グリース技術によるエンジン補機用転がり軸受の白層剥離対策

Grease Technology to Prevent White Structure Flaking in Rolling Bearings for Engine Auxiliaries

髙原加奈子　K. TAKAHARA　三宅一徳　K. MIYAKE

Rolling bearings used in engine auxiliaries need to be resistant to white structure flaking and have high rust resistance, depending on where they are mounted. The countermeasure to white structure flaking, a type of early failure, is formation of tribofilm using an extreme pressure agent. Rust inhibitors work best when adsorbed on the surface to provide rust resistance. Therefore, it is necessary to understand the phenomena on the surface and design grease that can balance both properties. This study introduces research that clarified the surface reaction process of grease additives and efforts to balance white structure flaking resistance and high rust resistance.

Key Words: rolling bearing, white structure flaking, brittle flaking, hydrogen, grease, extreme pressure additive

1．はじめに

軸受には高い信頼性が求められ，長期にわたり性能を維持する必要がある．そのなかでも動力装置に分類されるエンジン補機用の軸受は，振動や衝撃荷重のかかる過酷な環境で長期間使用されるため，寿命が課題である．特に早期剥離は，計算寿命よりも非常に短期間で発生し，音や振動により製品が使用できなくなる．そのため，剥離対策として，軸受内部諸元の検討，鋼材および熱処理の最適化，グリース組成の適正化など多くの研究開発がされている．

剥離には，さまざまな形態があるが，特に問題となる早期剥離の一つに軌道の断面に柳状の白色組織（白層）を伴う剥離がある[1)]．このような剥離に対し，グリースによる対策として，添加剤技術を用いた研究が多くされている．しかしながら，グリースに用いる添加剤は用途に応じて多種多様であり，効果を見出した添加剤を使用しても，他の添加剤との併用などにより十分な効果が得られないことも多い．そのため，白層剥離に対する技術とともに耐防錆（せい）性など他の機能との両立も課題となる．本報では，白層剥離のメカニズムを説明し，それに対応するグリース技術の展開事例を解説する．

2．転がり軸受の白層剥離と発生メカニズム

2.1　転がり軸受の剥離

剥離は金属材料の疲労現象であり，発生起点により表面起点剥離と内部起点剥離に大別される[2)]．表面起点剥離は，表層剥離，圧痕起点剥離，およびその両方が複合的に影響する混合剥離の 3 種類に分類される．一方，内部起点剥離は，金属組織変化が伴わない介在物起点剥離と金属組織変化を起点とする剥離に分類され，この金属組織変化を起点とする剥離の一つに白層剥離がある（**図 1**）．この白層剥離は機械的強度が低い白層を起点としたクラックの進展で生じ，計算寿命の半分以下で軸受が破損することが多いため，防止する必要がある．

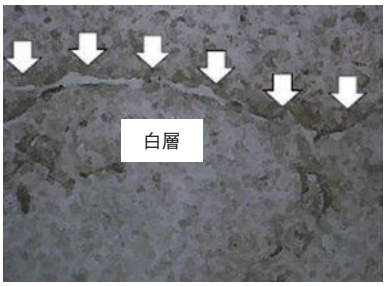

図 1　エンジン補機用軸受の白層事例
Observation of white structure

2.2　白層剥離発生メカニズム

白層は金属が組織変化し，純鉄に近いα鉄で構成されていることが，これまでの白層剥離に関する多くの研究成果から示された[3), 4)]．この組織変化を伴う白層剥離は，主に水素の影響と応力の影響が考えられており，それぞれの剥離メカニズムが提唱されている．

水素の影響による白層剥離は，水素が鋼中に侵入することで鋼の機械的強度が低下（水素ぜい化）して生じる[5)]．この場合，しゅう動部における水素発生の抑制と，発生した水素の鋼中への侵入抑制が対策となる．水素の発生に関しては，磯らの研究例があり[6)]，エンジン補機などを駆動する樹脂ベルトとプーリー間で発生する静電気による水の電気分解由来であるとした．さらに，軸受内部グリースに導電性を付与し，静電気の発生を抑制することで白層剥離対策が可能なことを提唱している[7)]．一方，水素の鋼中への侵入抑制に関しては，川村らが新生面の露出に着目した研究を行っている．この研究では，軌道と転動体の接触部における微小すべりによる油膜の破断で新生面が露出し，表面の金属原子が水分やグリースの分解を促進する触媒になると考えている．さらに，転がり軸受を用いた通電試験により白層剥離を再現し[8)]，耐摩耗添加剤の水素発生抑制効果を定量化[9)]したうえで耐摩耗添加剤による白層剥離抑制効果を確認している．

応力の影響による白層剥離は，軸受の負荷荷重増大やエンジンへ直接取り付けられることによる振動，衝撃の負荷といった過酷な使用条件により，エンジン補機より発生する振動や衝撃が転がり軸受に伝わり，その結果，転がり軸受の使用環境における振動・衝撃荷重負荷や面圧が大きくなることに起因する．さらに，オルタネーターの発電量増加に伴う軸受加減速度差の増大から，転動体と軌道の接触面ですべりを伴う条件で軸受が使用されることになり，鋼表面のせん断応力が増大し，塑性ひずみが発生する．これらの応力により，鋼の組織が変化したと考えられている．

以上，白層剥離に関して水素の影響と応力の影響についてそれぞれ紹介した．一方，吉崎らは，水素の影響と応力の影響を個別に考えるのではなく，白層生成は応力が主因であり，金属新生面で潤滑剤や水の分解により発生する水素が鋼中に侵入し，白層生成を助長すると考えた．**図2**に吉崎らの考える白層剥離発生メカニズムを示す[10)]．このメカニズムに基づき，二つの対策を検討した．対策の一つは，衝撃荷重の緩和および新生面露出の抑制による水素の発生および侵入防止を目的としたグリース膜の保持性向上である．もう一つの対策は，摩擦低減および新生面露出を抑制する添加剤被膜の形成である．以下にこれらの技術について紹介する．

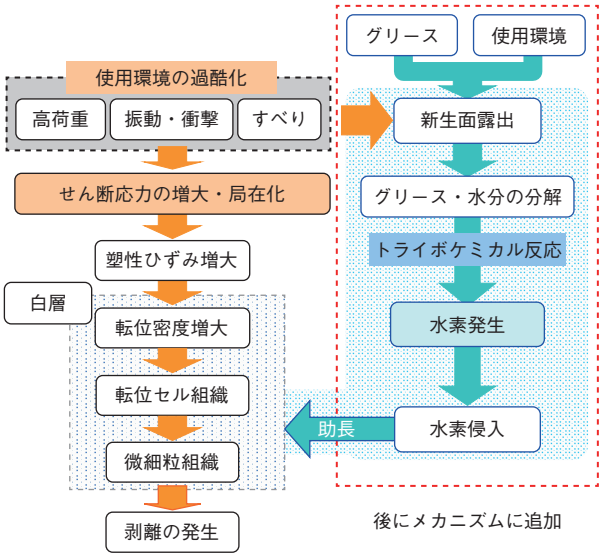

図2　白層剥離発生メカニズム[10)]
Mechanism of white structure flaking

3. エンジン補機用軸受の白層剥離対策

3.1　グリース膜による対策

グリース膜による対策グリースの組成と性状を**表1**に示す．油膜による衝撃荷重の緩和を目的として，動粘度および圧力粘度係数が大きく，油膜形成性に優れるアルキルジフェニルエーテル（ADE：Alkyl diphenyl ether）を基油として用いた．増ちょう剤にはグリース膜保持性が高い脂環式・芳香族混合ジウレア化合物を採用し，さらにアミン比率の調整で高ちょう度を維持しつつ増ちょう剤量を増加させ，グリース膜保持性を向上した[10)]．なお，比較として評価した従来グリースAは，基油および増ちょう剤はグリース膜保持性向上品と同様にADE油と脂環式・芳香族混合ジウレアであるが，アミン比率が異なる．

本グリースの特性を確認するため，光干渉による弾性流体潤滑（EHL：Elastohydrodynamic lubrication）膜厚測定装置を用いて，グリース膜保持性向上品と従来グリースAとのグリース膜厚さの違いを比較し，その結果を**図3**に示す．従来グリースAでは試験初期と比較して20分経過後は干渉縞の乱れが生じ，グリース膜厚さが初期の0.32 μmから0.08 μmに低下した．一方，

グリース膜保持性向上品は，20 分経過後も初期から変化がなく，長時間安定したグリース膜を保持した．また，本グリースの軸受における転動体の白層剥離寿命試験の結果を**図４**に示す．従来グリース A ではすべて早期に白層剥離が発生したのに対し，グリース膜保持性向上品では白層剥離が発生しなかった．これらのことから，アミン比率を調整することでグリース膜保持性を向上でき，白層剥離に有効な対策であることが明らかとなった．

表１　グリース膜保持性向上品の組成と性状
Composition and characteristics of grease with better grease film properties

	従来グリース A	グリース膜保持性向上品
増ちょう剤	脂環式／芳香族＋ウレア	脂環式／芳香族 ++ ウレア
基油	ADE	ADE
基油動粘度（40℃）	100 mm²/s	100 mm²/s
混和ちょう度	235	315

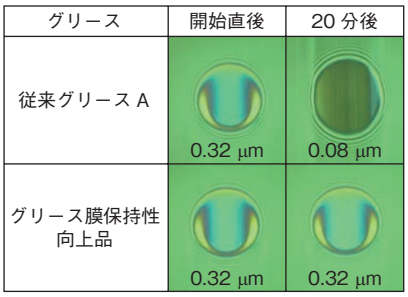

図３　干渉縞観察結果およびグリース膜厚さ
Measurement of interference fringe and grease film thickness

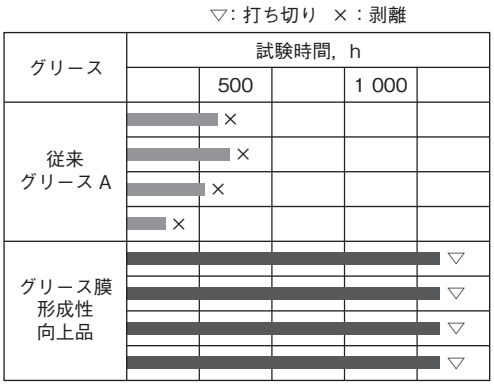

図４　白層剥離寿命試験結果
Life of bearings in white structure flaking test

3.2　添加剤被膜による対策

表２に添加剤被膜形成性を向上した対策グリースの組成と性状を示す．添加剤被膜形成性向上品も ADE を基油としているが，増ちょう剤にはグリース膜による対策品とは異なるウレアを用いている．添加剤は有機金属系極圧剤であるジアルキルジチオカルバミン酸アンチモン（SbDTC：Antimony Dialkyldithiocarbamate）である．

表２　添加剤被膜形成性向上品の組成と性状
Composition and characteristics of grease with better additive film properties

	従来グリース B	添加剤被膜形成性向上品
増ちょう剤	ウレア	ウレア
基油	PAO ／鉱油	ADE
基油動粘度（40℃）	55 mm²/s	100 mm²/s
極圧添加剤	なし	SbDTC

添加剤被膜形成性向上品と従来グリース B の白層剥離寿命試験結果を**図５**に示す．従来グリース B は，基油にポリ α オレフィン（PAO：Poly-α-Olefin）および鉱油，増ちょう剤に添加剤被膜形成性向上品と同じウレアを使用し，前述の極圧添加剤を用いていない．添加剤被膜形成性向上品は，従来グリース B と比較して耐白層剥離性を向上した．この添加剤被膜は，白層剥離寿命試験後軸受の表面元素分析の結果，酸化アンチモンを主体とした酸化鉄，酸化亜鉛などから形成された添加剤被膜であった．この SbDTC により表面に形成した添加剤被膜が，白層生成を助長する水素の発生と鋼中への侵入を抑制し，白層剥離対策として効果があることが示された[11]．

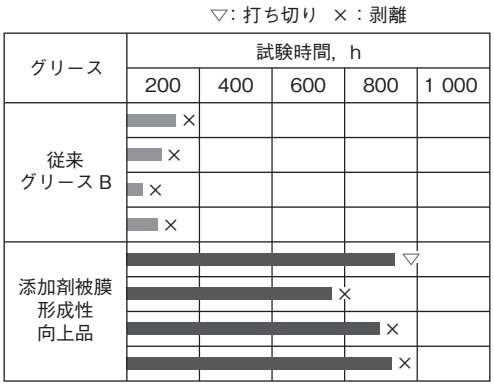

図５　白層剥離寿命試験結果
Life of bearings in white structure flaking test

4. 環境対応型の高防錆耐白層剥離グリースの開発

4.1 環境対応耐白層剥離グリース

前項で述べたように，グリース膜および添加剤被膜の形成性が白層剥離抑制に有効であることが明らかになった．しかしながら，耐白層剥離性に優れる添加剤SbDTCは，環境負荷懸念物質であり，今後は利用できなくなる可能性がある．そこで，Sbフリー化を目的とし，従来のMo化合物の適用[12]や，新規添加剤としてBi系化合物の適用[13]などの代替技術が検討されている．

近年では，環境に優しくアルキル基構造により特性が調整可能である，Zn系化合物がSbDTCの代替として検討されている．具体的には，ジアルキルジチオリン酸亜鉛（ZnDTP：Zinc Dialkyldithiophosphate）を極圧剤に選定し，アルキル基構造の最適化が図られている．また，本解説記事では，ZnDTP-ⅠおよびZnDTP-Ⅱの2種類を用いた事例を紹介する．ZnDTPの評価グリースの組成を**表3**に示す．従来グリースCは，極圧剤としてSbDTCを配合したグリース，ZnDTP単独品は，極圧剤としてZnDTP-Ⅰのみを添加したグリースである．また，ZnDTP-ⅠおよびZnDTP-Ⅱを併用添加したのがZnDTP併用品である．ここで，ZnDTP-ⅠおよびZnDTP-Ⅱは，アルキル基構造の異なる2種類のZnDTPであり，ZnDTP-ⅠよりもZnDTP-Ⅱの標準生成エンタルピーが小さく（**図6**），分子の分解に必要なエネルギーが小さい．したがって，ZnDTP-Ⅱのほうが反応性が高いZnDTPである．これらサンプルグリースを用いて速度，荷重，冷却条件を変えて軸受回転試験を行い，そのときの軸受温度と添加剤被膜厚さの関係を評価した結果を**図7**に示す．ZnDTP併用品は，ZnDTP単独品が添加剤被膜を形成し難い低温域においても添加剤被膜を形成し，ZnDTPのアルキル基構造および組み合わせにより被膜形成性の向上が可能であることが明らかとなった．

さらに，添加剤被膜の詳細を試験後軸受の表面元素分析および走査透過電子顕微鏡による断面観察結果を**図8**に示す．従来グリースCは，前述のとおり酸化アンチモンを主体とする20 nm程度の均一な添加剤被膜が形成された．ZnDTP単独品は，酸化鉄主体の被膜成分であり添加剤由来の成分は，ほとんど検出されていない．また，断面観察の結果からは，被膜形成が不均一であった．一方，ZnDTP併用品は，酸化亜鉛およびポリリン酸を主体とする100 nm程度の均一な添加剤被膜が形成していた．この添加剤被膜の形成により，新生面の露出を防ぎ，白層剥離が抑制されたと考える．

表3 ZnDTPアルキル基違いグリースの組成
Composition of grease with different alkyl groups

	従来グリースC	ZnDTP単独品	ZnDTP併用品
増ちょう剤	ウレア	ウレア	ウレア
基油	ADE	ADE	ADE
極圧添加剤	SbDTC	ZnDTP-Ⅰ	ZnDTP-Ⅰ＋ZnDTP-Ⅱ
防錆性	低	高	高

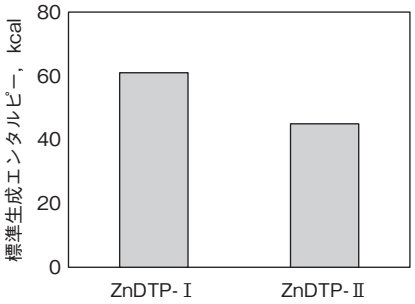

図6 標準生成エンタルピーの計算結果
Calculation of standard enthalpy of formation

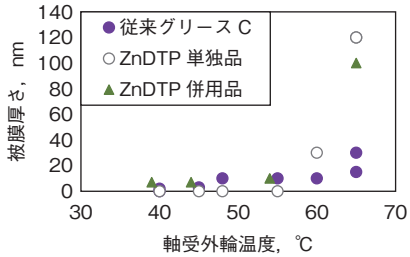

図7 添加剤被膜厚さの温度依存性
Temperature dependence of additive film thickness

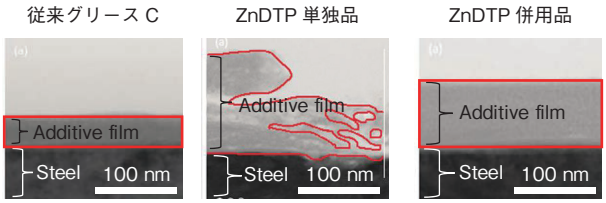

図8 添加剤被膜の断面観察像
Cross-sectional image of additive film

4.2 耐白層剥離性と他の機能（高防錆性）の両立

これまでは，耐白層剥離に重点をおいたグリース設計について述べてきた．しかしながら，実際は他の特性を同時に確保する必要があることが多い．例えば，今回の自動車用軸受では，高防錆が不可欠な場合がある．一般

に，高防錆の要求がある場合，吸着性が高い防錆剤をグリースに配合することでその機能を付与する．その結果，近年の白層剥離対策グリースでは，防錆剤が先に吸着することにより極圧剤の被膜形成が阻害され，白層剥離抑制効果が低下する[1)]．そのため，このような用途には，耐白層剥離性と高防錆性の両立が可能となるグリース組成が必要となる．例えば，ZnDTP は防錆剤が先に吸着することにより添加剤被膜の形成が妨げられるが，今回紹介したアルキル基構造の最適化により耐白層剥離性と高防錆性の両立が可能である．

したがって，耐白層剥離性と他の特性の両立が求められる場合，前項で述べた構造の調整が可能な添加剤を用いて最適な分子構造の選択と組み合わせにより，耐白層性との両立が可能となる．

5．おわりに

転がり軸受における白層剥離は，通常の分析では検出が困難な水素が関与し，単純な高荷重の負荷だけではなく，振動荷重や衝撃荷重の使用環境が合致したときに発生する特異な現象である．そのため，全容解明や詳細解析はまだ不明確な部分も多い．しかしながら，今回紹介したグリース技術は，白層剥離対策グリースとして有望であり，過酷な環境で使用される電動車において広く活用可能な技術である．今後，自動車および自動車用軸受の信頼性向上に関する技術は，ますます重要となり，現象解明が不十分である白層剥離に対して対策可能なグリース技術のさらなる進歩が期待される．

参考文献

1）小宮広志：転がり軸受の潤滑技術，設計工学，35，6（2000）194.

2）後藤将夫：高容量円すいころ軸受（KE Ⅱ円すいころ軸受）の開発，Koyo Engineering Journal，No. 165（2004）32-35.

3）佐田　隆，子安隼人，尾野健太郎，髙橋　譲：ナノ析出による転がり軸受の白色組織剥離抑制，トライボロジー会議予稿集，2018 秋　伊勢（2018）B1.

4）柴田正道，後藤将夫，小熊規泰，三上　剛：エンジン・補機用軸受における転がり疲れによる新しいタイプのミクロ組織変化，Koyo Engineering Journal，No. 150（1996）16-22.

5）西坂寿人：軸受用鋼の組織変化に及ぼす水素挙動の影響，CAMP-ISIJ，Vol. 33（2020）.

6）磯　賢一，後藤耕一：電装品軸受用亜硝酸ナトリウム未添加グリースの開発，NSK テクニカルジャーナル，No. 672（2001）51-54.

7）磯　賢一：耐白色剥離 HAB グリース，NSK テクニカルジャーナル，No. 679（2005）28-35.

8）川村隆之，三上英信：電装補機軸受用長寿命グリース「NA103A」の開発，NTN TECHNICAL REVIEW，No. 75（2007）116-123.

9）伊藤元博，杉崎良典，板中則暁，川村隆之，松原幸生：アブレシブ摩耗で鋼に侵入する拡散性水素量と湿度の関係（第 1 報），トライボロジー会議予稿集，2013 春　東京（2013）A26.

10）吉崎浩二，髙原加奈子：転がり軸受の早期剥離対策に寄与するグリース技術，トライボロジスト，66，9（2021）699-705.

11）R. NAKATA，H. KOMIYA：Effect of the lubricating grease composition on the hydrogen generation and invasion into steel under rolling contact，Synopses of the International Tribology Conference Book of Synopses 2005 Kobe（2005）A28.

12）小宮広志，中田竜二，吉崎浩二：有機金属系極圧剤を添加したグリースの転がり接触における表面膜形成，トライボロジー会議予稿集，2002 秋　仙台（2002）1A4.

13）M. SUZUKI，H. KOMIYA，S. OKAMURA，Y. MATANO：Tribological Characteristics of Organo-Bismuth Compounds as Anti-wear and EP Additives for Lubricants，Proceedings of ASIATRIB 2006 KANAZAWA，JAPAN（2006）249-250.

筆　者

髙原加奈子*　K. TAKAHARA

三宅一徳*　K. MIYAKE

*　研究開発本部　材料研究部