潤滑油の高圧力レーザ光散乱測定と力学特性評価*

(第3報, ブリルアン散乱による横弾性係数, 屈折率および動的密度の評価)

中村 裕一^{*1}, 西部 潔^{*2}, 濱坂 修^{*3}
藤城 郁哉^{*4}, 黒崎 靖^{*1}Laser Light Scattering Measurement of Lubricants at High Pressure
and Evaluation of Mechanical Properties
(3rd Report, Evaluation of Shear Modulus, Refractive Index and Dynamic Density
by Brillouin Scattering)Yuichi NAKAMURA, Kiyoshi NISHIBE, Osamu HAMASAKA,
Ikuya FUJISHIRO and Yasushi KUROSAKI

In the present study, shear modulus, refractive index, and dynamic density of the order of GHz frequency were evaluated by measuring Brillouin scattering light under high pressure, employing a diamond-anvil high-pressure cell and a laser light scattering optical system improved on the previous one. The sound velocity on transverse mode and shear modulus were obtained for polyphenylether up to 4 GPa. The slope change in pressure-sound velocity diagram was confirmed at about 0.3 GPa. The change of refractive index became small with pressure and reached to a constant value at 3 GPa for both polyalphaorefine and tar naphthenic oil. The dynamic density was obtained from Brillouin scattering for several synthetic oils. The density change by pressure for naphthenic oils and polyphenylether was a half smaller than static one and its difference decreased with raising temperature. Application of a viscoelastic model with a bulk viscosity for these features was attempted.

Key Words: Tribology, Lubrication, Spectroscopic Measurement, Laser, Viscoelastic Fluid, High Pressure, Shear Modulus, Dynamic Density

1. 緒 言

潤滑油の粘度, 密度および弾性率などの力学的特性は高荷重転がり軸受, 歯車, エンジンバルブのカムおよびトラクシヨ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⁾。しかしながら実際のEHL油膜の発生圧力は2~3 GPaとなり, 潤滑油はもはやニュートン流体としての扱いが有効ではなく, 例えばトラクシヨンドライブの解析においては潤滑油に粘弾性モデルを用いている⁽²⁾。この際潤滑油の粘度だけでなく, 密度(体積弾性定数)および横弾性係数などの高圧力下の力学特性がEHLにおける圧力スパイクおよびトラクシオン特性の評価において必要となる。また, 高圧下の音速, 密度(体積弾性係数)測定よりガラス転移点, 粘弾性域, 弾塑性域など潤滑領域を区分してトラクシオン特性が評価されている⁽³⁾⁽⁴⁾。しかしながらそれらの物性デー

タは少なく, 既存データも静的なもので, 実際の接触部では潤滑油が極めて短時間(数ミリ秒以下)で加圧され常圧に戻るといった動的条件にある。周期的表面粗さを考慮したEHL解析では接触部で周期的圧力分布になるのだからに1けた程度圧縮時間が短くなる⁽⁵⁾。このような動的条件では高圧密度が体積粘性率などにより静的なものとは異なり, これは液体の自由体積理論よりせん断粘度など他の物性に影響を及ぼす可能性も考えられ, それを考慮したEHL計算もなされている⁽⁶⁾。一方, ガラス円板と鋼球を用いた光干渉法による点接触EHL油膜厚さ測定装置では, 高圧力下の潤滑油の屈折率の変化を考慮する必要がある⁽⁷⁾。第1報⁽⁸⁾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)高圧発生装置を製作し, 第2報ではこれらの装置を用いてアルコール, 炭化水素および数種の合成潤滑油についてブリルアン散乱の測定を行い超高圧力下における音速, 密度データを得た⁽⁹⁾。

本報では, これまでの光学装置を改良し, DACを用いて90度および180度の散乱角のブリルアン散乱光

* 原稿受付 1997年4月7日。

*¹ 正員, 三重大学工学部(☎514-8507 津市上浜町1515)。*² 三重大学大学院[現:(株)マキタ]。*³ 三重大学大学院[現:(株)アマダ]。*⁴ 正員, 三重大学名誉教授, 三重県工業技術センター。

より屈折率を求め、偏光板を用いることにより 4 GPa までの横波の音速および横弾性係数を求める。また、ブリルアン散乱から求まる密度 (GHz 領域の動的密度) と通常の圧力容器からの密度 (静的密度) の関係について検討し、簡単な粘弾性モデルの適用を試みる。

2. ブリルアン散乱および音速の基礎式

屈折率 n の媒質に振動数 ν_i のレーザー光などを入射し散乱角 θ で散乱させたブリルアン散乱のシフト量 ($\Delta\nu$) 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⁽¹⁰⁾。

$$\Delta\nu = \pm 2\nu_i \frac{V}{C} n \sin \frac{\theta}{2} \quad (1)$$

ここで、 V および C はそれぞれ媒質中の音速および真空中の光速を表す。ダイヤモンドアンビルセル高圧装置では、図 1 に示すように散乱角 90° で散乱させたブリルアン散乱のシフト量 $\Delta\nu_{90}$ と後方 ($\theta=180^\circ$) 散乱のシフト量 $\Delta\nu_{180}$ が、ダイヤモンド (D)、液体試料 (S) の屈折率とスネルの法則を考慮して次式のように得られる⁽⁸⁾。

$$\Delta\nu_{90} = \sqrt{2}\nu_i \frac{V}{C}, \Delta\nu_{180} = 2\nu_i n \frac{V}{C} \quad (2)$$

これらの式より屈折率 n は次式で与えられる。

$$n = \frac{\Delta\nu_{180}}{\sqrt{2}\Delta\nu_{90}} \quad (3)$$

以上のようにブリルアン散乱スペクトルのシフト量を測定することにより試料の音速、屈折率が求まる。また高圧力 P 下での密度 ρ は次式の熱力学関係式と音速-圧力関係から求めることができる。

$$\rho - \rho_0 = \int_{P_0}^P \frac{\gamma}{V^2} dP \quad (4)$$

ここで P_0 は常圧、 ρ_0 は常圧における密度、 γ は比熱比であり、 $\gamma=1$ とおけば求まる密度は断熱圧縮時の

Fig. 1 Light path of 90° and 180° Brillouin scattering in a diamond-anvil high-pressure cell

ものとなる。また、横モードのブリルアンシフト $\Delta\nu_T$ が観測されれば式 (2) から横波の音速 V_T 、さらに横弾性係数 $G (=C_{44})$ が求まる。縦波の音速を V_L 、縦波に関する弾性係数を $M (=C_{11})$ 、体積弾性係数を K とすると次式が成り立つ。

$$G = \rho V_T^2, M = \rho V_L^2, K = \rho V^2 \quad (5)$$

また、 M, G, K の関係には次式が成り立つ。

$$M = K + \frac{4}{3}G \quad (6)$$

式 (5) を式 (6) に代入し、音速 V は次式で表される。

$$V = \sqrt{V_L^2 - \frac{4}{3}V_T^2} \quad (7)$$

3. 実験装置および方法

高圧発生装置、ブリルアン散乱実験装置は第 1 報で示したダイヤモンドアンビルセル装置、ファブリ・ペロー干渉分光器を中心とした光学装置を若干改良して用いた (図 2)。高強度の散乱光を得るため、レーザー (514.5 nm) を 2 W のものから 5 W のものに変更した。また、180 度散乱測定には、レンズ L2 と L3 の間にプリズムを配置し、横モードの測定には偏光板を挿入した。

試料としては表 1 に示すような分子構造を持つ潤滑油について測定した。ナフテン系鉱物油である NS 100 以外は合成油であり、環状の分子構造のもの

Fig. 2 Schematic diagram of Brillouin scattering optical system

は粘度の圧力変化が大きくトラクション係数が高い。
鎖状のものは粘度の温度、圧力による変化が少ない。
実験の温度は、試作トラクション油の#7149では室温
($20 \pm 1^\circ\text{C}$), $85 \pm 1^\circ\text{C}$, $155 \pm 1^\circ\text{C}$ で行い、他の試料油は
室温のみで行った。

Table 1 Sample liquids and their chemical structures

Sample liquids	Chemical structure	Viscosity
5P4E (Polyphenyl ether)		3300(mPa·s) (22°C)
PA068 (Poly- α -olefine)	$\text{R}-\text{CH}(\text{CH}_3)-(\text{CH}_2-\text{CH}(\text{R}))_n\text{H}$	60(mPa·s) (40°C)
TN68 (Tar naphthene)		63(mPa·s) (40°C)
#7149 (Traction oil)		63(mPa·s) (24°C)
DOS (Diocetylsebacate)	$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{OOC}(\text{CH}_2)_8\text{COOC}_8\text{H}_{17}$	20(mPa·s) (19°C)
NS100 (Naphthenic mineral oil)	Naphthene 36.1% Paraffin 50.2% Alkene 13.7%	63(mPa·s) (24°C)

Fig. 3 Brillouin scattering spectrum for 5P4E (2 sets of R, B_L , B_T are denoted by subscript 1 and 2, respectively)

4. 実験結果および考察

4.1 横弾性係数および屈折率 図3に2.2 GPaにおける5P4Eの90度ブリルアン散乱スペクトルの一例を示す。入射レーザ光のダイヤモンド表面からの迷光は、フォトンカウンタ保護のためシャッタ回路により減光され、ブリルアン散乱光は縦モード(B_L)および横モード(B_T)の両方のスペクトルが得られ、偏光板を用いたほうが相対的に縦モード強度が弱くなっている。常圧から0.28 GPaまでは完全に縦モードをカットできたので、それ以上の圧力では試料油あるいはダイヤモンドの旋光作用などが考えられる。第2報ではノーマルヘプタンなどの単結晶固体からの横モードのブリルアン散乱が観測されたが、本研究では5P4Eのアモルファス固体からも観測できたことになる。しかしながら、TN68, PA068, #7149などの飽和炭化水素では観測できなかった。これは5P4Eのベンゼン環の π 電子雲および酸素による分極率の高い分子構造となんら関係があると考えられる。

両モードの90度散乱スペクトルシフト量を式(2)に代入し、4 GPaまでの縦波、横波の音速を求め図4に示す。0.2 GPaまでのDillらの値も示したが⁽¹¹⁾、これとよい一致を示し、それより数十倍の圧力に達した。また両モードとも0.3 GPa付近でこの配が急に緩やかになっており、図4のように回帰直線を求め、その交点は0.31 GPa(横波)および0.33 GPa(縦波)となり、この圧力はガラス転移点と考えられる。この圧力以上で多結晶のようなものがダイヤモンド窓を通し

Fig. 4 Sound velocity vs. pressure relationship for 5P4E

て観測され、0.8 GPa 以上では圧力室全体に及んだ¹²⁾。両モードの音速、式(7)および式(4)を用いて密度、式(5)から横弾性係数を求め図5に示すが、Bezotらの値¹³⁾と一致し、音速同様0.31 GPa付近でこう配の減少が見られる。

図6に各音速および式(5)から求めた縦弾性係数と横弾性係数の比 $M/G(=V_t^2/V_l^2)$ 、および体積弾性係数との比 $K/G(=V^2/V_t^2)$ の圧力変化を示す。いずれも圧力に対しほぼ一定で、その平均値はそれぞれ6.65, 5.31の値となった。常圧の固体のものと比べると、鋼、銅の $M/G=3.3, 4.25$ より大きく、同じ高分子であるポリ塩化ビニルの4.7に近い値である。この比を用いれば、 V_t の測定できなかった潤滑油についても V より G を概算できる。

PA 068 と TN 68 について得られた90度、180度ブリルアン散乱シフト量および式(3)より3 GPaまで屈折率を求め図7に示す。ばらつきはあるが両者とも屈折率の圧力変化は高圧力域では緩やかになり一定値

Fig. 5 Shear modulus vs. pressure relationship

Fig. 6 Ratio of elastic moduli

に漸近すると考えられる。

4.2 圧力-密度関係と動的密度の検討 第2報および今回の散乱実験より算出した試料油の高圧密度を式(4)で比熱比 $\gamma=1$ (すなわち断熱圧縮時) として求め、その相対密度増分を図8に示す。なお音速-圧力関係は簡単な曲線で回帰した。このブリルアン散乱実験からの密度増分の再現性は標準偏差で約2.6%である⁹⁾。このように得られたブリルアン散乱による密度は10 GHz 前後の高周波数領域のもので極めて動的で断熱的といえる。実際の EHL 油膜の潤滑油もミリ秒前後(周波数で言えば kHz の大きさ)の短時間で高圧になり常圧に戻り、断熱的といえる。図中には次式の

Fig. 7 Refractive index vs. pressure relationship

Fig. 8 Relative density increment vs. pressure relationship for lubricants

Dowson と Higginson による関係式も示した⁽¹⁾。

$$\frac{\rho}{\rho_0} = 1 + \frac{0.000581P}{1 + 0.00167P} \quad (8)$$

この式は、高压容器で準静的に圧縮して得られた高压密度データから得られたもので、静的、等温の密度といえ、適用範囲は1 GPa 程度と考えられている。本データと式(8)を比較すると、パラフィン系合成油の PA 068, DOS およびナフテン系鉱油 NS 100 の場合、1 GPa で若干小さな値となっており、NS 100 は表1に示すように、50%程度をパラフィン成分が占めており、パラフィン油の挙動に近いと考えられる。それに對しナフテン、ベンゼンで構成されている環状合成油では、1 GPa で式(8)による値のほぼ半分程度と小さく、この理由は断熱、等温の相違だけでなく、周波数が GHz という動的な密度による相違と考えられる。また、ナフテン系合成油の BCCM, TN 68, # 7149 では分子構造が異なるが、3 GPa までまったく同じ値となっている。5 P 4 E では大野らの値(40°C)は、0.3 GPa 付近まで式(8)と一致し、その圧力でこう配が急激に小さくなっているが、本データはなめらかに増加し、0.3 GPa までは大野らの値との差は大きく、その圧力以上では両者の差は小さくなっていく。以上の結果より、GHz オーダの密度の圧力変化は静的なものより小さく(圧縮されにくい)、特に環状構造の合成油では両者の差は大きいといえる。

7149 については 155°C まで昇温したときのブリルアン散乱による相対密度増分を求めそれを図9に示す。図中には比較のため、ASME 編集の報告書にあるナフテン鉱油 G 36 の静的に測定された密度⁽¹⁴⁾の内挿、外挿値も示す。本データの圧力変化は室温では G 36 の半分程度であるが、155°C では両者の差は20%程度と縮まり、油による違いはあるが、静的密度との差は温度とともに小さくなるといえる。このような温度依存性は、Bezot らによる 5 P 4 E のブリルアン散

Fig. 9 Relative density increment vs. pressure relationship for # 7149 up to 155°C

乱、超音波法(MHz 領域)による音速⁽¹³⁾からの密度においても見られ、超音波による密度は両者の中間の値と報告している⁽¹⁵⁾。以上より環状合成油においては、静的、動的間の高圧密度の差は温度上昇により小さくなり、その程度は周波数に依存する(周波数分散)と考えられる。

高压密度の周波数分散は潤滑油の粘弾性挙動に起因すると考え、圧力と体積ひずみに図10に示す三要素粘弾性モデルを適用する。構成式は次式で表される。

$$\left(1 + \frac{\mu}{\kappa_1 + \kappa_2} \frac{d}{dt}\right) P = \frac{\kappa_1}{\kappa_1 + \kappa_2} \left(\kappa_2 + \mu \frac{d}{dt}\right) \varepsilon \quad (9)$$

ここで κ_1, κ_2 は図10の体積弾性係数、 μ は体積粘性率および ε は体積ひずみである。ある圧力 P で振幅 P_c の周期的圧力 $P_c e^{j\omega t}$ (ω は周波数)を与えると、体積ひずみは位相差を与える振幅 ε_c^* を用いて $\varepsilon_c^* e^{j\omega t}$ となり、それらを式(9)に代入して次式の複素体積弾性係数の実部 K を得る。

$$K = \frac{\kappa_1 \kappa_2 (\kappa_1 + \kappa_2) + \kappa_1 \mu^2 \omega^2}{(\kappa_1 + \kappa_2)^2 + \mu^2 \omega^2} \quad (10)$$

また密度と K の平均値 $\bar{K}$ との関係は次式となる。

$$\bar{K} = \frac{P}{1 - \rho_0/\rho} = \frac{P}{d\rho/\rho} \quad (11)$$

式(10)で、 $\omega \rightarrow \infty$ では $\bar{K} = \kappa_1$ となり、 $\omega \rightarrow 0$ (静的な密度に対応)では $\bar{K} = \kappa_1 \kappa_2 / (\kappa_1 + \kappa_2)$ となる。例えばここで $\kappa_1 = \kappa_2$ とおけば $\bar{K} = \kappa_1/2 < \kappa_1$ となる。ブリルアン散乱実験では GHz オーダであり、室温では $\omega = \infty$ のものに相当する。また、 μ が粘度と同様に温度とともに低下すれば式(10)より ω の減少と同じ効果があり、 $\omega = 0$ の $\bar{K}$ に近づいていく。以上このように、図8の静的な密度との差異および図9の# 7149 の高压高温の密度特性を説明でき、ブリルアン散乱による密度は液体の固体的挙動によるものと考えられ、温度とともに $\omega = 0$ のものに近づくことは液体的挙動に近づくと考えられる。その遷移域が粘弾性挙動で、問題はどの温度、圧力、周波数にその遷移域があるかであり、体積粘性率が粘度と同様に圧力の指数関数で増加すれば、ある圧力で実際の EHL 油膜の圧縮時間(kHz)が遷移域になると考えられる。

Fig. 10 3-element viscoelastic model

5. 結 言

本研究では、第1報、第2報で示したダイヤモンドアンビルセル高圧発生装置および改良したレーザー光散乱測定用光学装置を用いて潤滑油のブリルアン散乱光測定により横波の音速、横弾性係数および屈折率を得た。合成潤滑油の数種について動的密度も検討し、得られた結果を下記に示す。

(1) 環状合成油である5P4E(ポリフェニルエーテル)において横モードのブリルアン散乱が観測され、従来の金属ピストン・シリンダ形の圧力発生装置では得られない4 GPaまでの縦波、横波の音速および横弾性係数を得た。また0.3 GPa付近で圧力変化が急に緩やかになり、この圧力はガラス転移点であることが確認できた。各音速から横波、縦波に対応する弾性係数の比を求めた結果、圧力に対しほぼ一定で6.65となった。常圧の固体のものと比べると、銅、銅より大きくポリ塩化ビニルの値に近く、この比を用いれば、横波音速の測定できない潤滑油についても横弾性係数を概算できる。

(2) PA 068(ポリアルファオレフィン)とTN 68(ターナフテン油)について90度および180度ブリルアン散乱測定より3 GPaまでの屈折率が得られ、その変化は両者とも圧力とともに緩やかになり一定値に漸近すると考えられる。

(3) 潤滑油のブリルアン散乱から得られた密度は10 GHz前後の高い周波数領域のもので極めて動的で断熱的といえる。その圧力による相対密度増分を求め、静的な密度データに基づく実験式と比較すると、パラフィン系油では若干小さな値であったが、ナフテン、ベンゼン成分の環状合成油の圧力変化は、いずれの油もその実験式による値の半分程度小さな値となった。これは断熱、等温の相違だけでなく、周波数がGHzという動的な密度による相違と考えられる。その相違は155°Cまでの高温実験により、温度上昇とともに小さくなっていくことがわかった。これらの高圧密度の差異は周波数分散であり、潤滑油の粘弾性挙動

が起因すると考え、三要素粘弾性モデルを適用すればこれらの特性を説明できることがわかった。したがって、室温の潤滑油は液体でもブリルアン散乱のGHzオーダーでは固体的挙動といえ、温度上昇とともに液体的挙動に近づくと考えられる。その遷移域が粘弾性挙動で、どの温度、圧力、周波数にその遷移域があるかは体積粘性率に依存し、それが粘度同様、圧力の指数関数で増加すれば、実際のEHL油膜の圧縮時間[kHz]が遷移域になる圧力域が存在すると考えられる。

本研究の一部は、文部省科学研究費[基盤研究(C)(2), 08650172]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., *Elastohydro-dynamic Lubrication*, (1966), 88-96, Pergamon.
- (2) 村木正芳・木村好次, 潤滑, **28**-10(1983), 754-760.
- (3) Alsaad, M., ほか3名, *Trans. ASME, J. Lub. Technol.*, **100**-7(1978), 404-417.
- (4) 大野信義・ほか3名, 潤滑, **33**-12(1988), 922-928.
- (5) Evans, H. P. and Snidle, R. W., *Tribol. Int.*, **29**-8(1996), 659-667.
- (6) 吉村成彦・千田華奈子, 機論, **56**-525, C(1990), 1260-1266.
- (7) 鎌本繁夫・ほか2名, 日本潤滑学会第34期全国大会予稿集, (1989-11), 55-58.
- (8) 藤城郁哉・ほか3名, 機論, **58**-552, C(1992), 2527-2532.
- (9) 中村裕一・ほか2名, 機論, **59**-559, C(1993), 868-872.
- (10) 日本化学会編, 新実験化学講座4 基礎技術3光(II), (1979), 697-725, 丸善.
- (11) Dill, J. F., ほか3名, *ASLE Trans.*, **18**-3(1975), 202-210.
- (12) Nakamura, Y., ほか3名, *Trans. ASME, J. Tribol.*, **117**-7(1995), 519-523.
- (13) Bezot, P., ほか4名, *Trans. ASME, J. Tribol.*, **108**-10(1986), 579-583.
- (14) ASME, *Pressure-Viscosity Report*. Vol. II, Appendix VII (1953), 198-200.
- (15) 中村裕一・濱坂修・藤城郁哉, トライボロジー会議予稿集, (1996-5), 512-514.
- (16) 野村浩康・川泉文男・香田忍, 液体および溶液の音波物性, (1994), 219-224, 名古屋大学出版会.