潤滑油のレオロジー

木 下 真 清

昭和石油株式会社品川研究所 (品川区南大井)

Rheology of Lubricating Oil

Masumi KINOSHITA

Showa Oil Co. Ltd., Shinagawa Research Laboratory
(Minami-oi, Shinagawa-ku, Tokyo)

1 ま え が き

潤滑作用における潤滑油の役割は、きわめて常識的な見方からすれば、相対的な運動をしている二つの固体面の間にあってその摩擦を減少し、発生する摩擦熱を吸収除去し、固体面の摩擦や焼付を防止することにあるといえよう。

このような目的で潤滑油が実際に用いられている条件は非常に広範囲にわたるものであり、とくに温度、圧力、せん断速度などは予想以上に広範囲に及んでいると考えられている。現在実用されている潤滑油のほとんどは石油系の炭化水素油であるが、ごく一部では特殊な目的に合成潤滑油が使用されている。

石油系の潤滑油は通常の状態ではニュートン液体であり、レオロジー的な興味は比較的少ない。しかし流動点以下の低温とか高圧あるいは高せん断速度の場合、またワックス分や高分子物質を含む場合などにはニュートン液体の性質から偏倚して特異な性質を示すようになる。

潤滑油のレオロジーについては、すでに神戸による総説¹⁾があり、最近における内外の主要な研究結果をまとめて系統的に論じられている。また、著者は先に潤滑油の粘度と題しおもに測定法における最近の問題点などを述べた²⁾。ここでは、それらとの重複をできるだけ避け、最近の文献のうちとくに興味あると思われる二、三の問題点について述べてみたい。

2 粘 度

粘度は潤滑油の性能を支配する最も重要な性質の一つである。そのために粘度の測定は古くから非常に重要視され、すでに 1880 年代からレッドウッド、セイボルト、エングラナーなどの工業粘度計が考案され実用されてきた³⁾。これらの粘度計は、それぞれ多少の改良を経て 1924~1932 年ころ、それぞれ英、米、独などの工業標準法として採用され今日に至っている⁴⁾。わが国でも戦前からこれらが輸入され用いられてきた。しかしながら、近年になって、これら工業粘度計はその基準が不明確であり測定値が厳密には粘度を表わさない場合があることなどの理由で JIS 規格から除外され、その代わりガラス

製の毛細管粘度計が用いられるようになった⁵⁾。そしてわが国だけでなく上記各国においても工業標準法として採用されるに至った^{1), 2)}。これらの粘度計のほか、工業的には潤滑油のためのものとして落球式、回転式、振動式など各種のものも実用されつつある^{6), 7)}。

粘度の単位としては、粘度、動粘度のそれぞれについて cp, cs 系が用いられ、またセイボルト秒、レッドウッド秒も使用されている。さらに最近、工業的に粘度コード No.⁸⁾ が用いられつつある。これは動粘度の数値を常用対数で表わして 10 倍し、上位 2 桁の数を採って表わすもので、粘度を分類したり、種々の機械に対する適正な粘度の潤滑油を選定する場合などに用いられている。コード No. と動粘度とセイボルト秒との関係を表-1 に挙げた。

上述のガラス製毛細管粘度計による粘度測定の方法は比較法⁵⁾であり、その国際的基準としては 20°C (厳密には 20.000±0.001°C) の純水の粘度 1.0038 cs または 1.002 cp⁹⁾ が用いられている。また実用上の便宜さから粘度計校正用の二次的標準液として JIS⁵⁾, NBS^{10), 11)}, および ASTM¹¹⁾ などで規定されたものが市販されつつある。

表-1 粘度の分類⁹⁾

粘 度 コード No.	100°F の 動 粘 度 (cs)	セイボルト・ユニバーサル秒 100°F, (sec)	粘 度 コード No.	100°F の 動 粘 度 (cs)	セイボルト・ユニバーサル秒 100°F, (sec)
03	2.0	32.6	17	50.0	231.4
04	2.5	34.4	18	63.0	291.2
05	3.2	36.6	19	80.0	369.6
06	4.0	39.1	20	100.0	462.0
07	5.0	42.3	21	130.0	601.0
08	6.3	46.4	22	160.0	739.0
09	8.0	52.0	23	200.0	924.0
10	10.0	58.8	24	250.0	1,155.0
11	13.0	69.6	25	320.0	1,478.0
12	16.0	81.1	26	400.0	1,848.0
13	20.0	97.5	27	500.0	2,310.0
14	25.0	118.9	28	630.0	2,910.0
15	32.0	149.7	29	800.0	3,696.0
16	40.0	185.7	30	1,000.0	4,620.0

この粘度測定方法による精度については、最近石油学会において実験的に検討された。種々の添加剤を含む各種潤滑油について参加 18 機関による実験の結果では、逆流型粘度計の場合をも含めて再現性は 0.70%, 繰り返し性は 0.35% が適当であり、またこれらの精度は工業的測定法としての事実上の限界を示すものと考えられている¹²⁾。

3 温度による粘度変化

潤滑油が実用される温度範囲は、従来、およそ -55°C (-65°F) ないし 260°C (500°F) が限度と考えられてきた。しかし近い将来には潤滑剤に要望される温度範囲はおおよそ絶対零度から $1,650^{\circ}\text{C}$ ($3,000^{\circ}\text{F}$) にまで及ぶようになるといわれている¹³⁾。

一般に潤滑油の粘度が温度の変化によってあまり大きく変化することは好ましくない。すなわち、変化の少ないことが望まれる。このために潤滑油については温度による変化が重視され古くから多くの研究がある^{14), 15)}。

潤滑油の粘度は、一般に温度によって著しく変化する。たとえば、図-1^{19), 20)} に示したように、 210°F (98.9°C) で 10 cs の油は、もしも粘度指数 (VI) (後述) が 100 であれば 0°F (-17.8°C) では、およそ 10,000 cs となる。もしも VI が 0 の油であれば、100,000 cs となる。すなわち、約 120 deg ($^{\circ}\text{C}$) たらずの温度変化で、およそ 1,000 ないし 10,000 倍に増加する。

図-1 代表的な潤滑油の粘度と温度の関係^{19), 20)}

潤滑油の粘度と温度との関係を表わすために提案された実験式は多い^{1), 2)}。そのうち、現在最も広く用いられているのはつぎの Walther の式^{16), 17)} である。

$$\log(\nu + a) = b - m \log T$$

ここに ν : 動粘度 (cs), T : 絶対温度 ($^{\circ}\text{K}$), a, b, m : 常数、とくに a は当初 Walther によって 0.8 が提出されたが、その後 ASTM による実験の結果、粘度の大小によって 0.6~0.75 の範囲で使いわけるとよいことが認められている¹⁸⁾。ASTM ではこの式を用いて 5 種類

の粘度温度図表を作成し、市販している。この図表上では通常の潤滑油は事実上直線となるが、後述のように、不均一系ないしはある種の高分子物質を含有するときは曲線となる。図-1 には数種の潤滑油を例示した^{19), 20)}。この図ではポリアルキレングリコールだけが曲線を示している。他はすべて直線である。

さて、このような潤滑油の粘度温度関係を一つの数値で表わそうとする試みが古くから行なわれ、多くの指数が提案されている²⁾。そのうち最も広く普及しているのは Dean と Davis²¹⁾ によって 1929 年に提案された粘度指数 (VI) であり、次式によって与えられる。

$$VI = 100 [L - U] / [L - H]$$

ここに U : 試料油の 100°F の動粘度 (またはセイボルト秒), L, H : それぞれ温度変化の大きい種類の油 (ガルフコースト産原油からの油) と小さい種類の油 (ペンシルバニア産原油からの油) の中で試料油と 210°F で等しい動粘度を持つ油の 100°F における動粘度 (またはセイボルト秒)。したがって、温度変化による粘度変化の少ない油ほど VI の値は大きい。

潤滑油の VI は炭化水素の化学構造によって決定される。しかし、石油系潤滑油の分子は非常に複雑で正確なことは不明である。しかし化学構造上三つのタイプすなわちパラフィン、ナフテン、芳香族の炭化水素からなり、すべての油がこの三つのタイプの炭化水素を含んでいる。ただその分布が油によって異なる。パラフィンを多く含む油は VI が高く、他の二つのタイプのものは低い。

VI を向上させるために、溶剤抽出法によって芳香族成分を除去することができる。しかしナフテンを効果的に除くことはできない。したがって、この方法でできる VI 向上の程度は原油の種類によって相違し、また VI の値そのものも原油の種類によって異なる。その一例を図-2²⁰⁾ に示した。この方法によって鉱油の VI を向上できる限度はたかだか 100~120 程度までである。

しかし近年、VI を向上させるために、ある種の高分子物質を添加する方法が普及しつつある。これにはポリ

図-2 溶剤抽出法による粘度指数の変化²⁰⁾

ブテン (ポリイソブチレン), ポリメタクリレート, ポリアルキルスチレンなどが実用されている。これらの物質を鉱油に数 % 程度添加すれば VI は 150~160 程度まで向上させることができる。この場合にも鉱油の種類, 高分子物質の種類によって VI 向上の程度が異なる。その一例を図-3²⁰⁾ に示した。

図-3 高分子物質の添加による粘度指数の変化²⁰⁾

さて, VI という数値は実用上非常に有用であり, 従来はこれによって, 市販されている潤滑油を 0~100 の範囲で分類することができた。また, 類似の化学構造を持ち添加剤をまったく含まない潤滑油の場合には VI の大小によって精製度の程度を比較することもできた。しかしながら, 近年上述のような VI 向上剤の使用が普及し, マルチグレード油などとして市場に出廻るようになった。この種の油に対して VI の概念をそのまま拡張することは無意味であり, とくに VI の大小によって潤滑油の優劣を判定することはまったくナンセンスであるといわれている。しかも, この種の高 VI 潤滑油においては, 100°F の粘度が相等しく (たとえばともに 50 cs で) 210°F の粘度の異なる (それぞれ 10, 45 cs の) 2 種類の油の VI が, (ともに約 150 で) 等しくなるという矛盾を生ずる。このような矛盾は VI がおよそ 125 以上の範囲では可能であるが, 0~100 の範囲では起こらない。

このような現状から, ASTM では 1956 年以来, 特別の委員会を作り, VI に代わるべき新しい合理的な系を確立するために努力が続けられている。その結果については一部の中間報告が出された^{22), 23)} が, いずれにしても, 鉱油系潤滑油だけでなく, 非炭化水素系潤滑油および非ニュートン性潤滑油をも包含できる新しい合理的な系が最終的には切望される。また同時に, このような広範囲な種類の潤滑油について, その粘度と温度との関係を適確に表わしうる数学的関係式の発見が是非とも必要である。

4 圧力による粘度変化

圧力による潤滑油の粘度変化は, 温度ほど顕著ではな

い。しかしながら, 潤滑油は実用上相当の高圧下にさらされていることが近年明確にされつつある。たとえばギヤ油の場合には, 短時間ではあるが, 少なくとも 35,000 kg/cm² (約 500,000 lb/in²) 程度の圧力下にさらされることはそれほど珍しくはないと考えられている。

潤滑油の粘度に及ぼす圧力の影響については Barus (1892)²⁴⁾ によって初めて実験が行なわれ, つぎの実験が提案された。

$$\eta_p = \eta_0 \exp(kP)$$

ここに, η_p , η_0 : それぞれ加圧下および大気圧における粘度, P : 圧力, k : 油の種類によってきまる常数。わが国では管 (1932)²⁵⁾ によって初めて 0~150°C, 常圧~2,000 kg/cm² の範囲で, 鉱油, 油脂, および合成油など各種潤滑油数 10 種類について実験が行なわれた。その結果上式が確認された。

Hersey ら²⁶⁾ は 1892 年から 1952 年までに世界各国で公表された潤滑油の粘度と圧力に関する論文 198 編をまとめている。また米国の機械技術者協会 (ASME) は 1953 年, 40 種類の潤滑油についておよそ 0~220°C (32~425°F), 0~10,500 kg/cm² (0~150,000 lb/in²) の加圧下で実験を行ない詳細なデータを報告した²⁷⁾。これらのデータについて, Chu ら²⁸⁾ は解析を行ない, 上式はナフテン系の油にはよく当てはまるが, パラフィン系にはよく当てはまらず, この場合には次式がよいと述べている。

$$\eta_p = \eta_0(1 + cP)^n$$

ここに, c, n : 常数。

一般に潤滑油の粘度は圧力の増加とともにほぼ指数関係的に増加する。その一例を図-4²⁹⁾ に示す。この図の油は VI が 100 の代表的なパラフィン系の鉱油であり, 37.8°C (100°F) の粘度は 54 cs のものである。粘度増加の傾向は温度によってかなり相違し, 高温ほど増加の傾向はゆるやかである。また, 低温の場合には, ある圧力に達すると固化することが認められる。

図-4 パラフィン系鉱油の粘度-圧力-温度の関係²⁹⁾

一般に、化学構造のよく似た潤滑油たとえば同一基油で精製方法が類似し VI の近似した油などの場合には、粘度の大小にはあまり左右されず、圧力による粘度変化の傾向は類似であることが認められている。また温度による粘度変化の少ない油ほどすなわち VI の大きい潤滑油ほど圧力による変化も少ないことが認められている²⁶⁾。ただし、合成油、たとえば、シリコン油あるいは図-5²⁹⁾に示したジ(2-エチルヘキシル)フタレートなどの場合は例外であり、鉱油の場合とは傾向が異なる。

図-5 種々な潤滑油の 210°F における粘度と圧力の関係²⁹⁾

鉱油のような複雑な油の特性を説明するために、化学構造の明確な純物質についても粘度-圧力の関係が研究されつつある^{30)~35)}。いずれにしても、化学構造と関連づけて粘度と圧力との関係を決定づけることは将来の課題と思われる。

5 セン断速度による粘度変化

一般に潤滑油がニュートン液体であることはすでに述べた。しかしながら、つぎのような場合には非ニュートン液体となる。モデル的に図示すると図-6³⁵⁾のとおりである。まず、凝固点以下の油はグリースのような塑性を示し、明りょうな降伏点を示すことが知られている。この場合には、セン断速度 0 においては見掛け粘度は無

図-6 セン断速度の変化による潤滑油の特性³⁵⁾

限大であるが、セン断速度の増加とともに急激に粘度は低下し、通常の油(ニュートン液体)の値になる。そして Walther-ASTM 図表上で、より高温の数値から外挿して得られる粘度の値と一致する。この原因は低温におけるパラフィンワックス構造が流動によって破壊されるためであると考えられる。

これに反し、ワックス分をまったく含まない油の場合には非常に低温までニュートン液体の性質を示し、最高 10^6 cs 程度までの粘度が実測されている¹⁹⁾。

つぎに、図-6 において異常な現象を示す第二の例は、高分子の粘度指数向上剤が添加された油の場合である。この場合には、比較的高いセン断速度(およそ 10^3 sec^{-1} 程度)において粘度が低セン断速度の場合よりも低下するのである。しかしこれはあくまで一時的な現象であり、セン断速度がとり除かれればまた元の粘度に復元する。この原因は、ある程度のセン断速度において高分子物質が流動配向するからであると考えられている^{36), 37)}。

このような場合、添加される高分子物質と油の種類の相違によって上述のような傾向も相違する。そこで高分子物質の効果を比較するための方法として Horowitz³⁸⁾により図-7 のような方法が提案されている。すなわち縦軸としては一時的な粘度低下の割合(%)をとり、横軸には、セン断応力を高分子物質の添加 % で除した商をとっている。こうすることによって、測定温度の相違を消去することができ、高分子物質の効果を直接比較できて便利である。

図-7 異なった粘度指数向上剤を含む潤滑油の一時的粘度低下の特性³⁸⁾

さて、図-6 における異常現象の第三の例としては、高分子物質を添加された油がおよそ $10^5 \sim 10^7 \text{ sec}^{-1}$ 程度の高セン断速度に、ある時間さらされると低セン断速度に戻しても、もはや元の見掛け粘度には復元しなくなり、恒久的な粘度低下を示す³⁷⁾。この原因は高分子物質が破壊され、より低分子の化合物になったためである。このような恒久的粘度低下の傾向は分子量が大きいほど大きいことが認められている。たとえば、分子量 25,000 と 100,000 の 2 種類のものを恒久的に粘度低下させるためには、それぞれに対して、およそ $1.6 \times 10^6 \text{ sec}^{-1}$, 10^5 sec^{-1} のセン断速度が必要であるとされている³⁹⁾。

また, Kussakov ら⁴⁰⁾ の研究によれば, パラフィンワックスを含む潤滑油は, 高压下においては, あたかも常圧で凝固点以下におけるような性質となることが認められている。すなわち, パラフィンワックスを含む油は高压のもとでは一定値の粘度を示さず異常な構造粘性を示し, ある圧力以上に達するとパラフィンの存在によって粘度が著しく上昇する。この油に凝固点降下剤を添加すると, あたかも常圧で低温度におけると同様に, 高压下でもパラフィンの結晶化をおさえ圧力による粘度変化の傾向を抑制する効果のあることが認められている。

6 あ と が き

以上, 潤滑油のレオロジーとしては, ごくありふれた問題に終始してしまったが, 元来ニュートン液体である潤滑油も, 鉱油だけでなく高分子物質の添加や合成潤滑油が普及しつつあり, 今後多くの問題が残されている。

鉱油自体その化学的組成はなお不明確であり, また潤滑作用における固体表面とくに界面膜についてはレオロジー的な解明が必要となろう。結局, 実際に実用されつつある広範囲な潤滑条件すなわち極低温あるいは高温, 高压, 高せん断速度, 高レイノルズ数などの条件下での潤滑油のレオロジーについて, むしろ今後に多くが残されていることをここに重ねて痛感する。

(昭和 38 年 11 月 10 日受理)

文 献

- 1) 神戸, 潤滑, **3** (No. 5), 223 (1958)
- 2) 木下, 同誌, **7** (No. 4), 157 (1962)
- 3) G. Barr, "A Monograph of Viscometry", Chapt. 4, Oxford Press, London (1931)
- 4) E.G. Ellis, Scientific Lubrication, Jan., 14 (1963)
- 5) JIS K 2283-1961, JIS Z 8803-1959
- 6) R.L. Bates, *Chem. Engineering*, April 4, 145 (1960)
- 7) H.J. Karam, *Ind. Eng. Chem.*, **55** (No. 2), 38 (1963)
- 8) C.A. Bailey, "The Role of Viscosity in Lubrication", p. 33, Amer. Soc. Mech. Eng., N.Y. (1960)
- 9) J.F. Swindells, J.R. Coe, Jr., T.B. Godfrey, *J. Research Nat. Bur. Standards*, **48**, 1 (1952)
- 10) R.C. Hardy, *Nat. Bur. Standards Monograph*, p. 55 (1962)
- 11) ASTM, D 445 (1961)
- 12) 木下, 佐藤, 山田, 石油, **6** (No. 10), 788 (1963)
- 13) M.R. Adams, R.L. Adamczak, F.F. Ling, *Ind. Eng.*

- Chem.*, **54** (No. 11), 40 (1962)
- 14) L. Grunberg, *J. Inst. Petroleum*, **41** (No. 380), 249 (1955).
- 15) R.F. Crouch, A. Cameron, *J. Inst. Petroleum*, **47** (No. 453), 307 (1961)
- 16) C. Walther, *Maschinenbau*, **10**, 671 (1931)
- 17) L. Ubbelohde, "Zur Viskosimetrie", Leipzig (1940)
- 18) C.M. Larson, W.C. Schwaderer, Fourth World Petroleum Congress, V/A-12 (1955)
- 19) H.H. Zuidema, "The Performance of Lubricating Oils", Second Ed., Chapt. 2 (1959)
- 20) H.H. Zuidema, "The Role of Viscosity of Lubrication" 6, Amer. Soc. Mech. Eng., N.Y. (1960)
- 21) E.W. Dean, G.H.B. Davis, *Chem. and Metall. Eng.*, **36**, 618 (1929)
- 22) J.C. Geniesse, Fifth World Petroleum Congress, V-30 A (1959)
- 23) R.N. J. Saal, Fifth World Petroleum Congress, V-30 (1959)
- 24) C. Barus, "Proceed. Amer. Academy of Arts and Sciences", Vol. 19, p. 13 (1891)
- 25) 菅, 理研彙報, **11**, 877 (1932); **12**, 643 (1933)
- 26) M.D. Hersey, R.F. Hopkins, "Viscosity of Lubricants under Pressure" (1954)
- 27) "Pressure-Viscosity Report", Amer. Soc. Mech. Eng., N.Y. (1953)
- 28) P.S.Y. Chu, A. Cameron, *J. Inst. Petroleum*, **48** (No. 461), 147 (1962)
- 29) E.M. Barber, "The Role of Viscosity in Lubrication" 11, Amer. Soc. Mech. Eng. (1960)
- 30) E.M. Griest, W. Webb, R.W. Schiessler, *J. Chem. Phys.*, **29** (No. 4), 711 (1958)
- 31) D.A. Lowitz, J.W. Spencer, W. Webb, R.W. Schiessler, *ibid.*, **30** (No. 1), 73 (1959)
- 32) H.H. Reamer, G. Cokelet, B.H. Sage, *Anal. Chem.*, **31** (No. 8), 1422 (1959)
- 33) J.A. Dixon, W. Webb, *Proc. API*, **42** [III], 146 (1962)
- 34) W. Philippoff, *J. Appl. Phys.*, **34** (No. 5), 1507 (1963)
- 35) A. Beerbower, "The Role of Viscosity in Lubrication" 17, Amer. Soc. Mech. Eng. (1960)
- 36) C.W. Georgi, Fourth World Petroleum Congress, VI/C-8 (1955)
- 37) E.E. Kiaus, M.R. Fenske, *Lubrication Engineering*, **11** (No. 2), March-April, p. 101 (1955)
- 38) H.H. Horowitz, *Ind. Eng. Chem.*, **50**, 1089 (1958)
- 39) *J. Inst. Petroleum*, **44** (No. 419), 394 (1958)
- 40) M.M. Kussakov, L.A. Konvalova, V.I. Sidorenko, 石油, **6** (No. 8), 582 (1963)