高圧力下における潤滑油の粘度測定*

藤城郁哉**, 中村裕一**, 松広 智***
Ikuya FUJISHIRO, Yuichi NAKAMURA, Satoshi MATSUHIRO**Key Words:** Lubricant, Viscosity, Falling Sphere Viscometer, High Pressure, Diamond Anvils, Glass Transition

1. 緒 言

潤滑作用のおもな目的は、相対運動する2固体間に低いせん断抵抗の潤滑油膜を形成させ、2固体間を分離することにより、摩擦、摩耗を軽減し、表面損傷を防止することにより、トライボロジーの主要な分野である。潤滑理論で流体潤滑と境界潤滑は古くから知られているが、近年 Halling と Cameron によって提案された弾性流体潤滑理論 (EHL) は⁽¹⁾高荷重軸受や歯車あるいは塑性加工、切削加工の工具と被加工材の間の挙動の解明への期待もあり、最近活発に研究が進められている⁽²⁾。

圧力による粘度増加の割合は潤滑油の種類すなわち分子構造によって異なり、圧力を増加し続けると最後には潤滑油が結晶化あるいはガラス化する。この粘度の圧力による挙動は、一般の EHL においては圧力の指数に比例すると考えられているが、高圧力域においては、この関係は必ずしも満たされるとは言えない。

実験的に液体の粘度の圧力依存性を測定する試みは、Bridgman⁽³⁾⁽⁴⁾により精力的になされたが、この研究は主として高圧力発生装置の圧力伝達媒体の性質を調べるためのもので、メチルアルコール、プロピールアルコールなどのアルコール類、パラフィン系炭化水素などの比較的単純な分子構造の液体が中心になっている。低い圧力では蒔田らによる精密な測定があるが、一般に高圧力下の物性測定は厚い壁をもつ圧力容器内でおこなわれるため多くの困難を伴う。高圧力下では常圧における通常の粘度測定手段である回転式粘度測定法、落球法あるいは毛細管法などをそのままの形で使うことはできず、装置を圧力室内に組みこむこと、

あるいは落下時間を検知することなどの工夫が必要であるが、測定圧力範囲を広げることと測定精度の維持を両立させることは容易ではない。圧力下の潤滑油の粘度に関しては、ASME の編集になるデータ⁽⁵⁾があるが、潤滑油の種類、圧力の範囲などから考えて現在必ずしも十分なものとは言い難い。

最近 NBS (National Bureau of Standards 米国標準局) において Piermarini らが開発したダイヤモンドアンビルを使った落球粘度測定法⁽⁶⁾は試料液体および落球を直接光学的に観察でき、発生可能な圧力も極めて高いため、比較的分子量が小さく結晶化圧力の高い液体の粘度と結晶化圧力およびガラス転移圧力の関係を研究するには有効な手段である。

本論文においては、この Piermarini らの方法をもとにしてこれを潤滑油の圧力下の粘度測定に適するように改良した装置を試作し、その性能評価をおこなうと同時に、鉱物系潤滑油の成分の一つであるパラフィン系炭化水素のいくつかを中心に圧力下の粘度測定をおこない、現在の文献値と比較検討をおこなった。また、ダイヤモンドアンビルによる発生圧力の測定にはルビー R₁ 蛍光線の圧力によるシフトを利用したが、試料液体の粘度が極端に高くなり、ガラス化した状態を蛍光線幅の広がりで見極める方法についても調べると同時に試料の結晶化の観察結果についても述べ、この方法のトライボロジーへの応用について考える。

2. 実験装置および方法

2・1 高圧力発生装置 本実験に使われたダイヤモンドアンビル高圧力発生装置は、対向アンビル形の一つであるが、アンビルが宝石級の単結晶ダイヤモンドからなるため、光学的に透明で、強度が極めて高いので、使用法さえ適切であれば 100 GPa を超える超高圧力を発生させることができる⁽⁷⁾。しかし、あまり

* 昭和59年10月17日 第62期全国大会講演会において講演、原稿受付 昭和59年4月6日。

** 正員、三重大学工学部 (〒514 津市上浜町)。

*** 三重大学大学院。

大形のダイヤモンドを得ることができないので、高圧力室の大きさは限られたものになる。図1にダイヤモンドアンビル装置の中心部の模式図を示すが、この装置は0.2カラット程度のブリリアントカットダイヤモンドのコレット部（直径0.52 mm）に極めて加工硬化性の高いInconel, HastelloyあるいはWaspaloyなどからなるガスケット材料をはさみ、その中央に穴をあけ試料液体および測圧用ルビー片、Ni落下球を挿入し、両テーブル面から加圧することにより極めて高い圧力を発生させるものである。この実験の場合、発生圧力の上限はガラス転移圧力のことを考えても10 GPa以内で充分であるが、高圧力室の大きさをできるだけ大きく、かつ試料液体の充てんなどの作業性が良く、圧力調節およびその測定が比較的低い圧力域でも精度よくできることなどが要求される。さらに球落下のための反転や、装置を回転させ、遠心加速度により高粘度測定を容易にすることなどを考え、PiermariniらのNBS方式⁽⁶⁾によらずに、図2に示すような立方体ブロック中にダイヤモンドアンビル①およびその受け台②、③を置き、ねじ④とスラスト軸受により荷重をかける方式の無機材研MK-1S形⁽⁶⁾に若干の改良を加えたものを採用した。本実験の場合、低圧力域の圧力調節が容易なようにねじピッチを細かくし、さらに後に述べる測圧用顕微鏡の対物レンズの作動距離に

合せてアンビル面からブロック左面までの距離を短くした。

2.2 粘度測定装置 落球法によるこの方式は、基本的にはPiermariniらによるものと同様であるが、圧力発生装置および測定対象の違いを考え、若干の改良を加えた。図3に装置の外観を示す。球落下時間は1/100 sから100 hにわたるため、像を1/100 sまでの時刻表示とともにビデオレコーダに記録し、再生時に正確に球の落下速度を読取る。この装置は接眼マイクロメータつきペローズ接写装置、タイマつきビデオカメラ、ビデオレコーダからなる。圧力セルのガスケット穴内のNi球落下実験は、セル中心軸を光軸に正確に一致させ、これを回転させることにより、穴の中心を通る垂直線上に球を持ち上げ、重力により落下させる。Piermariniらのものは光軸と直角な軸で回転させるため、球をガスケット穴の中心部にもってくることが困難であるが、著者らの方式ではこれを自由に制御することができる。図4に落下中の球のビデオ像の一例を示す。図4中央にあるのがNi球で、右の小片は測圧用ルビーである。マイクロメータの目盛は一目盛10.8 μmである。

試料をニュートン非圧縮性流体でレイノルズ数が小さいと仮定して、粘性抵抗力と重力、浮力の釣り合いから次式のように見かけ上の粘度 μ_A が求められる。

$$\mu_A = \frac{(\rho_s - \rho_L)g(2a)^2}{18v} \dots\dots\dots (1)$$

図1 ダイヤモンドアンビル

図2 高圧力発生装置の断面

図3 落球粘度測定装置

図4 落下球のビデオ画像（白い部分がガスケット穴、一目盛10.8 μm）

ここで ρ_s および ρ_L はそれぞれ Ni 球および試料の密度でそれぞれ圧縮性を考慮した値を用い、 g 、 a および v は重力の加速度、球の半径および球の最終速度である。式(1)は元来、無限媒体中で成り立つ式であり、ガスケット穴およびダイヤモンドアンビルにかこまれた有限媒体中では壁の影響により、球速度は減速されるため、粘度は真の値よりも高い見かけ上の粘度 μ_A を示す。真の粘度 μ を求めるためには、Munro らの補正法⁽⁹⁾による壁係数 γ を使った次式を採用した。

$$\mu = \gamma \mu_A \quad \dots\dots\dots (2)$$

ここで γ はガスケット穴半径を R 、穴の深さの半分を L としたとき次式で表される。

$$\left. \begin{aligned} \gamma &= \Gamma(a/L)[1 - \exp\{-\alpha(a/L) \\ &\quad \times (R/L - 1)\}] + \gamma(a/L, 1.0) \\ \Gamma(a/L) &= 1 - a/L - \gamma(a/L, 1.0) \\ \alpha(a/L) &= 1.197 - 1.344(a/L) \\ &\quad + 0.313(a/L)^2 \\ \gamma(a/L, 1.0) &= [1 - 1.695(a/L) \\ &\quad + 2.719(a/L)^2 - 4.359(a/L)^3 \\ &\quad + 2.195(a/L)^4 + 0.140(a/L)^5] \\ &\quad \times \exp[-2.719(a/L)^2] \end{aligned} \right\} \quad \dots\dots\dots (3)$$

加圧過程でガスケットはつぶされ、穴の深さ L とともに半径 R も若干変化する。 R の変化は接眼マイクロメータにより読取ることができるが L の正確な測定は比較的困難である。本実験ではアンビル受台間の距離を内パスダイヤルゲージで測定すると同時に焦点深度の浅い高倍率対物レンズ（超長作動距離レンズ、日本光学 CFM Plan ELWD 20×）を使って、上下ダイヤモンド表面にそれぞれ焦点合せをおこない、光学顕微鏡鏡筒位置の読みから $2L$ を求め、両者を比較した結果、良い一致を示した。読取りの精度、再現性は顕微鏡によるもののほうが優れている。

2.3 圧力測定法およびその再現性 圧力室内に挿入したルビー片の R_1 蛍光スペクトルのピーク位置が、圧力にほぼ比例して変化する性質を利用したいわゆるルビースケールにより圧力の決定をおこなった。NaCl の PVT 関係などにより校正した R_1 蛍光線の移動量 $\Delta\lambda$ [nm] と圧力変化量 Δp [GPa] の間には、次の関係がある⁽¹⁰⁾。

$$\Delta p = \Delta\lambda / 0.365 \quad \dots\dots\dots (4)$$

本実験で使用した $\Delta\lambda$ を求めるための光学系の模式図を図5に示す。高輝度超高圧水銀ランプ（ウシオ USH-102 D）からの励起光は、熱線吸収用フィルタおよびローカットフィルタを通したのち、高圧力セルに入射される。ルビー片をルシャトリエ式金属顕微鏡（オリンパス光学 PME）で観察し、ハイカットフィルタに

より蛍光線のみを分離し、モノクロメータ（日本光学 G-250）により分光ののち、光電子増倍管（浜松テレビ R 928）で検出、記録する。この方法による圧力測定の再現性は R_1 蛍光線の自然幅（温度によって変化する）、モノクロメータの分解能などの光学系の特性によって決まるが、当初の実験では、必ずしも充分なものではなかった。そこでルビー小片を粉碎したときの残留応力を除くため、真空焼なましをおこなった。数個のルビー片により常圧の蛍光測定をおこない、その再現性を比較した結果、測定値の標準偏差で 0.1 GPa あったものが焼なまし後は 0.03 GPa に減少した。本研究ではすべて焼なましルビー片を使用し蛍光線の出力を四次曲線で回帰させその極大値から圧力を決定した。

3. 実験結果および考察

3.1 球落下速度分布 測定時の落下球は 2.2 節で述べたように、有限寸法のガスケット穴内で落下するので、壁の影響によりその速度は一樣でなく、中心で最大となり、壁に近づくほど減速される。そのようすを二次曲線で回帰させ速度最大の点を求めた。図6は数種の液体について、その速度分布のようすを単位距離を通過する時間と落下球の位置の関数として示した。図6中にはそれぞれの液体の粘度が示されているが、その粘度が小さい液体ほど曲線のこう配が大きく、中心と壁付近の速度差が大きいことがわかる。これは粘度が大きくなればすぐに最終速度に達するためと考えられる。

3.2 圧力-粘度関係 一般に潤滑油の粘度は、圧力増加にともないほぼ指数関数的に増加するが、本実験によるパラフィン系炭化水素においても同様な傾向が見られた。図7～9にそれぞれ *n*-Pentane, *n*-Hexane, *n*-Octane の圧力-粘度関係を示す。Bridgman による値は黒丸印、Kashiwagi らによる値は線で示されている。Kashiwagi ら⁽¹¹⁾の値は水晶振動子による

図5 ルビー蛍光による圧力測定装置の光学系

もので0.11 GPaまで高い精度で測定されており粘度と圧力の間に次の実験式が与えられている。

$$\ln(\mu/\mu_0) = E \ln[(D+P)/(D+10^{-4})] \dots\dots(5)$$

ここで μ_0 は常圧における粘度、 E 、 D は液体により異なる定数である。実験値をこれらの文献値と比較した場合、いずれの液体においても両者に比較的良好一致が見られるが、常圧付近では本実験値のほうが若干大きめの値となっている。これはビデオ録画の一フレーム送る時間よりも球の落下速度が速いため正確にその速度を決めることができなかったことによるものと考えられる。圧力-粘度の図はほぼ直線的であり、指数則が成り立っているが、若干圧力軸に対して上に凸の傾向が見られる。図10は直鎖パラフィン系として、 n -Pentaneから n -Dodecaneまでのうち、6種類の液体についての圧力-粘度の関係を示したものである。図10中の線は各測定点を直線で回帰させたものである。

一般に炭素数の増加とともに粘度が増加し、圧力-粘度関係もそのよう配が増加するといわれているが、本測定点においても同様な傾向が見られた。図11に、 i -Pentane、図12に i -Hexanes、 i -Heptanesの圧力-粘度関係を示す。Bridgmanは液体の圧力-粘度の対数の関係は一般に圧力軸に対して低粘度時には上に凸、高粘度時には凹となり、その変曲点は複雑な分子構造をもつ液体では比較的低圧力時に、単純な構造の液体では1.2 GPa以上の高圧でそれが現れると述べている⁽⁴⁾。図11の黒丸印はBridgmanの値であるが、この液体では1.2 GPa前後に変曲点が見られるが、著者の値もこれを支持するものとなっている。

i -Hexanes、 i -Heptanesに対しては比較すべき、Bridgmanの値はないが、 i -Hexanesでは1.6 GPa、

図6 圧力室内の球落下速度分布

図8 n -Hexaneの圧力-粘度関係

図7 n -Pentaneの圧力-粘度関係

図9 n -Octaneの圧力-粘度関係

i-Heptanes では 1.2 GPa 程度に変曲点が見られるようであるが、共にそれほど顕著な傾向とはいえない。図 13 は実際の潤滑油として軸受に使用されているタービン油 #90 の圧力-粘度関係を示したものである。図 13 中には常圧における文献値⁽¹²⁾が示されているが、パラフィン系炭化水素に比べ常圧での測定値はよく一致している。これはタービン油 #90 では常圧においても粘度が高いため、本録画装置で精度よく測定できる範囲にあったためと思われる。測定点のばらつきはパラフィン系炭化水素に比べ大きい、圧力-粘度の対数の間には、ほぼ比例関係が見られる。

3.3 結晶化圧力とガラス転移圧力 一般に液体

図 10 直鎖パラフィン系炭化水素の圧力-粘度関係

図 11 *i*-Pentane の圧力-粘度関係

状態のほうが固体状態よりも密度が低いため、これに圧力を加えると室温でも結晶化する。しかし、ある種の液体においては結晶化圧力を超えても結晶化せずに分子配列は液体状態のままにあり (superpress), ついにはガラス化してしまう。これをガラス転移というが、一般にガラス転移はその粘度が 10^{12} Pa·s 以上になる現象をいい、熱力学的な相転移とは区別する場合が多い。しかし、平衡格子模型⁽¹³⁾によればガラス転移は Ehrenfest の二次相転移であり、このときの粘度は無限大になる。いずれにしても、極端に粘度が高くなり、通常の粘性的挙動を示さない点では一致している。結晶化、ガラス化のどちらが起こるかは、温度、加圧速度などの加圧条件や液体の分子構造が関係してくる。一般に過冷現象と同様に静かに加圧することにより、

図 12 *i*-Hexanes, *i*-Heptanes の圧力-粘度関係

図 13 タービン油 #90 の圧力-粘度関係

superpress を起こしやすい。潤滑油の場合、イソパラフィン系のように炭素が分岐しているものは直鎖系に比べ結晶化しにくく、ガラス転移を起こしやすい。また、分子量の大きな液体や混合液についてもガラス転移が起こりやすい。EHL 理論を考える場合、粘度の圧力依存形だけでなく、このガラス転移も大きな影響をもつ。しかし、ガラス転移は非常に高粘度で起こるため、通常の粘度測定手段では測定困難である。ダイヤモンドアンビル装置は光学的に透明であるため、試料に起こった変化を直接確かめることができ、結晶化したのか、粘度が高くなったのかを容易に区別できる。

図 14 にダイヤモンドアンビル装置で *n*-Hexane が結晶化した状態をビデオ録画した例を示す。これは、温度 29°C、圧力 1.08 GPa で数個の結晶粒が成長している様子を示している。表 1 に約 30°C における、*n*-Hexane から *n*-Dodecane までの 4 種類のパラフィン系炭化水素の結晶化平衡圧力を示した。結晶化平衡圧力を求めるには、結晶が成長しはじめる圧力と融解しはじめる圧力の平均値をとった。*n*-Hexane, *n*-Octane については Bridgman による値を示してあるが、本測定値との差は 0.05 GPa 以内であり、その再現性も良かった。また、炭素数が増加するに従い、結晶化圧力が減少していくことがわかる。

ガラス転移圧力測定の試みとして Alsaad ら⁽¹⁴⁾は圧力による比容積変化および定圧比熱を測ることによるガラス転移の測定方法を提案している。他方 Munro らは高圧力によりガラス転移するとルビー R_1 蛍光線幅が広がることを見出し、これにより、*n*-Butyl chloride のガラス転移圧力を求め、これと圧力-粘度関係の外挿値を比較し、両者にはよい一致が見られると述べている⁽¹³⁾。本実験においても図 15 に示すように低圧域および高圧域のデータをもとに得られたルビー R_1 蛍光線幅の圧力による変化を示す回帰直線の交点からガラス転移圧力を求めた。その結果 *i*-Hexanes および *i*-Heptanes の転移圧力はそれぞれ 6.55 GPa および 5.6 GPa となった。このガラス転移圧力 P_g を使い各測定値を次式で回帰させたものが図 16 である。

図 14 *n*-Hexane が結晶化した様子

$$\mu = A(1 - p/P_g)^{-\nu} \dots \dots \dots (6)$$

ここで A および ν は定数である。式(6)のモデルでは、ガラス転移圧力における粘度は無限大となる。図 16 を見れば明らかなように、各測定点は曲線によくのっており、両方法による結果が矛盾なく説明できることがわかる。

3・4 測定範囲の拡大 3・2 節に述べたように、低粘度液体の場合、Ni 球落下時間がビデオ録画の 1 フレーム以下であるため、測定不能になったり、著しく測定精度を落とすことになっている。このため、高速度ビデオレコードと高速タイマの採用により、低粘度液体の測定限界の拡大が期待される。

また、3・3 節では 10^7 mPa・s までの粘度測定値から 10^{15} mPa・s のガラス転移までの圧力-粘度関係の推定をおこなったが、より高精度の解析のためにも高粘度への測定限界の拡張が期待される。本実験の場合、 10^7 mPa・s では Ni 球が一目盛落下するのに約 4 時間必要であった。これ以上の高粘度測定ではなんらかの方法で球に加える力を増加させる必要がある。その一つの方法としてダイヤモンドアンビル装置全体を回転させ、その遠心力を利用することが考えられる。普通の旋盤を利用して、100 G 程度の加速度を得ることは容易であり、特殊な装置によれば 1 000 G 程度を得ることもでき、粘度測定範囲を更に $10^2 \sim 10^3$ 拡大すること

表 1 直鎖パラフィン系炭化水素の結晶化圧力(30°C)

Sample	Phase transition pressure (GPa)	
	Present work	Bridgman
<i>n</i> -Hexane	1.07	1.06
<i>n</i> -Octane	0.57	0.61
<i>n</i> -Decane	0.43	—
<i>n</i> -Dodecane	0.12	—

図 15 ルビー R_1 蛍光線幅の変化とガラス転移圧力

図 16 式(6)と粘度測定値の比較

とが可能である。

ダイヤモンドアンビル形高圧力装置は、500°Cまでの加熱に耐えることができるので、外熱式により、高温あるいは低温における潤滑油の高圧力下の物理的挙動を調べることも可能である。

4. 結 言

弾性流体潤滑理論で考慮すべき潤滑油の粘度の圧力効果を超高圧力域まで測定すると同時に、結晶化および粘度が極端に高くなるガラス転移現象を調べるために有効な新しい装置として、ダイヤモンドアンビル高圧力発生装置、落球粘度測定装置およびルビー蛍光式高圧力測定装置を試作した。これらにより構造の簡単なパラフィン系炭化水素を中心に粘度測定をおこなう、この方法の有効性、測定精度および測定限界について考察を加えた。結果を要約すると次のようになる。

(1) 本装置で得られたパラフィン系炭化水素の高圧力下における粘度測定は定性的、定量的に Bridgman による値とよい一致をみた。0.5 GPa の比較的低い圧力域では圧力測定の誤差のため、必ずしも満足すべき結果は得られなかったが、高圧力域では試料の光学的観察が可能であり、発生圧力限界も 8 GPa を超えるなど、従来の方法にみられない優れた特徴が確かめられた。

(2) 結晶化およびガラス転移圧力の測定に対して、本装置は有効で、結晶化圧力の正確な決定が可能である。また *i*-Hexanes, *i*-Heptanes についてルビー

ー蛍光線の広がりから測定したガラス転移圧力 P_g を用いた圧力-粘度関係式は本粘度測定値と良い一致を示した。このダイヤモンドアンビル法は超高接触圧力下の潤滑油の粘度挙動を研究する有効な手段となり得ることが確認された。

(3) 低粘度液体の場合、0.3 mm の穴の中で Ni 球が落下する時間は 1/30 s 以下になることがあり、現在の標準形ビデオ録画装置では十分な測定精度が得られないことがわかった。このような場合には、フレーム数の多い高速度ビデオ録画装置の採用が望ましい。

(4) 今回の実験で得られた最高の粘度は 10^7 mPa·s で、このとき 0.3 mm の穴を Ni 球が落下する時間は 100 h を超える。したがって、これ以上の高粘度液体を測定する場合にはダイヤモンドアンビル高圧力装置を回転させ、遠心加速度を利用することなどが考えられる。この方法によりさらに 2 けた程度測定範囲を拡大させることが可能である。

Piermarini 博士には著者の一人 (IF) が在外研究員として NBS に滞在したとき、ダイヤモンドアンビルの取扱いについて指導を受けた。また、村井健一君には装置の製作、実験について協力をいただいた。記して謝意を表したい。

文 献

- (1) Winer, W. O. (ed. Senholzi, P. B.), *Tribological Technology*, 2 (1982), 388, Martinus Nijhoff Pub.
- (2) 例えば, Bair, S. and Winer W. O., *Trans. ASME, J. Lubr. Technol.*, 104-7 (1982), 357.
Heyes, D. M. and Montrose, C. J., *Trans. ASME, J. Lubr. Technol.*, 105-4 (1983), 280.
- (3) Bridgman, P. W., *The Physics of High Pressure*, (1958), 330, G. Bell and Sons Ltd.
- (4) Bridgman, P. W., *Proc. Am. Acad. Arts Sci.*, 77 (1949), 117.
- (5) Hersey, M. D. and Hopkins, R. F., *Viscosity of Lubricants under Pressure*, (1954), ASME.
- (6) Piermarini, G. J., ほか 2 名, *Rev. Sci. Instrum.*, 49-8 (1978), 1061.
- (7) Mao, H. K., and Bell, P. M., *Science*, 200-9 (1978), 1145.
- (8) 山岡・福長, セラミックス, 14-7 (昭 54), 601.
- (9) Munro, R. G., ほか 2 名, *J. Appl. Phys.*, 50-5 (1979), 3180.
- (10) Barnett, J. D., ほか 2 名, *Rev. Sci. Instrum.*, 44-1 (1973), 1.
- (11) Kashiwagi, H. and Makita, T., *Int. J. Thermophys.*, 3-4 (1982), 289.
- (12) 日本潤滑学会編, 潤滑ハンドブック, (昭 57), 198, 養賢堂.
- (13) Munro, R. G., ほか 2 名, *J. Appl. Phys.*, 50-11 (1979), 6779.
- (14) Alsaad, M., ほか 3 名, *Trans. ASME, J. Lubr. Technol.*, 100-7 (1978), 405.

討 論

〔質問〕 平野 富士夫〔大分工業高等専門学校〕

質問者らも高圧下の炭化水素や鉱油の粘度、ガラス転移、結晶化についての総合研究をおこなってきており(付1)、貴論文を興味深く拝読した。

(1) ガasketとダイヤモンドとの接触面のシール効果が重要であると考えられる。両面のあらさ、ガasket面の塑性変形、加工硬化はどの程度か。また繰返して測定したさいにシール効果も変化するのか。

(2) 図13より推定するとタービン油#90の粘度-圧力指数は 7 GPa^{-1} (大気圧粘度 $43 \text{ mPa}\cdot\text{s}$)となり、われわれのパラフィン系鉱油の値 $15.2\sim 15.6 \text{ GPa}^{-1}$ (大気圧粘度 $23\sim 67 \text{ mPa}\cdot\text{s}$)や従来EHLの研究者の測定値 14.5 GPa^{-1} (Winer)や $16\sim 25 \text{ GPa}^{-1}$ (Dyson)に比べて明らかに低すぎるが、この点ご説明願いたい。

(3) 表1の結晶化圧力のうち n -Dodecaneの 0.12 GPa も低すぎて、質問者らの実測値 0.215 GPa (付1)(付2)やNelsonら(付3)による 0.2 GPa (いずれも 30°C)と食違いを見せている。粘度-圧力指数の値の食違いとともに低い圧力における検定上に問題点がないのか。

(4) EHLの展開については文献(1)、(2)よりももっと基本的なものを1960年代にさかのぼって挙げておくのが適当と思うが、いかがお考えか。参考までに(付1)を挙げておく。

〔回答〕 (1) ご指摘のように接触面のシール効果は重要である。シールはガasket材料の塑性変形により確保されるため、ガasketの塑性変形が進まない低圧域での実験の再現性が不足するのが一つの問題点である。ダイヤモンド表面はニュートンリングが1本も現れないよう仕上げられ、両面の平行度は実験前に光学的に確かめられている。ガasket面も光沢仕上げされているが、加圧後にダイヤモンド表面にならない美しい鏡面が得られる。ガasket厚さは最初 0.3 mm のものが加圧により 0.1 mm 程度まで変形する。加工硬化が高いほどガasketとしての性能は優

れており本実験ではNi系超合金を使用しているが、硬化の程度はガasket材料の種類および圧力により異なる。例えばInconelのガasketで 1 GPa の圧力を発生させた場合、ビッカース硬さは282から472へと上昇した。

(2) ご指摘のようにタービン油#90の実験の粘度-圧力指数は小さすぎるように思われる。本実験による高圧力発生法では低圧力域で十分なシール効果が得られないので、発生圧力の安定性が欠けるため実験精度が悪いことが考えられる。この実験法で 0.2 GPa 程度の実験をおこなうにはより軟らかいガasket材の採用や圧力測定法の改良が必要で、低圧域の実験の再検討をしてみたい。

(3) n -Dodecaneの結晶化圧力についてもご質問(2)と同様な理由で検討の余地があるものと考えられる。本実験法の最大の特徴は 8 GPa 程度の超高圧力領域まで測定範囲を拡大できることにあるので、その特徴を生かす実験材料を選ぶとともに低圧域での測定精度の向上策を検討していきたい。

(4) ご教示に謝意を表する。参考にさせて頂く。

〔質問〕 星 野 道 男〔三菱石油(株)研究所〕

かかる高圧まで粘度を測定されることは、まことに貴重で、トラクションドライブ用油を開発している質問者らには大いに興味のあるところである。なんとかもう少し粘度の高い潤滑油の領域まで拡張されることを希望する。

(1) 図15では、ガラス転移点はかなり不連続な点として現れているが、式(6)の粘度はガラス転移点まで連続的に近づくのは矛盾とはならないか。また式(6)は図16のようなプロットによると上に凹となるが、ASMEのデータでは下に凹の例もかなりあるのは機構が違うとお考えか。

(2) 式(3)の補正では壁の寸法だけが入っており、図6では球の位置の影響もあるのは、式(2)の μ_a は平衡に達した最終速度を示すものか。そうだとすれば、この最終速度にさらにまた L の影響もあるのはどういうことか。

〔回答〕 (1) ガラス転移点は式(6)では μ が発散する点であり、図15では試料がガラス化したため加圧によりルビー内の圧力差が大きくなり蛍光線幅のひろがりをつくっているものと推定される。このように図15の不連続点は図16では $\mu \rightarrow \infty$ になった点に対応しご指摘のような矛盾とはならないものと思う。

(付1) 桑野・大野・平野、日本潤滑学会講演予稿集、(昭57)、A 23、(昭58)、B 3、(昭58)、E 8、(昭58)、E 9、(昭59)、A 16。

以上まとめてJSLE Int. Tribology Conf. 6A-2 (昭60)、にて発表決定。

(付2) Hirano・ほか2名、ASLE Trans., 26-4 (1983)、545。

(付3) Nelson, R. R., ほか2名、J. Chem. Phys. 33-3 (1960)、756。

(付4) Dowson, D. and Higginson, G. R., Elastohydrodynamic Lubrication, (1966)、Pergamon。

つぎに、圧力-粘度関係はセミログ図上で上に凸の例は多いが、さらに圧力が高くなると上に凹に転ずるものと考えられる。式(6)はその高圧域の挙動のみを表現しているものである。ご指摘のように両者の領域では機構が異なると考えられるが、この点に関しては今後検討してゆきたい。

(2) 式(2)の μ_A は球落下速度が自由空間のそれと考え算出した値であり、壁係数 γ は円筒状の壁に囲まれた場合の影響を考えたもので、この時の球速度は円筒の中心を通過する点のものである。最終速度は球に加わる重力と浮力と粘性抵抗が釣り合った時の速度を意味するが、この実験ではレイノルズ数が 10^{-2} 以下なので、いずれの場合も球は最終速度にあると考えてよい。図6は球速度が位置により異なることを示しているが、これはいずれも最終速度であるにもかかわらず、球の位置により円筒壁の影響の受け方が異なることによるものであり、図6から円筒中心における球速度を求めるわけである。2002 ページ右欄 25 行めの最終速度は最大速度の誤りである。

この測定法の最大の特徴は測定圧力上限が極めて高いことにあるので、最初にコメントいただいたようにより高い粘性領域まで測定範囲を広げることが重要であると考えている。現在球落下法以外に応力の緩和速度から粘度を推定する方法、圧力容器が光の透過性をもつ特徴を生かして光散乱から粘度を求める方法など検討中である。

〔質問〕 水野高爾〔名古屋工業大学〕

困難な基礎研究に取り組まれたことに敬意を表す。トライボロジに関する基礎的情報の提供が期待される。

(1) パラフィン系鉱油について、Cameron は式(5)に類似した $\mu = \mu_0(1 + C \cdot p)^{16}$ という近似式と定数 C (μ_0 と温度の関数)を与えている。この式も低圧領域で成立するものであって、高圧域では式(6)に移行するものと考えてよいか。

(2) 図12および図16に常圧粘度(通常法による値)を示されたい。

(3) ばらつきの主要な原因は何か。温度管理はどの程度になされているか。また、試料の透明度に制約はないか。

〔回答〕 (1) Cameron の式も式(5)と同様半対数グラフ上で上に凸の粘度圧力依存性を示している。しかし更に高い圧力域では図16のように凹になるためCameronの式とは合わなくなるものと思われる。そのため、ご指摘のように高圧域で例えば式(6)のような形に移行するものと考えている。物質によってはその前に結晶化する場合が多いが、その時でも

付表 1 粘度測定時の温度範囲

試料	温度範囲 (°C)
n-Pentane	20 - 23
n-Hexane	27 - 29
n-Heptane	29 - 31
n-Octane	23 - 26
n-Decane	29 - 31
n-Dodecane	17 - 23
i-Pentane	20 - 24
i-Hexanes	20 - 25
i-Heptanes	22 - 27
Turbine oil #90	27 - 29

superpress すれば同様な変化をするものと思われる。

(2) 常圧20°Cにおける*i*-Heptanesの粘度は0.384 mPa・s、*i*-Hexanesのそれは0.326 mPa・sである。図12をみると*i*-Hexanesの常圧への外挿値は小さすぎるが、この理由は*i*-Hexanesの実験値は1.5 GPa以上の高圧域における粘度しかなく、この直線外挿に無理があるためと考えている。

(3) ばらつきの原因はいろいろあるが、0.5 GPa以下の低圧域では発生圧力・安定性と圧力測定精度に問題があり、粘度測定では低粘度域ではビデオフレーム速度が遅いため時間測定すなわち落下速度に限界が、また非常に粘度が高いところでは落下距離が小さいことによる速度の測定精度に問題がある。この方法は従来法に比べて、測定精度上改良すべき点が多いが、最大の特徴は測定可能な圧力限界が極めて高いことにあるので、この特徴を生かした測定が最も有意義であろうと考えている。

つぎに温度管理の問題であるが、本実験では測定系の温度制御はおこなわず、測定中の圧力セルの温度を熱電対で記録した。各測定時の温度範囲を付表1に示した。実験中の温度変動は3°C程度で、この温度差による粘度変化はほぼ3%程度と考えられ、この実験のほかの測定誤差と比べてほぼ無視できる範囲にある。今後圧力セル部にヒータをつけ温度・圧力による粘度変化を求めていく予定である。

最後に試料の透明度の制約であるが、この方法はNi球が試料を透過して見える程度の透明度が必要である。しかし試料部の厚さが0.1 mmと薄いので、かなり多種の潤滑油の測定ができるものと考えている。また圧力測定に関しても試料に同程度の透明度が要求される。