高温高圧力下における潤滑油の粘度測定*

藤城 郁哉**, 中村 裕一**, 葛川 清明***

Viscosity Measurement of Lubricants at Elevated Temperature
under High Pressure

Ikuya FUJISHIRO, Yuichi NAKAMURA, and Kiyoaki KUZUKAWA

A sphere falling viscometer using a diamond anvil high pressure cell reported in the former report is improved to measure the viscosity at an elevated temperature under high pressure. A standard liquid JS200 for viscometer calibration and a synthetic lubricant UNIVIS P12 are employed to evaluate the accuracy and reproducibility of this viscometric system. The viscosities obtained show good agreement with those of NRLM, and observed temperature and pressure ranges are two or three times as large as those of NRLM. The viscosity-temperature relations obtained under high pressure can be expressed by Walther's equation, and are consistent with the Eyring model employing an absolute rate process.

Key Words: Lubricant, Viscosity, High Pressure, Diamond Anvils, Elevated Temperature, Sphere Falling Viscometer

1. 緒 言

潤滑油粘度の圧力依存性は弾性流体潤滑 (EHL)⁽¹⁾ において、摩擦、摩耗および動力損失などに影響を及ぼす最小油膜厚さを求める場合に重要な役割を果たすが、実際の潤滑油の使用状況においては一般にかなりの温度上昇を伴うことが多い。この場合、粘度-圧力関係に強く温度の影響がでてくるので、これらの特性を十分把握しておく必要がある。

潤滑油の粘度-圧力-温度に対する理論的あるいは実験的關係には一般性のある確立されたものはまだなく、多くの場合、粘度-圧力関係および粘度-温度関係が別々に表現されている。粘度-圧力に関する理論的扱いに自由体積理論⁽²⁾があるが、EHLにおいては、その実験的關係として粘度を圧力の指数関数として表現し、Cameron⁽³⁾らは圧力のべき乗式で表している。これに対して粘度-温度関係については、Andrade⁽⁴⁾、Eyring⁽⁵⁾らの簡単な理論モデルが提案されている。実験的表現法としては、Waltherの式、ASTM スロープ、および粘度指数 (VI) が最も広く用いられてい

る⁽⁶⁾。

これらの表示式は実験データをもとにしているが、それらのデータの数についても十分とはいえない。米国機械学会 (ASME) の報告⁽⁷⁾の場合最大 1GPa 前後である。点接触部のヘルツ応力は、材料によっては 2GPa~5GPa 程度となることを考えると、圧力範囲においても十分なものとはいえない。

前報⁽⁸⁾では、Piermarini らの方法をもとにしたダイヤモンドアンビル装置による高圧力下の粘度測定法を提案し、この方法により 4GPa までの粘度測定を行った。本研究では、これに高温下における粘度-圧力関係を調べるための改良を行うと同時に前報において問題が残されていた低圧力域での精度についても、二、三の改良を行った。一般の潤滑油使用温度を考慮し、温度測定範囲は当面、室温から 100°C までとした。昇温方法はヒートガンからの熱風をダイヤモンドアンビル装置全体に吹き付けるいわゆる外熱式によった。この研究では装置の精度および再現性を検討するため工業技術院計量研究所 (NRLM) から提供を受けた粘度計校正用標準液である JS200 と UNIVIS P12 を被測定試料とした。また測定結果を計量研の値と比較し、粘度-圧力係数、Walther の式などの温度、圧力依存性を求めることにより本実験装置の性能を評価した。ダ

* 昭和 61 年 10 月 25 日 山梨地方講演会において講演、原稿受付 昭和 61 年 1 月 22 日。

** 正員、三重大学工学部 (〒514 津市上浜町)。

*** 学生員、三重大学大学院。

ダイヤモンドアンビルを用いた粘度測定装置の最大の特徴は、従来の粘度計では不可能な超高圧力下の測定ができる点にある。一般に潤滑油は、高温になれば粘度が小さくなるため、ガラス転移圧力も上昇するのでより高圧力域まで粘度を測定することが必要となり、この点からも高温における本測定法の有用性が高まる。

2. 実験装置および方法

2.1 高圧発生および粘度測定 高圧発生には、前報^(a) 同様ダイヤモンドアンビル装置を、また圧力測定にはルビーを用いた。粘度測定については図1に示すダイヤモンド面と金属ガスケット穴で囲まれた円筒形状の試料室内でニッケル合金球を落下させることにより粘度を求め、それに試料室の壁が落下球に及ぼす影響を補正して絶対粘度を算出した。なお前報においては、低圧力域の精度が不十分であったので、精度向上のため次のような改良を行った。

(a) 試料室を大きくする目的で、直径1.56 mmのコレット面を持つダイヤモンドを使用し、試料室容積を前報の約8倍まで拡大することができた。このため試料室内に入れるルビー片および落下球を大きくすることができ、圧力および粘度測定精度が向上した。この測定の誤差要因の中でルビー蛍光測定による圧力測定誤差が最も大きいことは前報でも述べたが、本実験では圧力室内に挿入するルビー片直径を60 μm と体積にして約8倍にすることができたため、ルビー蛍光線強度を同じ条件下でほぼひとけた大きくすることができた。また落下球の直径を2倍に増すことができるため、同じ測定時間で可能な粘度範囲を4倍にするこ

とができる。

(b) 従来、ダイヤモンドアンビルにおいて10 GPa以上の高圧力を発生するためのガスケットとして、ニッケル超合金のWaspaloy, Udmeter 700などの硬いガスケット材料を使用したため、特に低圧力域においてダイヤモンド面とガスケットのシールが十分でなく、測定中の液漏れによる圧力低下がみられた。したがって今回はガスケット材としてりん青銅を採用して、低圧力域におけるシールを十分にすることにより、実験精度の向上をはかった。Udmeter 700, Waspaloy および今回新たに採用したりん青銅のビッカース硬さはそれぞれ505, 401および152であった。降伏応力はほぼその硬さに比例すると考えられるので、りん青銅は超高圧力発生に使用されるUdmeter 700の1/3.3、前回使用したWaspaloyのほぼ1/2.6で降伏することになり、それだけ低い荷重で圧力室のシールができる。降伏応力が小さくなることは発生圧力の上限を押えることになるが、これにはガスケットとダイヤモンドの摩擦係数およびガスケット材の加工硬化係数の大小、ダイヤモンドコレット面直径と圧力室直径の比などが影響する。実験的に調べた結果ではガスケットにこの材料を使用した場合、2 GPaまで圧力室の変形およびガスケット厚さの著しい減少を起こすことなく使用できることが確認された。

(c) 圧力制御を容易にするため、図1に示すように従来のスラストボールベアリングをニードルベアリング①に変えることにより空間を作り、そこへ皿ばね②を入れねじ③でこれを圧縮することにより、加圧中常に一定荷重を保つことができるようにした。

2.2 高温発生方法 本研究では高温発生装置として、ヒートガンによる外熱式昇温法を用いた。図2に装置の外観を示す。図のようにヒートガン（石崎電気製作所製、PJ-208）でダイヤモンドアンビル装置全

図1 高圧力発生装置の断面

図2 昇温装置

体の温度を上昇させ、同時にビデオレコーダにより圧力室内の球の落下状態を録画した。温度制御は加熱電源(山菱電気製作所製, S-130-20)を制御することにより正確に行った。このような加熱の場合、正確な圧力室内温度の測定および制御が最も問題となるところである。測温用クロメル-アルメル熱電対をできるだけ圧力室の近くにくるようガスケットとダイヤモンドコレットの接点(図1のA点)に取付けた。熱風は図1の矢印の方向から吹き付けるためアンビル装置全体に若干の温度分布を持つことは避けられない。温度差をできるだけ小さくし図の左側にくる光学系のレンズ保護もかねて④のアルミニウム製遮熱板を取付けた。B, C点に熱電対を付け温度こう配を実測した結果, A 55.5°C, B 54.0°CおよびC 57.6°Cであった。ダイヤモンド受け台のSNCM鋼, ダイヤモンドおよびりん青銅の熱伝導率はそれぞれ0.33 W/(cm・K), 6.6 W/(cm・K)および2 W/(cm・K)であり, このことから圧力室周囲の温度差は非常に小さいものと考えられる。B, C点の平均温度は55.8°CとA点との温度に近いことから圧力室内の温度はA点の温度で代表されるものと考えてよからう。粘度測定を行う温度を100°C, 80°C, 60°C, 40°Cおよび室温(22~23°C)と定め, まず100°Cまで昇温させ, 順次温度を下げ所定の温度で安定させてから粘度測定を行った。なお圧力測定用のルビーR_i 蛍光線波長は温度上昇によってもシフトするので, Piermarini らの温度係数0.0068 nm/°C⁽⁹⁾を用い, その波長移動量 $\Delta\lambda$ (nm)から温度効果を差し引いて次式のように圧力変化量 ΔP (GPa)を求めた。

$$\Delta P = (\Delta\lambda - 0.0068 \Delta T) / 0.365 \dots \dots \dots (1)$$

ここに ΔT は室温からの昇温温度(°C)である。

3. 実験結果および考察

3.1 粘度-圧力関係 日本工業規格(JIS Z 8809)で粘度計校正用標準液として規定されているJS 200とジ-2-エチルヘキシルセバケートを基油とするUNIVIS P 12の粘度測定を行った。UNIVIS P 12は合成潤滑油として用いられ, 高粘度域まで結晶化せず粘度が増加し続ける性質を持つことが知られている。これらの液体は計量研により転球落下装置と円柱落下装置を用いて20~60°Cの温度範囲およびJS 200では200 MPa, UNIVIS P 12では800 MPaまでの圧力範囲で粘度測定が精度よく行われている。図3, 4は粘度-圧力関係の測定結果を温度をパラメータとして示したものである。図中に示した計量研のデータより若干低い傾向があるものの, ほぼよい一致がみられる。計量研の値および本測定値はともに対数粘度軸にたい

し, JS 200ではほぼ直線, UNIVIS P 12では低圧力域で直線あるいは若干上に凸となっている。圧力測定範囲についてはJS 200の場合, 計量研の約3倍の600 MPa, UNIVIS P 12において約2倍の1600 MPaまで測定できた。温度範囲も60°Cから100°Cまでとなり, さらに粘度範囲についてもUNIVIS P 12の場合, 計量研の測定では10⁵ mPa・sまでであるが, 本測定値は10⁸ mPa・sまで拡大することができ, 本装置の有効性が確認された。

次に粘度-圧力係数について検討する。弾性流体潤滑理論では, 圧力 P の指数と粘度 η の間に次式の比例関係があるとしている。

$$\eta = \eta_0 \exp(\alpha P) \dots \dots \dots (2)$$

ここで η_0 は常圧における粘度, α は粘度-圧力係数である。またBridgmanによれば⁽¹⁰⁾対数粘度と圧力の関係は直線ではなく, 凹凸があるとしている。計量研ではUNIVIS P 12についてその傾向を表す最も簡単な

図3 JS 200の粘度-圧力関係

図4 UNIVIS P 12の粘度-圧力関係

表示として下記のような3次式で近似している⁽¹¹⁾。

$$\eta = \eta_0 \exp(aP^3 + bP^2 + cP) \dots\dots\dots (3)$$

ここで a, b および c は液体固有の定数である。測定値をこれらの式に回帰させてみると、式(2)の α は圧力によらず一定であるが α に相当する式(3)の $1/\eta \cdot d\eta/dP$ は圧力に依存する。そこで常圧および式(3)の凹凸の変曲点圧力における値(3次式の傾きの最小値)を求め、それらを表1に示した。温度による変化に注目すると両液体とも温度上昇により粘度は減少し、線形近似において100°Cの値は室温(22~23°C)の値のほぼ1/2となっている。3次式による値を線形近似のものと比較すると、UNIVIS P12の場合常圧のものは大きく、変曲点における値は小さくなっている。このことは低圧力域で曲線が上に凸となることを示し、この点からも常圧付近の粘度-圧力係数を高圧力域まで安易に外挿させることは問題である。JS 200の場合、室温における値はUNIVIS P12と同じ傾向を示すが、60°Cから100°Cの温度範囲で3次式の常圧の値が線形近似のものより小さくなっており、低圧力域でグラフが上に凸となる特性と矛盾する。この原因としてはJS 200では曲線の凹凸が顕著でなく、また図2からわかるように昇温実験において低圧力域のデータが少なく回帰曲線の精度がこの領域でよくないことなどが考えられる。

3.2 粘度-温度関係 図5, 6に各圧力における粘度-温度関係を示したが、対数粘度と温度の関係は下に凸となっている。また温度による粘度変化は圧力が高いほど大きいことがわかる。例えばJS 200の場合、常圧では100°Cから20°Cに温度が下がると粘度は10倍になるのに対し、400 MPaでは 10^4 倍にもなる。液体の粘度-温度関係の理論的な取扱いの中で、Eyringは物理的意味が明白なモデルとして絶対反応速度論の見地から分子が空孔を作って分子間距離だけ移動する場合、ポテンシャル障壁を越えるために一定の活性化エネルギーが必要であるとして次式を示した。

$$\eta = hN/V \exp(\Delta F/RT) \dots\dots\dots (4)$$

ここで h, N および V はそれぞれプランク定数、アボガドロ数および分子容、 R, T および ΔF は気体定数、絶対温度(°K)および1モル当たりの活性化標準エネルギーである。この式から対数粘度と絶対温度の逆数の間に線形関係が予測されるが一般的には ΔF が低温になると増加する。図7, 8は測定値を横軸を $1/T$ としてプロットしたものである。測定点は両液体ともいづれの圧力においても昇温するに従い傾きの絶対値が小さくなっている。これは式(4)で ΔF が温度とともに減少することを意味している。また高圧力になるに

従ってこう配がいくぶん大きくなることがわかる。このような理論式を工業的に用いる場合、その適用範囲が狭いので通常はWaltherの式、ASTMスロープおよび粘度指数を用いる。ここでは本測定値を次のWaltherの式に従ってグラフに書いてみた。

$$\log \log(\nu + k) = -m \log T + b \dots\dots\dots (5)$$

表1 回帰線のこう配(単位: GPa^{-1})

Sample	JS200			UNIVIS P12		
	Fitting curve	linear	3rd order atmos- phere inflection point (Pres.:MPa)	Fitting curve	linear	3rd order atmos- phere inflection point (Pres.:MPa)
22-23		22.4	35.1		9.75	15.7
30					9.15	11.9
40		19.8	25.1		8.00	10.6
60		16.1	14.9		6.80	8.72
80		13.6	10.2		5.87	7.26
100		11.8	6.94		5.20	6.48
			19.0(210)			7.67(930)
			15.9(210)			8.44(850)
			14.8(100)			7.57(1010)
						6.27(1510)

図5 JS 200の粘度-温度関係

図6 UNIVIS P12の粘度-温度関係

ここで ν は動粘度 (cSt), m および b は油に固有の定数, k は動粘度範囲により異なる定数で本実験において用いた液体では $\nu \geq 1.5$ でありこのとき $k=0.6$ となる。図9においていずれの液体, 圧力に対しても下にわずかに凸の直線となっているが, このことは本装置で得られた値が式(5)にほぼ適合していることを示す。

3.3 高温高圧力における測定精度と測定範囲
前報の室温における測定誤差の最大のものはルビー蛍光線による圧力測定誤差であり, ± 30 MPa 程度の誤差は避けられないものと考えていた。しかし今回の実

験においては, 圧力制御精度の向上およびルビー蛍光線強度のほぼひとけた増などの改良により, 図3, 4の測定結果から推定して ± 10 MPa 程度まで向上した。高温においては JS 200 および UNIVIS P 12 のいずれの場合も本測定値のほうが計量研のものより若干低い値を示すことがわかる。この原因として次の三つが考えられる。

(1) 本実験では粘度測定中に圧力測定ができないので圧力測定と粘度測定に際して別々に昇温させた。そのため両者の温度に少しでも差があるとこれが測定誤差の原因となる。これは高温の場合ほど顕著である。

(2) ルビー蛍光線の幅は高温, 例えば 100°C で室温の約2倍広がるため, それだけ圧力精度は低下する。

(3) 高温における圧力もルビー蛍光線シフト量により決定したが, 式(1)に示した蛍光線シフト量の温度係数が高圧力においても常圧のそれと等しいとしてこの計算を行った。しかし両者が等しいという実験的な確証はない。

これらの中で(1)および(2)は誤差の原因になったとしても常に一定の傾向を示すという必然性はなく, 計量研との差の原因は主として(3)にあると考えられる。この点に関しては, 圧力および温度によるルビー蛍光線のシフト特性を調べる必要があるが超高压高温下で圧力と温度を同時に決定することは一般的にかなり困難な問題であり, 今後の研究課題と考えている。

この実験では圧力および温度範囲はそれぞれ2 GPa, 100°C までであったが, この方法では圧力範囲を10 GPa まで上げることは容易である。しかしこの場合

図7 Eyringの式によるJS 200の粘度-温度関係

図8 Eyringの式によるUNIVIS P 12の粘度-温度関係

図9 Waltherの式による粘度-温度関係

には、ガスケット材を前回の Waspaloy, Udmeter 700 などに変更する必要がある。温度の上限を決めているのはルビー蛍光線による圧力測定法である。100°Cを超えるとルビー蛍光線幅の広がり極めて大きくなるため、精度よい圧力決定ができない。圧力測定は室温で行い、圧力室および内部液体の熱膨張係数および圧縮率から高温における圧力を計算により決定する方法によれば、さらに高い温度範囲まで粘度測定が可能になる。現在の熱風による加熱では 150°C程度まで昇温が可能であり、ダイヤモンドまわりにシースヒータを組み込むなどの方法によれば、300°C程度まで昇温することができる。なお、ダイヤモンドの強度は 500°C程度まで大きな変化はないと考えられている。

4. 結 言

潤滑油の粘度-圧力-温度関係を調べるため、前報で示したダイヤモンドアンビル高圧力発生装置、球落下粘度測定装置およびルビー蛍光線を用いた圧力測定装置に低圧力域の精度を向上させるため二、三の改良を加え、さらにヒートガンにより 100°Cまで昇温実験を行った。これらの改良を加えた装置を用いて粘度計校正用標準液である JS 200 と合成潤滑油である UNIVIS P 12 について測定を行い、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した。得られた結果は以下のように要約される。

(1) 前報の高圧力発生装置に比べ、コレット面の大きなダイヤモンドの使用により、圧力室を約 8 倍にすることができた。このため、より大きな圧力測定用ルビー片、粘度測定用落下球を圧力室に挿入することが可能になり、圧力測定精度の向上並びに粘度測定範囲の拡大がみられた。

(2) 軟らかい金属ガスケットを使用することおよび高圧力発生装置に皿パネを挿入して液体を密封する荷重を一定にすることにより、測定中の液漏れによる圧力低下がなくなり圧力保持およびその制御の精度が

向上し、前報に比べ低圧力域での測定点のばらつきがかなり少なくなった。

(3) 本装置で得られた圧力-温度-粘度関係を計量研の値と比較した結果、本実験結果のほうが若干低い傾向を示した。この原因としては圧力測定の際に使用したルビー蛍光線の温度係数が圧力により変化する可能性がある。今後ルビー蛍光線特性の基礎的な実験が必要である。また対数粘度と圧力の関係を 3 次式で近似し粘度-圧力係数について検討した結果、Bridgman の記述と一致し、また係数の温度依存性についても考察できた。測定範囲については温度、圧力ともに計量研の 2~3 倍まで拡張することができた。

(4) 本測定値を粘度-温度関係を表す理論式および実験式に適用したところ両液体の挙動をよく表現できることがわかった。

最後に JS 200 および UNIVIS P 12 とその粘度測定データを提供いただいた計量研究所の西端健氏および装置製作に協力いただいた村井健一氏に深く感謝したい。

文 献

- (1) Dowson, D. and Higginson, G. R., *Elastohydrodynamic Lubrication*, (1966), 65, Pergamon.
- (2) Doolittle A. K., *J. Appl. Phys.*, **22** (1951), 1031.
- (3) Chu, P. S. Y. and Cameron, A., *J. Inst. Petrol.*, **48**-461 (1962), 147.
- (4) Andrade, E. N. da C., *Phil. Mag.*, **17** (1934), 694.
- (5) Glasstone, S., Laider, K. J. and Eyring, H., *The Theory of Rate Process*, (1941), 477, McGraw-Hill.
- (6) 日本潤滑学会編, 潤滑ハンドブック, (昭 57), 198, 養賢堂.
- (7) Hersey, M. D. and Hopkins, R. F., *Viscosity of Lubricants under Pressure*, (1954), 20, ASME.
- (8) 藤城・ほか 2 名, 機論, **51**-468, C(昭 60), 2000.
- (9) Piermarini, G. J., ほか 2 名, *Rev. Sci. Instrum.*, **44**-1 (1973), 1.
- (10) Bridgman, P. W., *Proc. Am. Acad. Arts Sci.*, **77** (1949), 117.
- (11) 通産省工業技術院編, 特別研究報告集, (昭 58), 77, 日本産業技術振興協会.

討 論

〔質問〕 村 木 正 芳

〔三菱石油(株)石油製品研究所〕

高温高圧力下の粘性測定は、弾性流体潤滑状態における油膜挙動を解明するうえで、大変有益であり、貴重なご研究に対して敬意を表する。

(1) Walther の式を使用する際、密度のデータが必要になると思われるが、高圧下の密度も同時に測定

されたか。

(2) 著者らは、高圧下での粘度-温度関係を Walther の式によって表現されているが、広い範囲で精度が高くかつ取扱いが容易な形の粘度-温度-圧力関係式の提案も今後のご研究の課題としてお願いしたい。

〔回答〕 (1) 本実験では付表 1 に示すように計

付表 1 Walther の式に用いた密度 [g/cm³]

Sample Pressure Temp. (MPa) (°C)	JS200		UNIVIS P12		
	0.1	200	100	400	600
20	0.873*	1.006	0.967*	1.047*	1.088
40	0.861*	0.992	0.956*	1.039*	1.080
60	0.849	0.978	0.945*	1.032*	1.073
80	0.837	0.965	0.934	1.025	1.066
100	0.825	0.952	0.923	1.019	1.060

* Data of NRLM

量研による圧力-密度データあるいはその外挿値を用いた。ダイヤモンドアンビル装置を用いても圧力室寸法を精度よく測定すれば、ある程度密度を推定することができる。液体の圧力による密度変化は粘度の自由体積理論を考える場合に重要な意味をもつ。著者らはダイヤモンドが光学的に透明であることを利用してブリルアン散乱による密度の測定を計画している。この

方法によれば密度だけでなく、液体の弾性率、結晶化圧力、さらにガラス転移付近の極めて高い粘度など、弾性流体潤滑、特にトラクションドライブにおいて極めて重要な情報が数十 GPa まで得られる可能性がある。

(2) ご指摘のように広い範囲で精度よく、しかも扱い容易な粘度-温度-圧力関係式を得ることは極めて重要な課題と考えている。これらの挙動は液体の分子構造と密接な関係をもち、これをどう関係式に組み入れるかが一つの課題であろうと考えている。またガラス転移付近の高粘度下で潤滑油はもはやニュートン流体ではなく粘弾性的な性質をもつと思われるので、関係式にはこの特性も考慮する必要がある。これまで粘度を温度と圧力の二つの変数として表した式は種々提案されているが、いずれもパラメータが多く、またその適用範囲も比較的限られたものである。