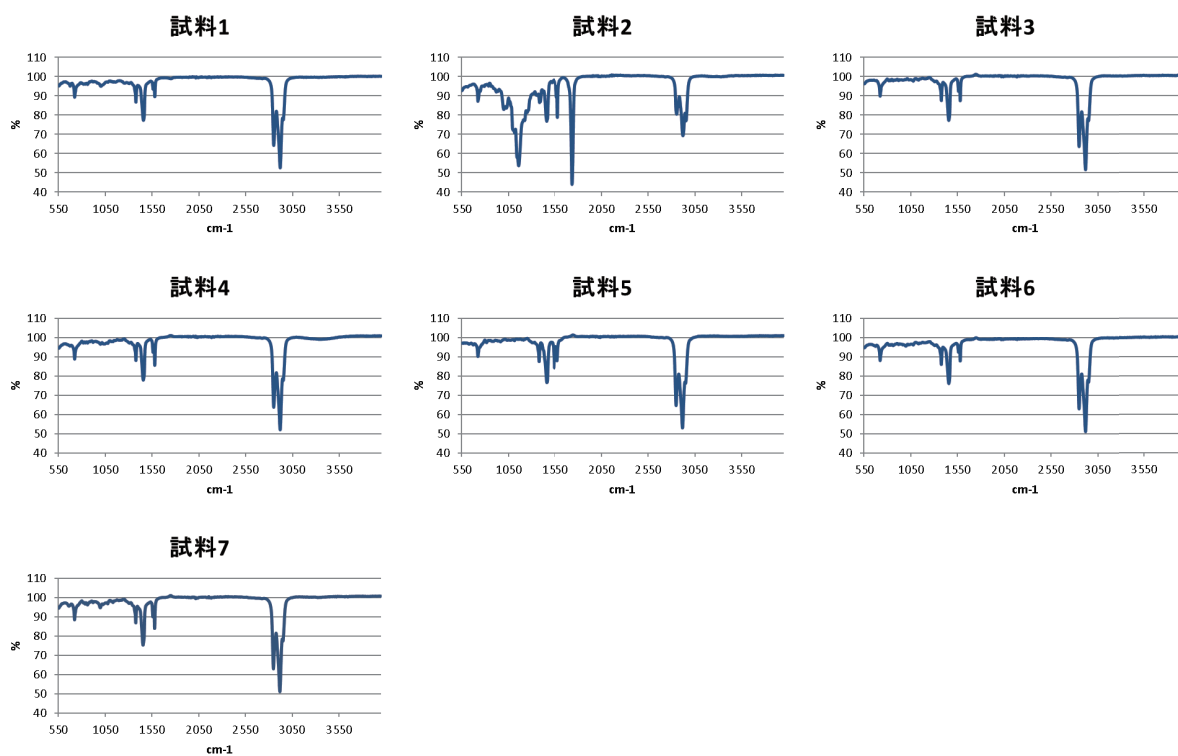


図1 無処理グリスのFT-IR 結果

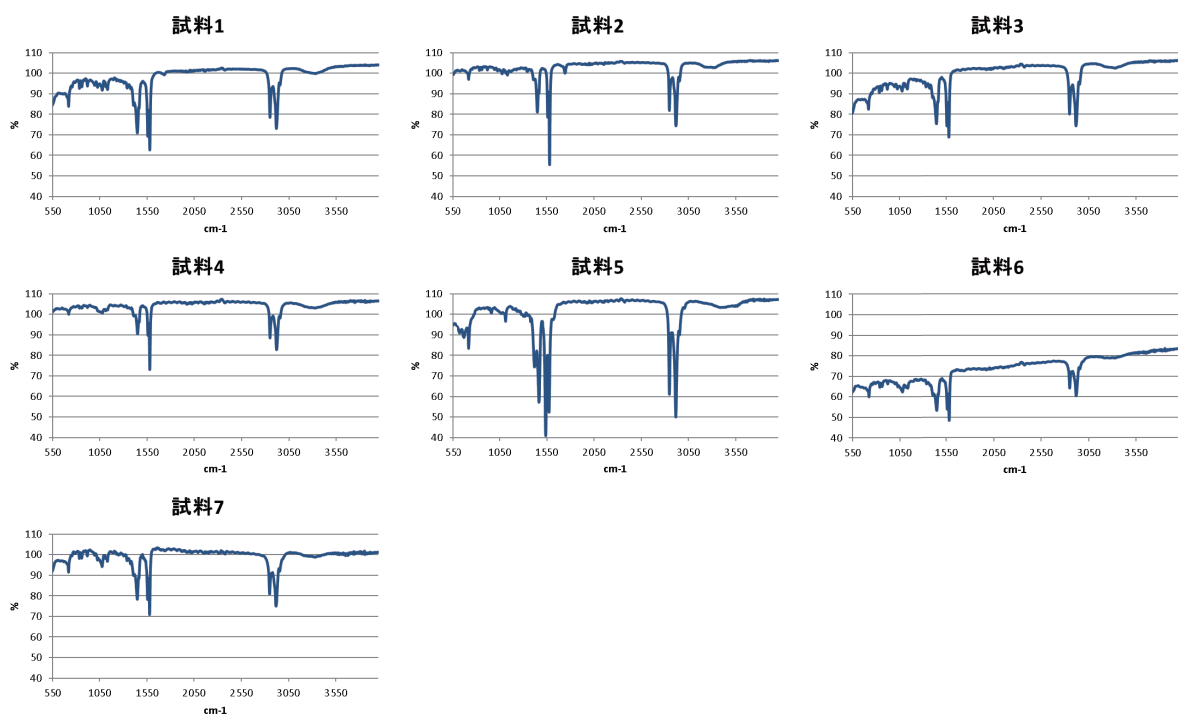


図2 増ちょう剤のFT-IR 結果

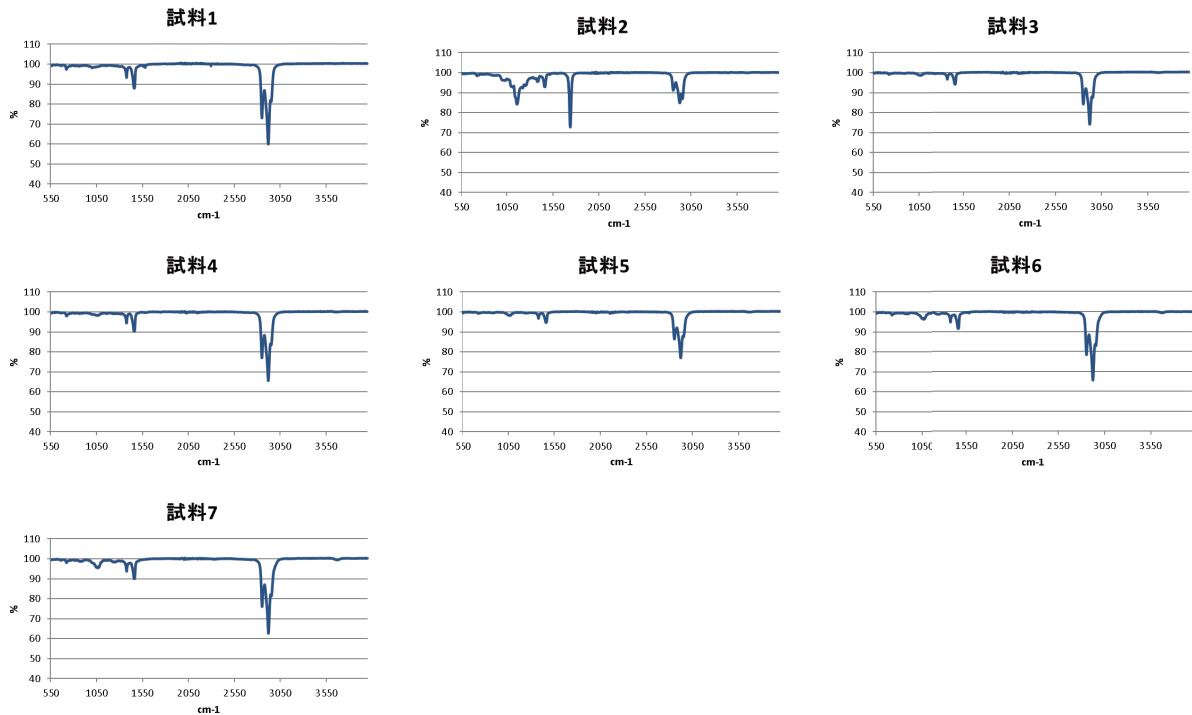


図3 基油のFT-IR 結果

3. 2 蛍光X線分析

分析結果は表3のとおりで、試料調整の方法別に分けて表示した。各元素別に概略定量値を記載している。

今回分析した7試料ではP、S、Ca、Zn、Mo、Ba（表2中で黄色強調）の含有の有無や概略定量値がグリスの判別に資する情報と考えられた。特にMoやBaについては、含有の有無のみで判別で

きる可能性がある。

濾紙法での分析結果におけるC、O、Siは濾紙から、Cr、Feは分析に使用するステンレス鋼製のホルダーからも検出されていると思われる。また油固化法のC、Oはフラックスからも検出されていると思われる。

試料の前処理方法の特徴に目を向けると、濾紙法は、前処理が簡便、信号量が多く得られるなど

表3 濾紙法と油固化法によるグリスのXRF 結果

	試料 No.	概略分析値(wt%)																
		C	O	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Cr	Fe	Zn	Nb	Mo	Ba
濾紙法	1	88.6489	9.531	0.0288	N.D.	N.D.	0.0041	0.1858	1.0957	N.D.	N.D.	0.4781	0.0016	0.0017	0.0243	N.D.	N.D.	N.D.
	2	73.9306	25.9424	N.D.	N.D.	N.D.	0.0042	N.D.	0.054	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.016	N.D.	N.D.	N.D.	0.0671
	3	93.6083	5.9012	N.D.	N.D.	N.D.	0.0033	0.0133	0.03347	N.D.	N.D.	0.1344	0.0023	0.0011	0.015	N.D.	N.D.	N.D.
	4	92.0023	7.1475	0.0105	N.D.	N.D.	0.0025	0.1881	0.6329	N.D.	0.0033	N.D.	N.D.	0.0014	0.0115	N.D.	N.D.	N.D.
	5	91.2404	7.0041	0.0718	0.0168	N.D.	0.0029	0.0017	0.1973	N.D.	N.D.	1.4613	0.0015	0.0021	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
	6	87.4879	9.4048	0.0209	N.D.	0.0065	0.0109	0.0901	2.5906	0.0196	N.D.	0.3065	N.D.	0.003	0.0134	N.D.	0.0457	N.D.
	7	87.2815	9.9273	0.0603	N.D.	N.D.	0.0085	0.1771	2.169	0.0148	N.D.	0.3143	N.D.	0.0023	0.0238	N.D.	0.0211	N.D.
油固化法	1	83.8977	15.3877	N.D.	N.D.	N.D.	0.0073	0.076	0.4341	N.D.	N.D.	0.1379	N.D.	0.0029	0.0564	N.D.	N.D.	N.D.
	2	77.1866	22.7736	N.D.	N.D.	N.D.	0.0045	N.D.	0.018	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.0011	N.D.	N.D.	N.D.	0.0161
	3	85.5071	14.2743	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.0045	0.155	N.D.	N.D.	0.0547	N.D.	N.D.	0.0044	N.D.	N.D.	N.D.
	4	84.759	14.9567	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.0499	0.1892	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.0452	N.D.	N.D.	N.D.
	5	84.3657	15.1444	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.0855	N.D.	N.D.	0.4045	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
	6	84.6768	14.3297	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.0409	0.58	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.004	0.0322	0.0013	0.1112	N.D.
	7	82.6284	16.3919	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.0865	0.5937	N.D.	N.D.	0.1252	N.D.	0.0042	0.0714	N.D.	0.0987	N.D.

のメリットがある一方、繰り返し分析に不向きである点や不均一な試料となる点がデメリットとして挙げられる。油固化法は繰り返し分析ができる点や均一かつ任意の大きさの試料を作製できる点がメリットで、フラックスに混合するため信号量が少ないことがデメリットであった。試料量が少ない場合や定性的な情報を得たい場合は濾紙法が適しており、分析後の試料を保管する必要がある場合や簡易定量値をグリスの判別に利用する場合は油固化法が適していると考ええる。

3. 3 示差走査熱量測定

測定の結果を図4に示す。

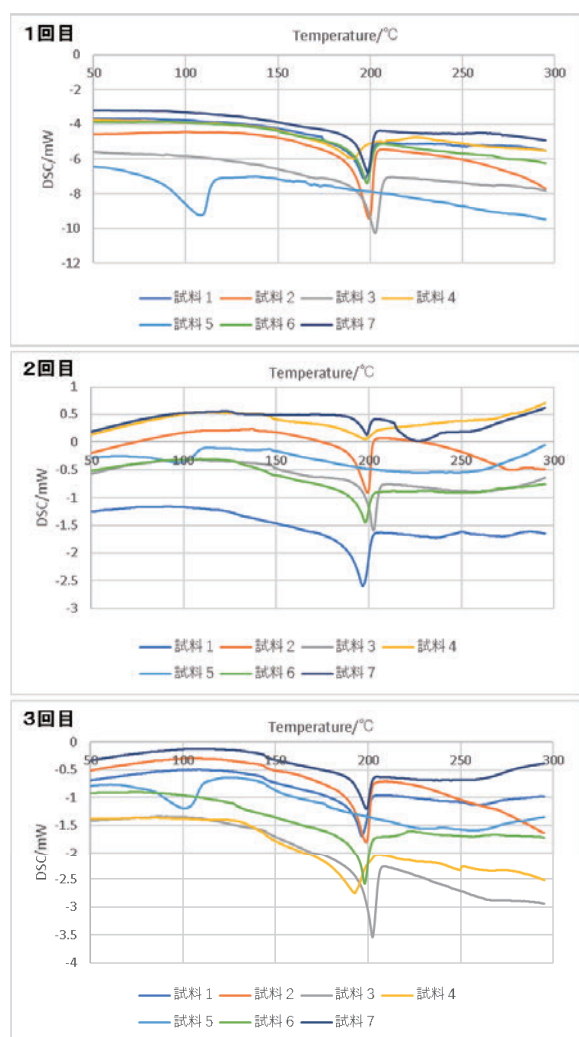


図4 DSCの結果

リチウム系増ちょう剤を使用した試料5以外のものは 200°C付近で吸収ピークのトップを迎え、試料5のみは 100°C付近に吸収ピークのトップが見られた。この熱の吸収は増ちょう剤の融解に起因するものと考えられ、このピークを確認するだけで増ちょう剤の種類を判別できる可能性がある。

表4はそれぞれのグリスの1回目、2回目、3回目のDSC ピーク温度である。同じリチウム系増ちょう剤を用いたグリスであっても試料4以外は繰り返し測定しても再現性が良く、ピークトップの現れる温度によりグリスを区別できる可能性が示唆された。試料4は元々、DSC ピークが低く、試料量が少なくなるとさらにピークが曖昧になり、DSC ピーク温度がばらついたものと推測する。

試料量が5mg 程度の少量であってもピークを確認することができたが、ベースラインには乱れが見られるため、これを避けるためには 10～20mg 程度の試料が必要と思われる。

表4 DSC ピーク温度

試料No.	ピーク温度/°C		
	1回目	2回目	3回目
1	196.84	196.7	196.63
2	199.35	199.42	199.05
3	202.93	202.38	202.27
4	191.48	197.97	193.02
5	108.05	97.15	100.91
6	198.34	198.16	197.97
7	198.98	199.12	199.22

3. 4 走査電子顕微鏡観察

密部分の 10,000 倍の増ちょう剤の二次電子像を図5に示す。試料1、試料3及び試料7はほぼ同じ形状が見てとれるが、試料2や試料5、試料6は増ちょう剤の太さなどに違いが見られる。特に試料2については、他のリチウム系増ちょう剤と比較しても明らかな違いがわかる。

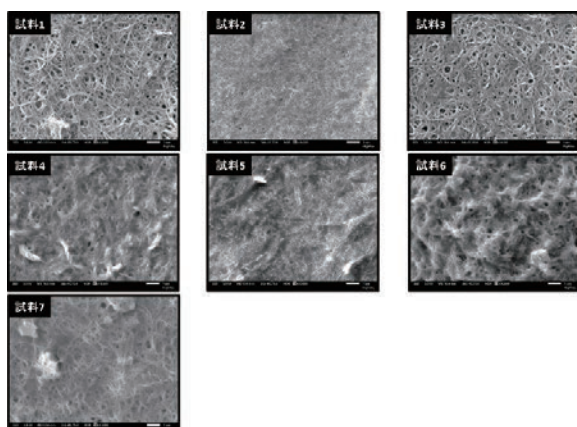


図5 密部分の二次電子像 (10,000 倍)

密部分の 30,000 倍の増ちよう剤の二次電子像を図6に示す。10,000 倍の像では同じ太さに見えた試料1と試料3にもその形状に違いが確認できた。

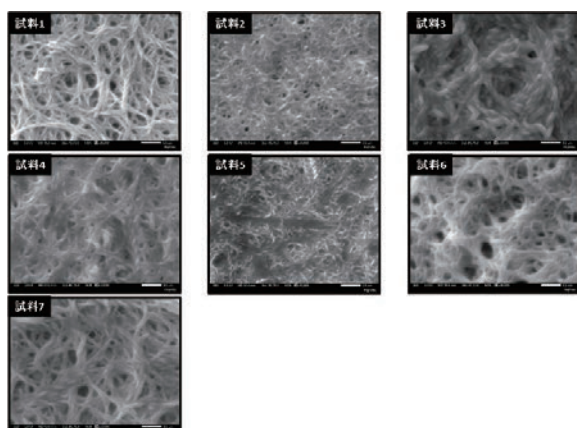


図6 密部分の二次電子像 (30,000 倍)

同様に疎部分の 10,000 倍と 30,000 倍の増ちよう剤の二次電子像をそれぞれ図7、8に示す。10,000 倍の観察像では密部分の観察像と同様に試料2と試料5が他の試料と大きく違う様子が確認できた。また 30,000 倍の観察像では、試料2の方が試料5よりも短い形状であることがわかった。

走査電子顕微鏡では増ちよう剤の集合体の形状を比較する方法と、増ちよう剤単体の形状で比較する方法が考えられる。

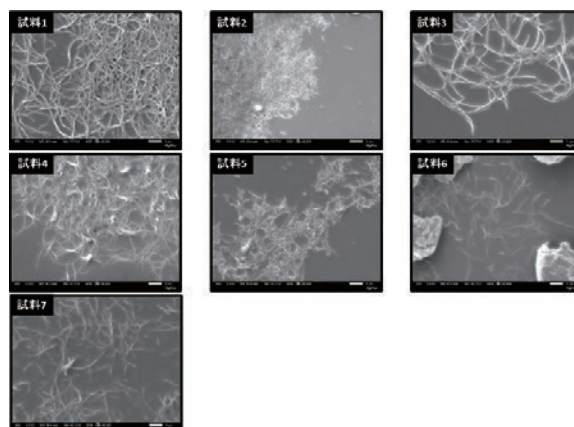


図7 疎部分の二次電子像 (10,000 倍)

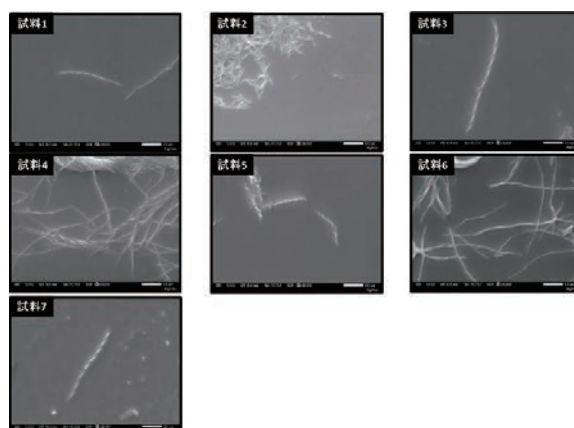


図8 疎部分の二次電子像 (30,000 倍)

しかしながら、前者の方法ではその形状を客観的に示すことが難しい。また後者の方法では、太さ、長さ、ピッチが指標として考えられるが、電子顕微鏡は局所的な観察となるため、数多くの増ちよう剤の形状を測定しなければ、代表的な数値を得られないという難しさがある。シリコンウエハ上に均一に増ちよう剤を分散させることや画像処理と組み合わせることにより、増ちよう剤の違いを客観的なデータとして示せる可能性がある。

3. 5 レーザー回折式粒度分布測定

それぞれの試料のメディアン径、モード径、平均径を表5に示す。

メディアン径、モード径、平均径において、リ

チウム系増ちょう剤同士でも試料間で違いが見られた。しかしながら、前述の走査電子顕微鏡での観察結果と一致していない部分もあり、増ちょう剤の形状を反映しているとは言いがたい。この測定方法ではレーザー光の回折パターンから球相当径を導き出すものであるため、繊維状の増ちょう剤の測定に不向きであったと思われる。また増ちょう剤は互いに絡み合いやすい形状となっているため、二次粒子的に結合する可能性も高い。分散剤による二次粒子の解消などの前処理条件が確立できれば簡便な形状の評価方法として使用できる可能性がある。

表5 粒度分布測定の結果

	メディアン径(μm)	モード径(μm)	平均径(μm)
試料1	23.007	38.843	18.437
試料2	25.328	100.628	20.711
試料3	70.670	127.664	23.517
試料4	13.450	19.023	10.046
試料5	8.274	7.343	8.117
試料6	19.709	30.617	16.658
試料7	44.698	127.664	18.052

4 まとめ

本研究では、新品のグリスを対象として様々な分析・測定を行い、グリスの定性プロセスについて検討した。

FT-IR では、従来どおりのグリスをそのまま分析する方法でも違いが見られるものもあったが、基油と増ちょう剤を分離することで、基油の影響を除き、増ちょう剤の種類を特定しやすくなることがわかった。

XRF では、各グリスに含まれる元素の違いでそれぞれのグリスの判別をできそうなことがわかった。濾紙法と油固化法のそれぞれの特徴を把握できた。

DSC では、グリスを分離しなくても DSC ピーク温度により増ちょう剤の種類が判別できる可能性

が示唆された。

SEM による観察では、分離した増ちょう剤の観察を行うことで、同じ種類の増ちょう剤でも形状の違いが見られる可能性があった。

粒度分布測定では、それぞれの試料でメディアン径などに違いが見られたが、SEM の観察結果と一致せず、どのような原因が結果に影響を及ぼしているのかは不明であった。

5 考察

実際にグリスの定性を行う際には、ケースバイケースの対応となるが、まずはグリスを無処理かつ少量で分析できる FT-IR と DSC による分析が良いと考えられる。その後状況に応じて、XRF や SEM などの違う観点の分析の実施や、グリスを増ちょう剤と基油に分離して分析を行うというプロセスが想定される。今回は実施していないが、テラヘルツ分光分析や GC-MS による基油や添加物の分析と組み合わせる方法も有効である。

市場で使用されて周辺環境からの影響を受けたグリスや経年劣化したグリスについては、本研究では対象としていない。実際に市場で使用されたグリスの分析をする場合は周辺環境の影響を考慮し、異物の混入や劣化による影響が少ない手法を選択することが望ましい。

(参考文献)

- 1) 神戸博太郎：油化学, 第5巻, 第4号, p193-202 (1956)
- 2) 川久 航介：蛍光X線分析法における試料調製 第8回 油固化法, リガクジャーナル 2019年 4月 50巻 1号 通巻111号
- 3) 中井 泉：蛍光X線分析の実際 第2版, p85-86