潤滑油の高圧力レーザ光散乱測定と力学特性評価*

(第2報, 高圧力ブリルアン散乱による潤滑油の 音速, 密度の圧力依存性評価)

中村 裕一^{*1}, 藤城 郁哉^{*1}, 田村 孝之^{*2}

Laser Light Scattering of Lubricating Oils at High Pressure and Evaluation of Their Mechanical Properties

(2nd Report, Evaluation of Pressure Dependency of Sound Velocity and Density of Lubricating Oils by Brillouin Scattering)

Yuichi NAKAMURA, Ikuya FUJISHIRO and Takayuki TAMURA

In the first report, a laser light scattering apparatus and a diamond-anvil cell were designed and set up for the evaluation of mechanical properties of lubricating oils under high-pressure EHL conditions. Employing these apparatuses, Brillouin scatterings were measured for several alcohols, hydrocarbons and synthetic lubricating oils at high pressure. Pressure dependency of sound velocity and density for these liquids was obtained and was discussed considering the molecular structure of paraffinic oils and naphthenic oils.

Key Words: Tribology, Lubrication, Laser Light Scattering, High Pressure, Traction Drive, Sound Velocity, Density, Diamond-Anvil Cell

1. 緒 言

潤滑油の粘度, 密度および弾性係数などの高圧力下における力学的特性は高荷重ころがり軸受, 歯車, カムおよびトラクションドライブの性能に影響を及ぼす。特に粘度は圧力により急激に変化し弾性流体潤滑(EHL)下の油膜厚さを求める場合に重要となる⁽¹⁾。またトラクションドライブの解析においては潤滑油に粘弾性モデルを適用しており, 高圧力下における粘度および弾性係数が重要となる⁽²⁾。第1報⁽³⁾ではこのようなEHL油膜圧力である2~3 GPaの高圧力下における潤滑油の力学特性を評価するため, レーザ光散乱測定用光学装置および光散乱用ダイヤモンドアンビルセル(DAC)を製作し, 常圧および高圧力下でレイリーおよびブリルアン散乱の測定により本装置の有用性が示された。本報ではこの光学装置を用いてアルコール, 炭化水素および近年その需要が高まりつつあるパラフィン系合成潤滑油とナフテン系合成潤滑油の数種についてブリルアン散乱の測定を行った。その散乱スペクトルより, 従来の金属ピストン・シリンダ型の圧力発

生装置では得られない潤滑油の超高圧力下における音速, 密度データを得た。また, 圧力-音速関係, 圧力-密度関係の特性およびそれらと潤滑油の分子構造の関係について考察した。

2. 実験装置および方法

実験装置は第1報で示したように, ダイヤモンドアンビルセル高圧力発生装置に試料液体を封入し, レーザ光を照射したときの散乱光スペクトルを得るため, ファブリ・ペロー干渉分光器を中心とした光学装置を用いた。圧力測定は試料液体と一緒に封入したルビー片からの蛍光線を用いるルビースケールにより決定した。その精度は標準偏差で±10 MPaである⁽⁴⁾。ダイヤモンドアンビルセル内の高圧力下の潤滑油から散乱角90°で散乱させたブリルアン散乱のシフト量($\Delta\nu_{90}$)は, フォトン(光子)とフォノン(音響子)の相互作用によりブラッグの反射条件と運動量保存の法則により次式で表される⁽⁵⁾。

$$\Delta\nu_{90} = \sqrt{2} \nu_i \frac{V}{C} \dots\dots\dots (1)$$

ここで, ν_i , V および C はそれぞれ入射フォトンの振動数, 媒質中の音速および真空中の光速を表す。圧力 P 下での密度 ρ_p は音速の圧力依存性から次式の熱力

* 平成3年10月17日 第69期全国大会講演会において講演, 原稿受付 平成4年6月10日。

*¹ 正員, 三重大学工学部 (〒514 津市上浜町1515)。

*² 三重大学大学院。

学関係式を用いて求めることができる。

$$\rho_P - \rho_0 = \int_{P_0}^P \frac{\gamma}{V^2} dP \dots \dots \dots (2)$$

ここで P_0 は常圧, ρ_0 は常圧における密度, γ は比熱比である。比熱比は清水ら⁽⁶⁾により液相の二硫化素 (CS_2) において圧力にほとんど依存しないことが示されており, 本実験では一定と仮定した (測定圧力範囲の平均値とも解釈できる。したがって上式の積分の外へ出る)。なお, 試料液体としては表1に示すように, メタノール, エタノール, メチルシクロヘキサン, ノーマルヘプタンおよび合成潤滑油を用いた。合成潤滑油のうち, パラフィン系合成潤滑油としては, 温度特性の良いポリアルファオレフィン (PAO 68) およびユニビス P 12, ナフテン系合成潤滑油ではトラクション特性の優れた BCCM⁽⁷⁾ および石炭より精製し, 工業的に安価なトラクション油として期待されているターナフテン (TN 68)⁽⁸⁾ を用いた。

3. 実験結果および考察

3・1 高圧力下の散乱光スペクトルと音速 図1に BCCM の散乱スペクトルの一例を示した。レイリー散乱 (R) は, フォトンカウンタ保護のためシャッタ回路によりカットされており, ブリルアン散乱 (B) は微弱ではあるがノイズがほとんどないため明確なスペクトルが得られた。図2に圧力 2 500 MPa 付近のノーマルヘプタンの散乱スペクトルを示すが, これは準静的に加圧し, ゆっくりと大きく成長させた単結晶固体からの散乱であり, レイリー散乱のごく近くに微弱な横モードのブリルアン散乱 (B_T) が観測された。なお, この実験において, 90° ブリルアン散乱スペクトルシフト量 ($\Delta\nu_{90}$) の再現性は標準偏差で 1.6% 程度であり, 式(2)より得られる高圧力下の密度測定の再現性は 1.2% 程度 [式(2)の積分で表される常圧からの密

度の増分に対する再現性は 2.6%] である。図3にノーマルヘプタンとメチルシクロヘキサンの圧力-音速関係を示すが, とともに音速の不連続点がみられ, この圧力で試料液体の結晶化が観測された。ともに通常の DAC の加圧では多結晶状態となったが, ペプタンの場合には上述のように準静的に加圧した場合の単結晶からの散乱データであり, 2 500 MPa 以上で観測された横波も示されている。メチルシクロヘキサンの場合,

図1 BCCM の散乱スペクトル

図2 ノーマルヘプタンの散乱スペクトル

表1 試料液体

Sample liquids		Chemical structure
	Ethanol	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
	Methanol	CH_3OH
	Methylcyclohexane	$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_{11}$
	n-heptane	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$
Paraffinic synthetic lubricants	PAO68 (Poly- α -olefine)	$\text{R}-\text{CH}-(\text{CH}_2-\text{CH})_n\text{H}$ $\quad \quad \quad \text{CH}_3 \quad \quad \quad \text{R}$
	UNIVIS P12 (Base oil:DOS)	$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{OC}(\text{CH}_2)_8\text{COC}_8\text{H}_{17}$ (DOS) $\text{O} \quad \quad \quad \text{O}$
Naphthenic synthetic lubricants	TN68 (Tar naphthene)	
	BCCM (Bicyclohexyl cyclohexylmethane)	

通常の加圧でも過加圧になったと思われ固液共存状態となり、ブリルアン散乱が多結晶からのそれと、液体からのそれが混ざり合い、ばらつきが大きくなったものと考えられる。図4に合成潤滑油の圧力-音速関係を両対数グラフ上に示すが、DACの圧力室では光学的に結晶化は観測されず、ガラス化したものと思われ、図3のような不連続点は見られない。パラフィン系合成潤滑油のPAO 68とユニビス P12においてはほとんど一直線上にデータ点が並ぶが、ナフテン系合成潤滑油であるBCCMおよびTN 68では1000 MPa付近で交差するよう配の異なる2本の直線で表される。

図3 炭化水素の圧力-音速関係

図4 潤滑油の圧力-音速関係

この交差する点の圧力はルビー蛍光線スペクトルの半値幅の広がりより求めたガラス転移圧力⁽⁹⁾とほぼ一致する。このようにパラフィン系とナフテン系では測定圧力範囲で音速-圧力特性が異なり、ナフテン系合成油の場合、ガラス転移圧力が予想できることがわかった。

3.2 圧力-密度関係 図5はエタノール、メチルシクロヘキサンおよびノーマルヘプタンについて、図6はメタノールについて音速を式(2)に代入して得られた圧力-密度関係図である。いずれの液体も比熱比 γ を適当に仮定すれば Bridgman の値⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾と一致することがわかる。メタノールについては6 GPaまで一致した。分子構造と高圧力下の比熱比(ここでは圧力により変化しないと仮定)の関係に注目すると、エタノール、ノーマルヘプタンのように分子構造が長細く柔

図5 エタノール、炭化水素の圧力-密度関係

図6 メタノールの圧力-密度関係

軟性のある構造のものは比熱比が1.2となると予想できる。エタノールについては Wilson と Bradley により 100 MPa, 30°C で 1.17⁽¹²⁾ と報告され、ほぼ1.2と等しい。また、メタノール、メチルシクロヘキサンのような球形で自由度の少ない剛直構造では1となると予想できる。このように比熱比は圧力に依存しない定数と仮定し、測定圧力域の平均値と考えたものである。合成潤滑油の高圧力下における密度も同様に音速から得られたが、その値を音速の値とともに表2に示した。比熱比は上述の考察よりナフテン系では1、パラフィン系では1.2と仮定した。図7には、これらの合成潤滑油の圧力と常圧密度からの相対密度との関係を示すが、ナフテン系では TN 68 と BCCM の相対密度はほぼ一致し、パラフィン系では PAO 68 とユニビス P 12 のそれはほぼ一致した。このように油の種類が異なっても、分子構造がほぼ同じなら、相対密度が一致するのは興味深い。また、ユニビス P 12 については計量研究所 (NRLM)⁽¹³⁾ の値も示したが本データはそれより若干大きい傾向はあるものの、ほぼ一致したといえる。トライボロジにおいては潤滑油の圧力-密度関係に次式で示す Dowson の式がよく用いられるが⁽¹⁾、この関係式もあわせて図7に示した。

$$\frac{\rho_P}{\rho_0} = 1 + \frac{0.000581P}{1 + 0.00167P} \dots\dots\dots (3)$$

本データと Dowson の式を比較すると、パラフィン系合成油の場合、1 GPa まではこの式による曲線とほぼ一致したが、ナフテン系合成油の圧力による密度変化(こう配)はパラフィン系のほぼ半分であり、Dowson の式では本実験で測定した合成ナフテン油の圧力-密度関係をうまく表現できないことがわかった。いずれの油もガラス転移圧力を越える範囲の密度データは、非晶質固体からの散乱となりさらなる検討が必要である。

4. 結 言

本研究では、第1報で示したダイヤモンドアンビルセル装置および高圧力レーザ光散乱測定用光学装置を用いてアルコール、炭化水素およびパラフィン系合成潤滑油とナフテン系合成潤滑油の数種についてブリルアン散乱の測定を行い、従来の高圧装置では得られない超高圧力下の音速、密度データを求め、得られた圧力-音速関係、圧力-密度関係について考察し、以下の結論を得た。

(1) ブリルアン散乱スペクトルは微弱ではあるがノイズがほとんどないため明確なスペクトルが得られた。ノーマルヘプタンを圧力 2 500 MPa 付近まで準静

表 2 高圧力下における合成潤滑油の音速、密度データ

UNIVIS P12			PAO68		
Pressure MPa	Sound velocity km/s	Density ($\gamma=1.2$) kg/m ³	Pressure MPa	Sound velocity km/s	Density ($\gamma=1.2$) kg/m ³
0.1	1.32	921	0.1	1.56	831
120	1.81	986	110	1.79	909
240	2.34	1024	480	3.11	983
410	2.70	1057	840	3.75	1020
530	2.94	1076	1240	4.29	1050
790	3.39	1107	1710	4.77	1077
1070	3.74	1135	2100	5.12	1096
1340	4.04	1155	2600	5.45	1118
1610	4.29	1173	2960	5.68	1131
1860	4.60	1189	3470	6.06	1149
2070	4.75	1199			
2380	5.00	1215			
2620	5.18	1227			
3040	5.47	1245			
3500	5.72	1262			
3720	5.88	1270			

BCCM			TN68		
Pressure MPa	Sound velocity km/s	Density ($\gamma=1$) kg/m ³	Pressure MPa	Sound velocity km/s	Density ($\gamma=1$) kg/m ³
0.1	1.82	919	0.1	1.88	982
70	2.26	935	50	2.31	1003
150	2.62	948	210	2.87	1026
290	3.03	967	400	3.23	1046
440	3.32	981	580	3.46	1062
620	3.57	997	770	3.65	1077
780	3.80	1009	970	3.84	1091
1040	4.02	1025	1250	4.08	1109
1100	4.17	1029	1460	4.23	1121
1310	4.38	1041	1800	4.53	1139
1460	4.52	1048	2140	4.69	1155
1530	4.54	1051	2480	4.89	1170
1560	4.63	1053	2810	5.06	1183
1640	4.70	1056	3230	5.27	1199
1760	4.85	1062	3620	5.54	1212
1880	4.95	1067			
2000	5.02	1072			
2150	5.14	1078			
2280	5.26	1083

図 7 潤滑油の圧力-相対密度関係

的に加圧し単結晶に成長させ、その散乱スペクトルを測定し、微弱な横モードのブリルアン散乱が観測された。

(2) ブリルアン散乱から求めた圧力-音速関係については、ノーマルヘプタンとメチルシクロヘキサンに音速の不連続点がみられ、この圧力で結晶化が観測された。合成潤滑油の圧力-音速関係は両対数グラフ上で、パラフィン系合成潤滑油の PAO 68 とユニビス P 12 においてはほとんど 1 直線上にデータ点が並び、ナフテン系合成潤滑油である BCCM および TN 68 では 2 本の直線で表されるなど、パラフィン系とナフテン系では音速-圧力特性が異なり、ナフテン系ではガラス転移圧力が予想できることがわかった。

(3) 圧力-密度関係についてはメタノール、エタノール、メチルシクロヘキサンおよびノーマルヘプタンについて、比熱比を適当に仮定すれば Bridgman の値と一致することがわかった。エタノール、ノーマルヘプタンのように分子構造が長細く柔軟性のある構造のものでは比熱比を 1.2、メタノール、メチルシクロヘキサンのような球形で自由度の少ない剛直構造では 1 と考えられる。合成潤滑油の圧力-密度関係については、ナフテン系では TN 68 と BCCM の相対密度はほぼ一致し、パラフィン系の PAO 68 とユニビス P 12 もほぼ一致した。ユニビス P 12 については計量研究所の値と一致し、トライボロジにおいてよく用いられる Dowson の圧力-密度関係式はパラフィン系合成油に

ついてはほぼ一致した。しかしながらナフテン系合成油ではパラフィン系のほぼ半分の密度変化となり、この式では圧力-密度関係をうまく表現できないことがわかった。

なお、本研究は、文部省科学研究費 (一般研究 A 03402027) の助成により実施された。また本研究の装置製作に協力いただいた三重大学工学部村井健一氏に謝意を表する。

文 献

- (1) Dowson, D. and Higginson, G. R., *Elastohydrodynamic Lubrication*, (1966), 65, Pergamon.
- (2) 村木・木村, 潤滑, 28-10(1983), 45.
- (3) 藤城・中村・田中・侯, 機論, 58-552, C(1992), 2527.
- (4) Fujishiro, I., Nakamura, Y., Guihe, C. and Fujii, Y., *JSME Int. J. Ser. III*, 33-2(1990), 213.
- (5) 日本化学会編, 新実験化学講座 4 基礎技術 3 光(II), (1979), 697, 丸善.
- (6) Shimizu, Y., Sasaki, S. and Ishidate, T., *J. Chem. Phys.*, 86-15(1987), 7189.
- (7) 村木・木村, 潤滑, 30-10(1985), 767.
- (8) 山本・橋本, トライボロジスト, 35-7(1990), 493.
- (9) Fujishiro, I., Nakamura, Y. and Masui, Y., *JSME Int. J. Ser. III*, 33-2(1990), 206.
- (10) Bridgman, P. W., *Proc. Am. Acad. Arts Sci.*, 74(1942), 399.
- (11) Bridgman, P. W., *Proc. Am. Acad. Arts Sci.*, 77(1949), 129.
- (12) Wilson, W. and Bradley D., *J. Acoust. Soc. Am.*, 36-2(1964), 333.
- (13) 通産省工業技術院編, 特別研究報告集, (1983), 77, 日本産業技術振興協会.