

潤滑油の高圧物性（第 5 報）
 —ファンデルワールス型粘性方程式の導出—
 High pressure rheology of lubricants (Part 5)
 - Derivation of van der Waals type viscosity equation -

出光興産（正）*金子 正人

Masato Kaneko*

*Process Development Group, Lubricants Productive Technology Center, Lubricants Department 1, Idemitsu Kosan Co., Ltd.

1. はじめに

「潤滑油の高圧物性」^{1~5)}というタイトルで論文を書きはじめて第 5 報目となる。これら発表論文の目的は、トライボロジーの黎明期である 1962 年に、Dowson らにより発表された Elasto-Hydrodynamic Lubrication(EHL)理論⁶⁾について、原点に帰って、残されている課題を発掘したいという思いからである。

結果として、①拡張 Barus 粘性式(2017 年)、②拡張 Dowson-Higginson 密度式(2018 年)、③van der Waals 型液体状態方程式(2020 年)、④van der Waals 型液体粘性方程式(2021 年)が発見され、EHL 理論に関する潤滑油の高圧粘度と高圧密度が理論的に推算できるようになるとともに、これらに関連する多くの潤滑油の固有定数が存在することを明らかにした。特に、圧力に依存しない絶対零度体積と絶対零度粘度が潤滑油の固有定数として発見されたことは、帰納的に「絶対零度物性は圧力に依存しない固有定数である」という概念に辿り着き、他の物性（密度、比熱、熱伝導率、屈折率、電気抵抗率等）についても同様に van der Waals 型物性方程式の存在が予測される結果となった。

今後、1873 年に提案された van der Waals 状態方程式の新展開として、これら各種物性方程式の体系化を推し進めていくことが 21 世紀の課題となる。なお、本発見を醸成する場として、EHL という動的高圧液体を扱うトライボロジーという研究分野があったことが幸いしたものである。

2. 物性方程式の発見の歴史

表 1 に物性方程式の発見の歴史について年表を示す。Boyle の法則(1662 年)と Charles の法則(1787 年)をもとに、1802 年から 1848 年にかけて、Gay-Lussac, Kelvin, Avogadro および van't Hoff らにより理想気体の状態方程式が形づくられた。さらに、Andrews の実験結果(1869 年)をもとに、1873 年に van der Waals は、気液相転移を加味した気体から液体にまたがる状態方程式を導出した。この van der Waals 状態方程式により、炭酸ガスや水素、ヘリウムおよびフロン冷媒等の液化ガスの気体および液体についての近似式が作られ、冷凍分野においてモリエール線図作成のために開発された Helmholtz 関数型状態方程式の基礎となった。また、

分子間力の概念の導入により、物理化学分野において原子や分子の本質に迫る偉大な役割を果たした。しかしながら、沸点が高く混合物である植物油や潤滑油等の一般の液体に応用することは難しかった。これは、van der Waals 状態方程式には、気体の種類によらない普遍定数として、気体定数 R が理想気体と同様に用いられていることと、気体の種類による固有定数として、気体の分子間力による圧力低下分についての補正圧力 A/V^2 (気体体積の 2 乗の関数)の係数 A と、排除体積 B (気体の実分子体積の 4 倍に相当する体積)の 2 つの補正項が含まれており、これらの気体に関する定数や補正項を、一般の液体にまで拡張して用いることが困難であったためである。

これに対し、まったく異なるアプローチ方法であったが、2020 年に筆者は第 4 報の研究結果として、これら 3 つの項を、液体の種類による固有定数として、液体定数 R_L 、液体の分子間力による圧力低下分についての補正圧力 P_R および絶対零度体積 $V_{t=0}$ に置き換えた van der Waals 型液体状態方程式を導出した。van der Waals 状態方程式の導出から実に 147 年後のことであった。さらに本報にて、Walther(ASTM D341-77)式をもとに、第 4 報と同じスキームで粘度圧力温度関係式の理論構築を行い、van der Waals 型液体粘性方程式を導出するに至った。

これにより、EHL 理論に欠かせない物性である潤滑油の高圧密度と高圧粘度の推算が、実験式である Barus 粘性式(1893 年)や Dowson-Higginson 密度式(1962 年)に代わり、液体状態方程式と液体粘性方程式により理論的推算が可能

Table 1 History of discovery of physical property equations

year	law	equation
1662	Boyle's law	$PV = \text{const.}$
1787	Charles's law	$V/T = \text{const.}$
1802~1848	The ideal gas law	$PV = nRT$
1873	van der Waals equation of state	$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT$
1893	Barus's viscosity equation	$\eta_p = \eta_0 \exp(aP)$
1936	Eyring's viscosity equation	$\eta_t = (hN/V) \exp(-\Delta F^\ddagger/RT)$
1962	Dowson-Higginson's density equation	$\rho/\rho_0 = 1 + 0.59P/(1 + 1.7P)$
2017	extended Barus's viscosity equation	$\eta_{pt} = \eta_0 \exp\{[\delta/T(\rho_{pt}/\rho_0)^2]P\}$
2018	extended Dowson-Higginson's density equation	$\rho_{pt}/\rho_0 = 1 + cPT/(1 + dPT)$
2020	van der Waals type liquid state equation	$(P + P_R)(V - V_{t=0}) = R_L T$
2021	van der Waals type viscosity equation	$(P + C/B)\{\ln[\ln(\eta_{t=0})] - \ln[\ln(\eta_{pt})]\} = (1/B)T^2$

となった。以下に、本研究結果である van der Waals 型液体粘性方程式の導出について紹介する。

3. 液体粘性方程式の導出

潤滑油の粘度温度特性について、Walther (ASTM D341-77) の対数対数動粘度-対数温度線形式が広く用いられている。しかしながら、Walther 式は常圧における炭化水素油や石油製品類の動粘度の温度特性についての実験式であり、理論解析されておらず、Figure 1 に示すように約-100℃以下では動粘度の逆転が起こるため、そのままでは高压粘度に適用することができないことがわかった。そのため、粘度と温度、圧力との関係について解析を行った。その結果、対数対数絶対粘度は温度の2乗に負比例することがわかり、各圧力における対数対数絶対粘度と温度の2乗に関する線形式(1)を導出した。なお、この線形式は Fig. 2 に示すように絶対零度で収束することがわかった。ここで、式(1)を変形すると式(2)が得られる。この粘度と温度の関数である $1/A_p$ と圧力 P の関係は、Fig. 3 に示すように傾き B 、切片 C とする線形式(3)で表される。これを式(2)に代入すると、粘度、圧力、温度の関係を示す粘度圧力温度関係式(4)が得られる。式(4)を変形すると、絶対零度粘度 $\eta_{t=0}$ [mPa·s]、粘性定数 $1/B$ [GPa/K²] と圧力定数 C/B [GPa] の3つの固有定数からなる液体粘性方程式(5)が導出される。

$$\ln[\ln(\eta_{pt})] = \ln[\ln(\eta_{t=0})] - A_p T^2 \quad (1)$$

$$1/A_p = T^2 / \{ \ln[\ln(\eta_{t=0})] - \ln[\ln(\eta_{pt})] \} \quad (2)$$

$$1/A_p = BP + C \quad (3)$$

$$T^2 / \{ \ln[\ln(\eta_{t=0})] - \ln[\ln(\eta_{pt})] \} = BP + C \quad (4)$$

$$(P - C/B) \{ \ln[\ln(\eta_{t=0})] - \ln[\ln(\eta_{pt})] \} = (1/B) T^2 \quad (5)$$

$$(P - P_R)(V - V_{t=0}) = R_L T \quad (6)$$

$$\eta_{pt} = \eta_{0t} \exp \{ [\delta / T (\rho_{pt} / \rho_{0t})^3] P \} \quad (7)$$

この液体粘性方程式により、潤滑油の高压粘度の理論的推算が可能となった。ここで、一例として示した Lubricant 1 の高压粘度の実測値と式(5)から求めた計算値の粘度圧力線図の比較結果を Fig. 4 に示す。実測値と計算値の誤差%の標準偏差 σ は 5.1 であり式(5)の有効性は高い。

4. 液体粘性方程式と液体状態方程式の比較

液体状態方程式を上記の式(6)に示す。式(5)が圧力-温度-粘度の関係式であり、式(6)は圧力-温度-体積の関係式であり、各々3つの定数項から構成されている。ここで、3章で論述した式(5)の導出スキームは、式(6)の導出スキームと完全に一致する。従って、式(6)が van der Waals 型液体状態方程式であることから、式(5)は van der Waals 型液体粘性方程式であると言える。

5. van der Waals 型液体粘性方程式と拡張 Barus 粘性式の比較

上記の式(7)に示す拡張 Barus 式は実験式であり、Eyring 粘性式と等価であることが明確になったものの、 δ 値のほかに、あらかじめ各圧力温度における高压密度を測定しておく必要があるため、推算式としての実用性はなかった。一方、van der Waals 型液体粘性方程式は理論式であり、3つの固有定数を用いて、あらゆる圧力温度における高压粘度 η_{pt} を推算できる。このように、van der Waals 型液体粘性方程式は式そのものに高压粘度データを内蔵していることになり、van der Waals 型液体状態方程式と同様に理論式の特長を有している。

以上のようにして、van der Waals 型液体粘性方程式と van der Waals 型液体状態方程式の導出により、EHL 理論に用いられる潤滑油の高压粘度と高压密度の理論的推算を可能にした。

文献

- 金子：潤滑油の高压物性(第1報)－粘度の圧力、温度、密度関係式の導出－、トライボロジスト, 62,10(2017) 654.
- 金子：潤滑油の高压物性(第2報)－密度の圧力、温度関係式の導出－、トライボロジスト, 63,3(2018)191.
- 金子：潤滑油の高压物性(第3報)－化学構造を説明変数とする重回帰分析による各種高压物性の推算－トライボロジスト, 63,10(2018)706.
- 金子：潤滑油の高压物性(第4報)－液体の状態方程式の提案と高压密度の推算－、トライボロジスト, 65,1 (2020) 45.
- 金子：潤滑油の高压物性(第5報)－ファンデルワールス型粘性方程式の導出－、トライボロジスト, 66,6 (2021) 452.
- D.Dowson et al.: Erasto-hydrodynamic Lubrication: A Survey of Isothermal Solutions, JMES, 4, 2 (1962) 121.

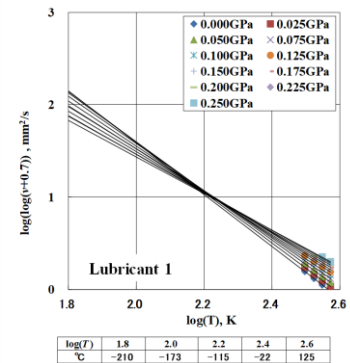


Fig.1 High Pressure Viscosity of Lubricant 1 by Walther equation

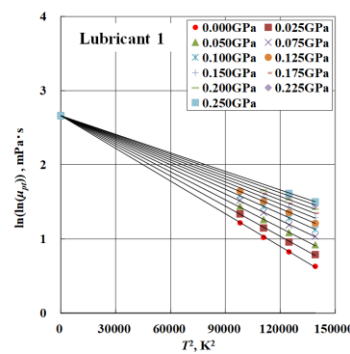


Fig.2 High Pressure Viscosity of Lubricant 1 by liner equation

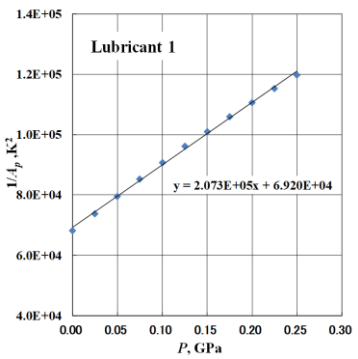


Fig.3 Comparison of $1/A_p$ -Pressure relation for Lubricant 1

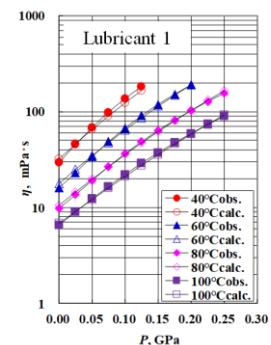


Fig. 4 Comparison of viscosity between obs. and calc. value of Lubricant 1