潤滑油の高圧レーザー光散乱測定と力学特性評価*

(第 5 報, 体積粘弾性を考慮した 5 GPa までの
準静的密度・弾性係数実験式の導出)中村 裕一^{*1}, 黒崎 靖^{*1}, 大野 信義^{*2}Laser Light Scattering Measurement of Lubricants at High Pressure
and Evaluation of Mechanical Properties(5th Report, Derivation of Experimental Equations for Quasi-Static Density
and Elastic Modulus up to 5 GPa Considering Volume Viscoelasticity)Yuichi NAKAMURA^{*3}, Yasushi KUROSAKI and Nobuyoshi OHNO^{*3} Department of Physics Engineering, Mie University,
1515 Kamihama-cho, Tsu-shi, Mie, 514-8507 Japan

Quasi-static pressure-dependence equations of density and elastic modulus for lubricant oils were derived up to 5 GPa based on the experimental data from both quasi-static pressure vessel apparatus up to 1.2 GPa and dynamic sound velocity data by Brillouin light scattering measurements up to 5 GPa. Dynamic data were analyzed by applying a viscoelastic model for volume change and quasi-static data were obtained. Examined lubricant oils were 3 naphthenic oils such as traction oils, 5P4E (five-ring polyphenyl ether) and DOS (dioctylsebacate). Lubricant oils whose solidified pressure is lower than 1 GPa were resulted to show almost the same pressure-dependence characteristics of density and bulk modulus over solidified pressure. Temperature-dependence of these equations found out to be small up to 155°C.

Key Words: Tribology, Lubrication, Elasticity, Viscoelasticity, High Pressure, Bulk Modulus, Density

1. 緒 言

ころがり軸受、歯車、エンジンの動弁系およびトラクションドライブ（ころがり摩擦駆動機構）の点接触、線接触の油潤滑あるいはグリース潤滑では 2～3 GPa の高圧力が発生し、弾性流体潤滑 (EHL) 状態となる。その摩擦、摩耗特性は、ころがり要素材料の疲労寿命、トラクション力評価に重要であり、潤滑油の粘度、密度および弾性率などの力学的特性が評価の基礎データとなる。それらの物性は高圧発生および測定技術の難しさから十分解明されていない。また、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ョン特性が評価されている⁽¹⁾⁽²⁾。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下にある。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でさらに 1 桁程度圧縮時間が短くなる⁽³⁾。このような動的条件下では高圧密度が体積粘性率などにより静的なものと異なり、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⁽⁴⁾。

第 1～3 報ではこのような 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、レーザー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、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測定を行い 5 GPa までの音速、動的密度データを得た。しかしながらその基礎となる準静的密度は Dowson らの式⁽⁵⁾が広く参照されているがデータは少なく、またトラクション油などでは高圧固化後の変化は上式では表せない。Bridgman⁽⁶⁾、Hamrock ら⁽⁷⁾の特殊な装置では数 GPa の高圧密度が報告されているが油種が限られている。Feng&Ramesh⁽⁸⁾により 5 GPa までの衝撃圧実験で転がり接触状態に近い状況でのデータが得られたと考えられるが、温度上昇、圧力精度など検討の余地がある。大野らはピストンシリンダ型の圧力容器を用いて 1.2 GPa まで準静的な高圧密度を精密に測定し、高圧固化後の自由体積理論 (WLF 理論) に基づく高圧密度式を提案した⁽⁹⁾。また中村らは固化圧力前は準静的弾性係数は光散乱による動的弾性係数より低いが高圧固化後には両者はほぼ一致しその理由を体積粘弾性モデルで説明した⁽¹⁰⁾。

* 原稿受付 2002 年 1 月 11 日。

^{*1} 正員, 三重大学工学部 (☎ 514-8507 津市上浜町 1515)。^{*2} 正員, 佐賀大学工学部 (☎ 840-8502 佐賀市本庄町 1)。

E-mail: yn@phen.mie-u.ac.jp

本報では、基礎的データであるがまだ確立されていない5GPaまでの準静的な高圧密度式、弾性係数の式を、これまで得られた高圧音速実測データおよび低圧準静的実測データに基づき体積粘弾性を考慮して導出する。また、155℃までの音速データに基づきそれらの式の温度依存性も評価する。

2. 潤滑油の高圧密度、弾性係数および体積粘弾性の基礎関係式

潤滑油の高圧力 P (GPa) 下の密度 $\rho(P)$ は次式のDowsonらの式がよく用いられる⁽⁵⁾。

$$\frac{\rho(P)}{\rho_0} = 1 + \frac{0.59 P}{1 + 1.71P} \quad \cdots (1)$$

ここで ρ_0 は常圧密度で、この式は40℃のほとんどの油で0.4GPaまで実測値とよく合う。また体積弾性係数 K は上式より次式で表される。

$$K = (1 + 2.30P)^2 / 0.59 \quad \cdots (2)$$

固化圧力 P_{EP} (弾塑性転移点) 以上の密度に関しては、大野らがトラクション油などについて1.2GPaまで高圧密度を精密に測定し、自由体積理論 (WLF理論) に基づき固化前の密度式とともに次式を報告した⁽⁹⁾。

$P < \text{固化圧力}$

$$\rho(P) = \rho_0 \exp(\alpha_f T(1 - T_{VE0}/T_{VE}) + P/K_{\max}) \quad \cdots (3)$$

$$T_{VE} = T_{VE0} + A_1 \ln(1 + A_2 P)$$

$P > \text{固化圧力}$

$$\rho(P) = \rho_s \exp(P/K_{\max}) \quad \cdots (4)$$

ここで α_f , T , T_{VE0} , T_{VE} , A_1 , A_2 はそれぞれ自由体積の熱膨張係数、温度(°K)、常圧の粘弾性固体転移温度、粘弾性固体転移温度、その圧力変化を示す2つの係数を表し、 $K_{\max}$ は1.2GPaまでの K の最大値(=弾塑性域の体積弾性係数 K_{EP})である。 ρ_s は常圧での弾塑性固体の密度で粘弾性固体転移点の自由体積分率 f_{VE} を用いて次式で表される。

$$\rho_s = \rho_0 \exp(\alpha_f (T - T_{VE0})) + f_{VE}$$

音速 V (体積圧縮波に関係する音速)、縦波音速 V_L 、横波音速 V_T と体積弾性係数 K 、縦波に関する弾性係数 M ($= C_{11}$)、横弾性係数 G ($= C_{44}$) との間には次式が成り立つ。

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

音速は超音波測定、ブリルアン光散乱測定により求ま

るが、周波数がMHz, GHzと高く断熱圧縮時の弾性係数となる。また得られた縦波音速は液体状態では V_L 、固化状態では V_L となり、その状態は圧力、温度、周波数により決まる。また、 M , K , G の関係には次式が成り立つ。

$$M = K + (4/3) G \quad \cdots \cdots \cdots (6)$$

ヤング率 E とポアソン比 σ は M と G を用いて次式で表される。

$$E = \frac{3M-4G}{M-G} G, \quad \sigma = \frac{1}{2} \frac{M-2G}{M-G} \quad \cdots (7)$$

圧力が P_a から P_b に増加したときの高圧密度増分 $\Delta\rho$ は次式の音速、弾性係数、圧力の関係から求めることができる。

$$\Delta\rho = \int_{P_a}^{P_b} \frac{\gamma}{V^2} dP \quad \cdots \cdots (8)$$

ここで 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ものとなる。

物質に3要素固体粘弾性モデルを仮定し、周波数 ω の周期的圧力 $P_c \exp(j\omega t)$ (P_c : 定数) を与えると次式の複素体積弾性係数 K^* の分散式を得る。

$$\frac{K^* - K_0}{K_2} = \left(1 + \frac{1}{j \text{Dev}}\right)^{-1} \quad \cdots (9)$$

ここで $K_2 = K_\infty - K_0$ であり、 K_∞ , K_0 は周波数無限大、低周波数の体積弾性係数である。 $\text{Dev} = \mu\omega/K_2$ (μ : 体積粘性率) と定義して体積デボラ数と呼ぶことにするが、これはせん断に関するデボラ数同様、油の液体状態、弾塑性固化状態を判断する新たな指標となりうる可能性がある。この式で Dev をパラメータとして動的体積弾性係数($\text{Re}(K^*)$)と動的損失($\text{Im}(K^*)$)の概略図を図1に示すが ω (Dev)の範囲により粘性域、粘弾性域、固体域に分類できる。

Fig. 1 Frequency ω (Deborah number) dispersion of dynamic modulus and dynamic loss for bulk modulus

Sample liquids	Chemical structure
5P4E (Polyphenyl ether)	
DMP (2,4-dicyclohexyl-2-methylpentane)	
TN68 (Tar naphthene)	
#7149 (Traction oil)	
DOS (Diocetylsebacate)	<chem>CCCCCCCCCCCCCCCC(=O)OCCCCCCCCCCCCCCCC(=O)OCCCCCCCCCCCCCCCC</chem>

Fig. 2 Sample oils and chemical structure

Table 1 Properties of sample oils

Sample oils	Specific gravity 15/4 °C	Viscosity-pressure coef. α , /GPa	Similar oil
#7149	0.892	41	SI38
DMP	0.888	33.2	SN50
TN68	0.982	66.2	TN32
5P4E	1.203	70	
DOS	0.912	9.63	

Table 2 Ratio of Elastic moduli and sound velocities for 5P4E under high pressure

σ	K/M	V/V_L	G/M	V_T/V_L
0.41	0.798	0.894	0.150	0.390

Fig. 3 Sound velocity under high pressure

Barlow らは BEL 理論による式を提案し、複素横弾性係数の実部と虚部が液体の種類によらずそれぞれ 1 本のマスター曲線で表されることを示した⁽¹¹⁾。BEL 理論を体積粘弾性に適用すると次式が導出される⁽¹⁰⁾。

$$\frac{K' - K_0}{K_2} = \left[1 + \frac{1}{j \text{Dev}} + 2 \left\{ \frac{1}{j \text{Dev}} \right\}^{0.5} \right]^{-1} \dots (10)$$

3. 潤滑油

本報ではこれまで報告されたブリルアン光散乱測定による高圧音速データのある油からいくつかを選び、それらの分子構造、性質をそれぞれ図 2、表 1 に示す。表中には粘度-圧力係数 α も示してあり固化圧力は $\alpha P = 25$ より求められる⁽¹⁾。 α は落体法で測定できる最高圧力の高圧粘度から求められたもので、最高圧力は後に述べる固化圧力の半分程度である。トラクション係数の比較的高く 1GPa 以下の低圧で固化するシクロヘキサン環あるいはベンゼン環を持つ分子構造の #7149 (トラクション試作油)、DMP (トラクション油/サントトラックの基油)、5P4E (ポリフェニルエーテル)、TN68 (タール水添油)、またエステル油の DOS (ジオクチルセバケート) の 5 種類である。実験時の温度は、すべて室温 (20 ~ 24 °C) で、#7149 のみ 155 °C までのデータも用いる。式 (3)、(4) の 1.2GPa までの高圧密度式の係数は表 1 にある類似の油について大野らの値を用いる。

3 報ではブリルアン散乱音速より得た 5P4E の縦弾性係数と横弾性係数の比 M/G 、および体積弾性係数との比 K/G は圧力に対しほぼ一定で、その平均値はそれぞれ 6.65、5.31 となった。表 2 に示すように式 (7) より得られるポアソン比は 0.41 で大野らの準静的な値と一致し、さらにトラクション油についても同じ値となり⁽¹²⁾、弾性係数間の比および音速間の比も 5P4E と同じと考えられる。ブリルアン光散乱測定による音速は周波数が GHz と高く断熱圧縮時のものとなり、準静的な弾性係数を得るには比熱比 γ が必要となり、ここでは文献値などを考慮して 1.1 と仮定する。

4. 圧力-音速関係

ブリルアン散乱より求めた GHz の縦波音速 V_L と表 2 の係数を用いて得た体積弾性係数に関する音速 V の圧力変化を図 3 に示す。DOS については藤田らの値⁽¹³⁾を用いた。5P4E を除く 4 つの油については 1GPa 以下では油種間に差異が見られるが 1GPa 以上では 4 つともほぼ 1 本の直線上にある。5P4E は低めの値で圧力による変化が少ないがこれは常圧密度が大

きいことと関連すると考えられる。#7149の音速の温度変化を図4に示すが温度による差異は少なく温度上昇により下へ若干平行移動したような特性を示す。

5. 圧力-密度式、圧力-体積弾性係数式の導出

5.1 体積弾性係数の体積粘弾性による周波数分散

図5に中村らによるブリルアン光散乱による動的体積弾性係数と大野らによる準静的なものを示すが0.3 GPa以下で準静的なものは小さな値となる⁽¹⁰⁾。準静的な値では0.3 GPa付近が遷移域(分散域)であるが、超音波測定(MHz)のもの⁽¹⁴⁾は0.1 GPaと低い圧力へシフトしている。これらは潤滑油の粘弾性挙動が起因する周波数分散と考えられる。準静的データに式(10)の三要素BEL粘弾性モデルを適用すれば図1に類似の分散曲線が得られ、それも図中に描かれている。式(10)で周波数は準静的に30分程度での加圧で $\omega \approx 0.001$ 、体積粘性率の圧力変化は未知であるが簡単な表示式として次式のBarusの式を仮定し、 α は粘度の値と仮定する。

$$\mu(P) = 6.38 \cdot \exp(70P) (20^\circ\text{C})$$

計算による分散域は D_{ev} が0.01~100の間にあり、実測値より若干高圧側にあるが、これは体積粘性率の変化がBarusの式より大きい可能性などがあげられる。分散域および高圧固化域で準静的な実測値のばらつきが大きいのは圧力室内での壁面摩擦および偏差応力の影響が考えられる。

以上より準静的な体積弾性係数(音速)は固化圧力以上ではブリルアン散乱のものと一致し、下記にまず固化圧力が1 GPa以下の油について実験式を導出する。

5.2 準静的密度式・体積弾性係数式($P \leq 1$)

前節で述べたように音速、体積弾性係数は体積粘弾性により準静的なものとGHzの動的なものとは低圧域で異なるが固化圧力以上で両者は一致する。従って固化圧力以上ではブリルアン散乱音速から求まる密度、弾性係数は準静的なものと考えてよく、ここでは固化圧力以上の1.2 GPaから5 GPaまでの高圧密度式、体積弾性係数式を導出する。まず高圧密度を準静的な実験値による1.2 GPaまでの密度式に音速からの固化高圧の式(8)の密度増分を加えて算出する。DOSおよびトラクション油#7149の高温では固化圧力($\alpha P = 25$)は表1の α より1 GPaを越えると考えられその圧力まで準静的密度実測データはなくそれらについては次節に述べる。このように低圧密度に音速からの密度増分を結合し、比熱比 γ を3.1より1.1として得られ

た準静的な高圧密度を図6に示す。いずれの油の曲線も類似な特性を示し、固化圧力で勾配が急に小さくなりその後徐々に小さくなっている。5P4EについてはFeng&Rameshの値も示したが低圧では本データより小さく1 GPaを越える高圧では大きい値となっている。彼らの値は衝撃圧で求められたもので温度上昇、圧力精度など検討の余地があると思われる。油種間の差異は、常圧密度差の分上下に、固化圧力差の分左右に平行移動したような特性を示す。

得られた密度、音速を式(5)に代入し、比熱比1.1で除して準静的な体積弾性係数を求め図7に示す。

Fig. 4 Sound velocities under high pressure for #7149 up to 155 °C

Fig. 5 Bulk modulus dispersion under high pressure and rough estimation from BEL viscoelastic model⁽¹⁰⁾

Fig. 6 Quasi-static density under high pressure

Fig. 7 Bulk modulus under high pressure

Table 3 Bulk modulus K (GPa)-pressure P (GPa) equations

Oil	P_{EP}	Fitting line $K(P)$
#7149	0.61	$K = 7.29 P + 5.08$
DMP	0.75	$K = 7.49 P + 3.17$
TN68	0.38	$K = 7.13 P + 4.39$
5P4E	0.36	$K = 6.03 P + 6.53$
Average1		$K = 6.99 P + 4.79$
Average2 (above 3 oils)		$K = 7.31 P + 4.21$

いずれの油も圧力に対しほぼ直線的に増加しており、1GPa以上ですべての油がほぼ1本の線上にあるといえる。従って図6で見られた5P4Eの常圧密度差の影響はなくなったことになる。回帰直線を表3に示すが、図7同様油種による差異は小さい。5P4Eの式の係数は他のものと少し異なる。表中に4つの油の平均値および5P4Eを除いた分子構造の類似な上3つの平均値も示した。これら油高圧物性実測値の特性と1.2GPaまでの固化式(4)を参考に、大野らにより得られた低压1GPaでの密度 ρ_1 、体積弾性係数 K_1 を基準にとり、5GPaまでの比較的単純な下記の固化油高圧密度式を導出した。

$$\rho(P) = \rho_1 \exp((P-1)/K_{\text{mean}}) \quad \cdots (11)$$

$$K_{\text{mean}} = (K_1 + K(P))/2$$

表3のそれぞれの油の $K(P)$ を上式に代入すれば高圧密度が求まる。このように比較的簡単な式で求まる高圧密度は先に求めた式(8)による値と一致した。高圧相対密度(常圧密度を基準)を図8に示すが、0.2GPaまですべての油は同一線上にのりDowsonらの式ともほぼ一致する。固化圧力の差異によりその圧力以上では差異が見られるが油種間で曲線形状は類似で平行移動したような特性となる。すべての油が固化した1GPaの密度を基準とした相対密度を図9に示すが5GPa付近まで油種による差はほとんど見られない。Dowsonらの式による値との差異は固化圧力以上で圧力とともに大きくなっていくのがわかる。従って今回扱ったトラクション油などの脂環分子構造で1GPa以下で固化する油の相対高圧密度は1GPa~5GPaの圧力域で油種による相違はほとんどないことがわかり、 K_{mean} に表3の平均値の直線式を入れ次式の高圧密度式を得る。

Fig. 8 Relative density ρ / ρ_0 (at 0.1 MPa) under high pressure

Fig. 9 Relative density ρ / ρ_1 (at 1 GPa) under high pressure

Table 4 Density parameters of eq. (3) for DOS

A_1	384.5	A_2	0.7
a_f	0.00113	T_{VE0}	183 (°K)
$K_{\max}(K_{EP})$ 23 (GPa)			

Table 5 Bulk modulus K (GPa)-pressure P (GPa) equations (ΔT : Temperature rise from 20 °C)

Oil	P_{EP}	Fitting line $K(P)$
DOS	2.60	$K = 6.02 P + 8.95$
#7149		
50 °C	1.14	$K = 7.77 P + 3.83$
85 °C	1.39	$K = 7.82 P + 3.50$
120 °C	1.67	$K = 8.17 P + 3.55$
155 °C	1.92	$K = 8.17 P + 1.42$
Average (3 oils)		$K = 7.31 P (1+0.00087 \Delta T) + 4.21(1-0.0044 \Delta T)$

4 油の平均値

$$\rho(P) = \rho_1 \exp((P-1)/(3.49P+8.29)) \quad \cdots (12)$$

3 油の平均値 (トラクション油など)

$$\rho(P) = \rho_1 \exp((P-1)/(3.65P+7.87)) \quad \cdots (13)$$

4 種類の油では一般性に欠けるが、これらの平均値の式を用いれば、分子構造の類似な他の油でも高圧密度がある程度推測できると思われる。

5・3 DOSと高温トラクション油の推算式($P_{EP} > 1$)

DOSは前述より固化圧力は2.6GPaでその圧力まで準静的密度文献値はない。ここでは1GPaまでのASMEの高圧密度データ⁽¹⁵⁾に式(3)を回帰し式の係数を表4に示すが、この式を2.6GPaまで外挿近似して試算を試みる。 $K_{\max}$ は固化圧力の K で K_{EP} とする。固化圧力が高い場合、高圧密度は式(11)の1GPaの密度 ρ_1 、体積弾性係数 K_1 を固化圧力のものに変更し

た次式にて表すことにする。

$$\rho(P) = \rho_{EP} \exp((P-P_{EP})/K_{\text{mean}}) \quad \cdots (14)$$

$$K_{\text{mean}} = (K_{EP} + K(P))/2$$

#7149においても高温時は固化圧力が1GPaを越えるので、固化圧力までの密度は室温で用いた式(3)を固化圧力まで外挿して試算した。固化後の密度は前節同様音速と式(8)から密度増分を加えて算出する。得られた密度、音速を式(5)に代入し、比熱比1.1で除して準静的な体積弾性係数を求め、得られた直線回帰式を表5に示す。温度上昇により勾配は若干増加し切片は減少している。勾配、切片の室温からの変化率を直線で近似し、それらを用いて表3の室温のトラクション油の平均値の式に温度依存性を組み込んだ式も表中に示した。この式を式(14)に代入すれば高温下で5GPaまでの高圧密度の近似値もある程度推算できる。

6. 結 言

本報では5GPaまでの準静的な高圧密度式、弾性係数の式を、これまで得られた高圧音速実測データおよび1.2GPaまでの低圧準静的実測データに基づき体積粘弾性を考慮して導出した。得られた結果を以下に示す。

(1) 固化圧力が1GPa以下のトラクション油など4種類の環状分子構造の油においては、体積弾性係数、密度の圧力に対する相対変化量が油種によらずほとんど一致した。

(2) 固化圧力が2.6GPaで鎖状分子構造のDOS(エステル油)では低圧密度式を固化圧力まで外挿近似して、この油の推算式を提案できた。

(3) トラクション油でも高温では固化圧力が1GPaを越え、低圧での式を固化圧力まで外挿して推算式を得たが、体積弾性係数の温度による変化は155 °Cまでほとんどなかった。

以上の得られた式は5GPaの油高圧物性データが少なく一般性に欠けるが、現状で5GPaまでの実測値に基づく式は他になく、トライボロジー研究の基礎データとして何らかの寄与ができると期待される。

本研究の1部は、文部科学省・日本学術振興会科学研究費(平成13,14年度,基盤研究(C)(2), 20164345)の助成により実施された。

文 献

- (1) 大野信義・ほか3名, 潤滑, **33**-12 (1988), 922-928.
- (2) 大野信義・ほか2名, トライボロジスト, **38**-10 (1993), 927-934.

- (3) Evans, H. P., and Snidle, R. W., Trib. Int., **29**-8 (1996), 659-667.
 - (4) 吉村成彦・千田華奈子, 機論, **56**-525,C (1990), 1260-1266.
 - (5) Dowson,D., ほか2名, Mech. Engg. Sci., **4**-2 (1962) 121-126.
 - (6) Bridgman, P. W., Proc. Am. Acad. Arts Sci., **74** (1942), 399-424.
 - (7) Hamrock,B.J., ほか2名, ASLE Trans., **30**-2 (1987), 196-202.
 - (8) Feng, R. and Ramesh, K.T., Trans. ASME, J. Trib., **115**-7 (1991) 557-559.
 - (9) Ohno, N. and Hirano, F., Lub. Engg., **57**-7 (2001) 16-22.
 - (10) 中村裕一・竹内寧一, トライボロジスト, **45**-3, (2000) 262-269.
 - (11) Barlow, A.J., ほか2名, Proc. Roy. Soc., **A298** (1967) 481-494.
 - (12) 大野信義・ほか2名, トライボロジー会議予稿集, (1997-11) 7-9.
 - (13) Fujita, Y., ほか3名, Sci. and Tech. of High Pressure, Proc. of AJRAPT-17 Int. Conf. (2000), 995-997.
 - (14) Bezot, P., ほか4名, ASME J. Trib., **108**-10 (1986), 579-583.
 - (15) ASME, Pressure-Viscosity Report, II, Appendix VII (1953), 198-200.
-