

統計解析による潤滑油の高圧密度の推算と各種密度圧力温度関係式との比較

Estimation of high pressure density of lubricants by statistical analysis
and comparison of various density pressure temperature equations

出光興産（正）*金子 正人

Masato Kaneko*

*Lubricants Productive Technology Center, Lubricant Department 1, Idemitsu Kosan Co., Ltd

1. はじめに

1959年にDowsonらが発表したReynolds方程式にもとづくEHL理論により、軸受・歯車やトラクションドライブなどのヘルツ接触面での油膜厚さと圧力分布を求めることが可能となった¹⁻³⁾。このEHL理論は、潤滑油の高圧粘度および高圧密度が関係するため、これらの高圧物性を知ることは重要である。そこで高圧密度を推算するために、既報にて①拡張Dowson-Higginson密度式⁴⁾、②van der Waals型液体状態方程式⁵⁾、③無次元密度圧力温度線形式⁶⁾、④van der Waals型液体線密度方程式⁷⁾、⑤van der Waals型液体密度方程式⁸⁾の5式を導出した。なお、①③は実験式であり、②④⑤は理論式であり、密度圧力温度関係式が複数存在することがわかっている。

本研究においては、新たに統計解析手法を用い、⑥として回帰式の2変数2次多項重回帰密度式を導出し、潤滑油の高圧密度の推算に応用するとともに、①～⑥の特徴について比較検討した。その結果、2変数2次多項重回帰密度式は、精度を上げるためには多くの実測データを必要とするが、回帰分析により自動計算が可能であり、最も導出性、推算性に優れることがわかった。また、誤差%の標準偏差が最も小さく、統計解析の有効性が明らかとなった。なお、演繹的にも帰納的にも既報の各式と等価であり、密度という物性について切り口を変えて見ているに過ぎないが、統計解析手法を用いた式であり、物理的意味はない。一方、無次元密度圧力温度線形式は導出性に優れ、実測データとして、少なくとも室温での大気圧密度と高圧密度の2つのデータさえあれば導出可能である。また、各理論式は導出には手間が掛かるが、圧力と温度のデータを入力するだけで推算できるため推算性に優れる。これは、理論式そのものに密度データが内蔵されているためである。なお、2変数2次多項重回帰密度式も、理論式と同様に密度データが内蔵されていることがわかった。また、潤滑油の高圧密度を推算する上で、比較検討した6つの推算式は、内挿領域における誤差%の標準偏差は小さく、いずれも有効性は高く同等であった。一方、6つの推算式は、高圧および低温の外挿領域では誤差が大きくなるため、いずれも活用できないことがわかった。すなわち、これらの推算式は、凝固点やガラス転移点を越えない液体領域のみで成立するものである。

2. 対象とするサンプル油

対象とするサンプル油は、文献4に記載のあるエンジン油であるLubricant1を用いた。Lubricant1の各圧力、温度における密度データと密度-圧力線図をTable1およびFigure1に示す。

3. 2変数2次多項重回帰密度式の導出とLubricant1の高圧密度の推算

密度は、温度に対して線形で負比例の関係にある。また、Fig.1に示したように、圧力に対して2次曲線的に変化する。そこで、密度 ρ_{pt} を目的変数とし、温度 T と圧力 P 、 P^2 の3つを説明変数とする2変数2次多項式について重回帰分析し、式(1-1)に示す密度式を導出した。なお、解析はEXCELの回帰分析を用いて自動計算し、Lubricant1の固有定数に当たるPRC値(偏回帰係数: I , A_T , B_P , C_{P2})を求めた。ここで、式(1-1)は、演繹的にも帰納的にも既報の各式と等価であり、密度という物性について切り口を変えて見ているに過ぎない。なお、注意すべきことは、統計解析手法を用いた式であり、物理的意味はない。

$$\rho_{pt} = I + A_T T + B_P P + C_{P2} P^2 \quad (1-1)$$

また、Lubricant1の実測値と式(1-1)による計算値の密度圧力線図の比較結果をFig.2に示す。なお、実測値と計算値との誤差%の標準偏差は、Lubricant1では0.15であり、誤差は小さく、式(1-1)の有効性は高いと言える。以上のように、2変数2次多項重回

トライボロジー会議 2022 秋 福井 予稿集

Table 1 High Pressure Density of Lubricant 1

Temp., °C	40	60	80	100
Pressure, GPa	ρ_{pt} , g/cm ³	ρ_{pt} , g/cm ³	ρ_{pt} , g/cm ³	ρ_{pt} , g/cm ³
0.000	0.8301	0.8172	0.8044	0.7916
0.025	0.8416	0.8297	0.8181	0.8056
0.050	0.8531	0.8420	0.8314	0.8193
0.075	0.8640	0.8537	0.8438	0.8321
0.100	0.8744	0.8646	0.8553	0.8439
0.125	0.8843	0.8748	0.8659	0.8548
0.150	0.8936	0.8844	0.8756	0.8648
0.175	0.9023	0.8932	0.8843	0.8738
0.200	0.9106	0.9013	0.8921	0.8819
0.225	0.9182	0.9088	0.8990	0.8890
0.250	0.9254	0.9155	0.9050	0.8952

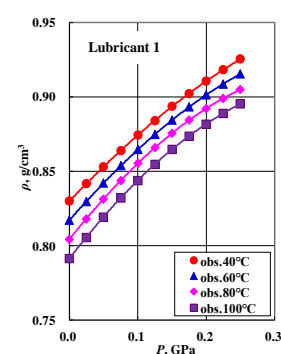


Fig.1 Pressure vs Density of Lubricant 1

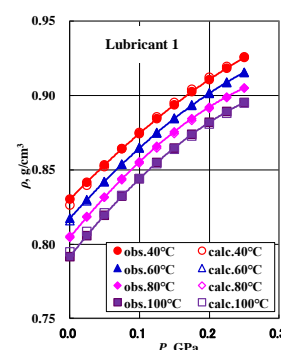


Fig.2 Comparison of density between observation and calculation value by equation(1-1) of Lubricant 1

帰密度式の導出により、潤滑油の高圧密度 ρ_{pt} の推算ができることがわかった。

4. Lubricant 1 の各種密度圧力温度関係式の比較

既報にて導出した拡張 Dowson-Higginson 密度式, van der Waals 型液体状態方程式, 無次元密度圧力温度線形式, van der Waals 型液体線密度方程式, および van der Waals 型液体密度方程式を式(2-1)～(6-1)に示す。また, 上述した 2 変数 2 次多項重回帰密度式の PRC 値とともに, 各種密度圧力温度関係式に対する Lubricant 1 の固有定数を Table 2 に示す。

Table 2 Several Material-Specific Constant of Sample Oils

Test Sample	2,2MReq.				eDHeq.		vdWLSeq.			DDPReq.	vdWLDeq.			vdWDeq.		
	$I(=\rho_{00})$	A_T	B_P	C_{P2}	a	b	$V_{r=0}$	D_s	D_i	ε	$\rho_{r=0}^{1/3}$	G	H	$\rho_{r=0}$	E	F
	g/cm ³	1/K	1/GPa	1/GPa ²	GPa·K	—	cm ³ /g	K·g/cm ³ /GPa	K·g/cm ³	GPa ⁻¹ K ⁻¹	(g/cm ³) ^{1/3}	K/(g/cm ³) ^{1/3} GPa	K/(g/cm ³) ^{3/3}	g/cm ³	K/g/cm ³ GPa	K/(g/cm ³)
Lubricant 1	0.9895	-5.213E-04	0.5502	-0.6050	524.4	1.605	0.9030	3087	1015	0.01200	1.0189	11700	3907	1.0451	4309	1437

2,2MReq. : 2 variable Secondary Multiple Regression equation

eDHeq. : extended Dowson-Higginson Density equation

vdWLDeq. : van dell Walls type Liquid State equation

DDPReq. : Dimensionless Density Pressure Temp. equation

vdWLDeq. : van dell Walls type Line Density equation

vdWDeq. : van dell Walls type Density equation

$$1/(\rho_{pt}/\rho_{0t}-1)=a(1/PT)+b \quad (2-1)$$

$$P=(1/D_s)T/(V-V_{t=0})-D_i/D_s \quad \rho_{pt}=1/V \quad (3-1)$$

$$(\rho_{pt}/\rho_{0t})^6=\varepsilon PT+1 \quad (4-1)$$

$$P=(1/G)T/(\rho_{t=0}^{1/3}-\rho_{pt}^{1/3})-H/G \quad (5-1)$$

$$P=(1/E)T/(\rho_{t=0}-\rho_{pt})-F/E \quad (6-1)$$

Table 3 Regression statistics

Multiple Regression Correlation Coefficient R	0.9993
Multiple Regression Determination Coefficient R ²	0.9986
Revision MRDC R ²	0.9985
Standard Error	0.0013
Number of Observations	44

Table 4 Analysis of variance table

Source	Degrees of Freedom	Fluctuation	Distributed	F value	P value
Regression	3	5.023E-02	1.674E-02	9787	2.427E-57
Residual error	40	6.844E-05	1.711E-06	-	-
Total	43	5.030E-02	-	-	-

4.1 2 変数 2 次多項重回帰密度式について

式(1-1)の説明変数 T, P, P^2 の重回帰分析で得られた 2 変数 2 次多項重回帰密度式の回帰統計, 分散分析表, PCR 値の標準誤差等のデータおよび正規確率線図を Tables 3～5 および Fig.3 に示す。重回帰決定係数 R^2 は 0.9986 であり, 重回帰分析の結果の有意性を判定する F 検定に用いられる P 値 (=有意 F 値) は 2.427E-57 と限りなく 0 に近い値であり, 式(1-1)の有意性は高いことを示している。また, 各 PCR 値の P 値も, 限りなく 0 に近い値であり, PCR 値の有意性が高いことを示している。なお, Fig.3

Table 5 Standard error, t-value, F-value, 95% lower and upper edge values of confidence interval of partial regression coefficient(PCR)

	SE _{PCR}	t-value	P-value	Lower 95%	Upper 95%
I	3.067E-03	322.6	6.130E-70	0.9833	0.9957
A_T	8.819E-06	-59.12	1.493E-40	-5.392E-04	-5.035E-04
B_P	9.273E-03	59.33	1.295E-40	0.5314	0.5689
C_{P2}	3.572E-02	-16.94	7.600E-20	-0.6772	-0.5328

から, 百分位数の下限, 上限付近での密度の値は正規分布からずれが生じていることがわかる。これは内挿値と外挿値の分岐点に位置している値のためである。

なお, 式(1-1)において, 外挿領域について考察すると, 同時に $T=0$, $P=0$ となる場合には, 式(1-2)に示すように切片 I となり, 密度の値は ρ_{00} となる。この値は, $T=0$, $P=0$ における境界値としての絶対零度密度を示す。一方, $T \rightarrow \infty$, $P \rightarrow \infty$ においては, 説明変数 P^2 の PCR 値の C_{P2} が負の値であることから, 式(1-3)に示すよう密度の値は収束せず発散し, $-\infty$ となり, 推算式として全く成り立たないことがわかる。

$$\rho_{P=0, T=0}=I(=\rho_{00}) \quad (1-2)$$

$$\rho_{P \rightarrow \infty, T \rightarrow \infty} = -\infty \quad (1-3)$$

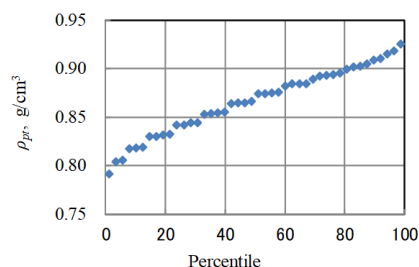


Fig. 3 Normal probability graph

4.2 拡張 Dowson-Higginson 密度式について

式(2-1)の拡張 Dowson-Higginson 密度式は, Fig.4 の $1/(\rho_{pt}/\rho_{0t}-1)-PT$ 線図に示すように, 外挿領域の $P \rightarrow \infty$ で, 式(2-1)は式(2-2)に示すように大気圧密度 ρ_{0t} を基準として, 密度比が $1+1/b$ の境界値をとることがわかる。なお, Lubricant 1 の $1+1/b$ の値は 1.623⁴⁾ で温度に無関係で一定である。また, 式(2-3)より, $P \rightarrow \infty$ での各温度における密度は, 5.4 節の Table6 に示すように, 1.347～1.136[g/cm³;@40～100℃]の範囲にあることがわかる。

また, 式(2-1)を式(2-4)のように変形すると, $P=0$ または $T=0$ において, それぞれが式(2-5), 式(2-6)のようになる。ここで, 式(2-5)は自明であり, 各温度で $P=0$ のときに密度比が 1 となることを示している。一方, 式(2-6)は, 各圧力で $T=0$ のとき, すなわち絶対零度で密度比が 1 となり, 密度が圧力に依存しないことを示している。しかしながら, 境界値となる絶対零度密度の値は得ることはできない。以上のことから, 式(2-5), 式(2-6)により, 拡張 Dowson-Higginson 密度式は, $P=0$ または $T=0$ には境界値は存在せず, 外挿領域の $P \rightarrow \infty$ に境界値を有していることがわかった。なお, $T \rightarrow \infty$ に

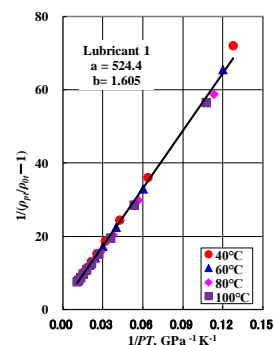


Fig.4 $1/(\rho_{pt}/\rho_{0t}-1)-1/PT$ relation

において、式(2-1)から式(2-7)が得られ、温度無限大においても、密度比が $1+1/b$ となり、圧力に無関係な境界値をとることを示しているが、物理的解釈は不明である。

$$\rho_{p \rightarrow \infty} / \rho_{0t} = 1 + 1/b \quad (2-2)$$

$$\rho_{p \rightarrow \infty} = \rho_{0t} (1 + 1/b) \quad (2-3)$$

$$\rho_{pt} / \rho_{0t} = 1 + cPT / (1 + dPT) \quad 1/a = c, \quad b/a = d \quad (2-4)$$

$$\rho_{0t} / \rho_{0t} = 1 \quad (2-5)$$

$$\rho_{p0} / \rho_{00} = 1 \quad (2-6)$$

$$\rho_{pt \rightarrow \infty} / \rho_{0t \rightarrow \infty} = 1 + 1/b \quad (2-7)$$

4.3 van der Waals 型液体状態方程式について

式(3-1)の van der Waals 型液体状態方程式は、Fig. 5 の $V-T$ および $1/a_p - P$ 線図に示すように、式(3-2)と式(3-3)の線図であり、式(3-2)より、van der Waals 型液体状態方程式は、 $T=0$ の絶対零度に境界値を有しており、絶対零度で体積が圧力に依存せず、最小体積 $V_{t=0}$ を示すことがわかった。すなわち、絶対零度で密度が圧力に依存せず、最大密度 $\rho_{t=0}$ を示す。なお、Lubricant 1 の最小体積 $V_{t=0}$ は $0.9030[\text{cm}^3/\text{g}]$ ⁵⁾であり、5.4 節の Table 6 に示すように、最大密度 $\rho_{t=0}$ は $1.107[\text{g}/\text{cm}^3]$ であった。

また、 $P=0$ において、式(3-4)に示すように等圧体積温度線図の傾きの逆数 $1/a_p$ が境界値となることがわかる。Lubricant 1 の値は $1/a_{p=0} = 1015[\text{K} \cdot (\text{g}/\text{cm}^3)]$ である。

$$V = a_p T + V_{t=0} \quad (3-2)$$

$$1/a_p = D_s P + D_i \quad (3-3)$$

$$1/a_{p=0} = D_i [\text{K} \cdot (\text{g}/\text{cm}^3)] \quad (3-4)$$

4.4 無次元密度圧力温度線形式について

式(4-1)の無次元密度圧力温度線形式は、Fig. 6 の $(\rho_{pt} / \rho_{0t})^6 - PT$ 線図に示すように、式(4-1) そのものの線図であり、式(4-2)に示すように $T=0$ すなわち絶対零度では、密度比が 1 となり、密度が圧力に依存しないことを示しているが、4.2 項の拡張 Dowson-Higginson 密度式と同様に、境界値である絶対零度密度の値は得ることはできない。また、式(4-3)は $P=0$ のときに密度比が 1 となることは自明である。

$$\rho_{p0} / \rho_{00} = 1 \quad (4-2)$$

$$\rho_{0t} / \rho_{0t} = 1 \quad (4-3)$$

4.5 van der Waals 型液体線密度方程式について

式(5-1)の van der Waals 型液体線密度方程式は、Fig. 7 の $\rho_{pt}^{1/3} - T$ および $1/A_p - P$ 線図に示すように、式(5-2)と式(5-3)の線図であり、 $T=0$ の絶対零度に境界値を有しており、絶対零度で密度が圧力に依存せず、最大密度 $(\rho_{t=0}^{1/3})^3$ を示すことがわかった。なお、Lubricant 1 の最大密度 $(\rho_{t=0}^{1/3})^3$ は $1.058[\text{g}/\text{cm}^3]$ ⁷⁾であった。また、 $P=0$ において、式(5-3)に示すように等圧体積温度線図の傾きの逆数 $1/A_p$ が境界値となることがわかる。Lubricant 1 の値は $1/A_{p=0} = 3907[\text{K}/(\text{g}/\text{cm}^3)^{1/3}]$ である。

$$\rho_{t=0}^{1/3} = A_p T \quad (5-2)$$

$$1/A_p = GP + H \quad (5-3)$$

$$1/A_{p=0} = H[\text{K}/(\text{g}/\text{cm}^3)^{1/3}] \quad (5-4)$$

4.6 van der Waals 型液体密度方程式について

トライボロジー会議 2022 秋 福井 予稿集

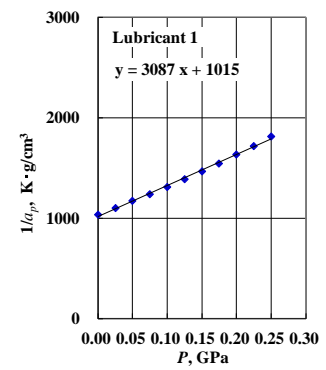
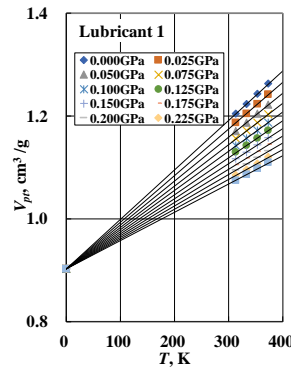


Fig.5 Temperature-Volumerelation and $1/a_p$ -Pressure relation of Lubricant 1

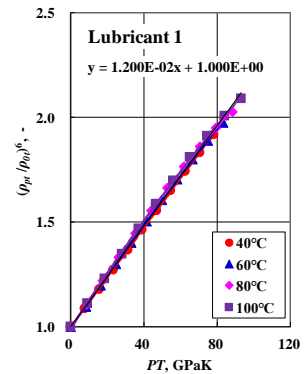


Fig. 6 Dimensionless Density of Lubricant 1

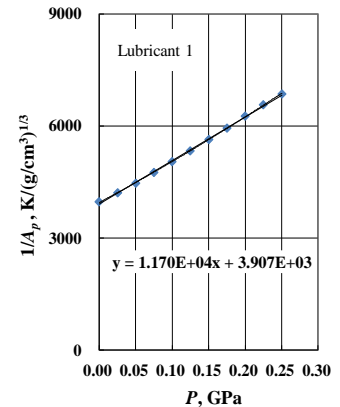
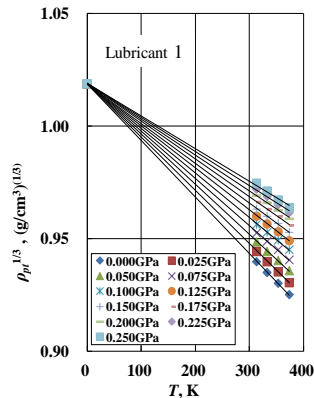


Fig. 7 Temperature-Density relation and $1/A_p$ -Pressure relation of Lubricant 1

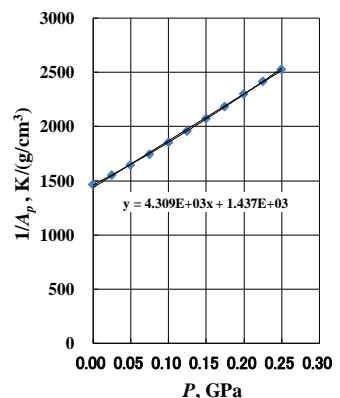
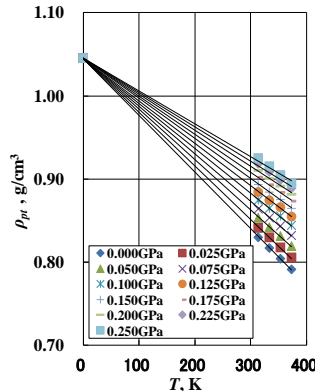


Fig. 8 Temperature-Density relation and $1/A_p$ -Pressure relation of Lubricant 1

式(6-1)の van der Waals 型液体密度方程式は, Fig. 8 の $\rho_{pt}-T$ および $1/A_p-P$ 線図に示すように, 式(6-2)と式(6-3)の線図であり, $T=0$ の絶対零度に境界値を有しており, 絶対零度で密度が圧力に依存せず, 最大密度 $\rho_{t=0}$ を示すことがわかった. なお, Lubricant 1 の最大密度 $\rho_{t=0}$ は $1.045[\text{g}/\text{cm}^3]$ ⁸⁾であった. また, $P=0$ において, 式(6-3)に示すように等圧体積温度線図の傾きの逆数 $1/A_p$ が境界値となることがわかる. Lubricant 1 の値は $1/A_{P=0}=1437[\text{K}/(\text{g}/\text{cm}^3)]$ である.

$$\rho_{pt}=\rho_{t=0}-A_p T \quad (6-2)$$

$$1/A_p=EP+F \quad (6-3)$$

$$1/A_{P=0}=F[\text{K}/(\text{g}/\text{cm}^3)] \quad (6-4)$$

ここで, 4.5 項で議論した式(5-1)の van der Waals 型液体線密度方程式は, 密度と温度の関係, $1/A_p$ と圧力の関係について次元解析し, 導出したものであるのに対して, 式(6-1)の van der Waals 型液体密度方程式は次元解析をしなくても導出できた. これは, 密度が $\rho_{pt} \propto \rho_{pt}^{1/3}$ の関係にあるためと思われる.

5. 考察

5.1 Lubricant 1 の内挿領域における推算値の比較

各推算式の内挿領域における推算値の比較として, 各温度における密度の計算値と実測値との誤差%および誤差%の標準偏差を Table 6 に示す. この結果, 各推算式の計算値と実測値は良く一致することがわかる. さらに詳細にみると, 無次元密度圧力温度線形式および 2 変数 2 次多項重回帰密度式の誤差%の標準偏差が, 拡張 Dowson-Higginson 密度式や各理論式よりも小さい結果となった. 特に, 2 変数 2 次多項重回帰密度式の誤差%の標準偏差が最も小さい. これは, 2 変数 2 次多項重回帰密度式が統計解析の一つの手法である重回帰によるフィッティング式であり, ρ_{0t} , $\rho_{t=0}$ 等の特定の数値を考慮せずに最小二乗化されるためと思われる.

Table 6 Calculated High Pressure Density by several equation of Lubricant 1

Temp., °C Equation	40											
	2.2MReq.		eDHeq.		vdWLSeq.		DDPTeq.		vdWLSeq.		vdWDeq.	
	ρ_{calc} g/cm ³	err%	ρ_{calc} g/cm ³	err%	ρ_{calc} g/cm ³	err%	ρ_{calc} g/cm ³	err%	ρ_{calc} g/cm ³	err%	ρ_{calc} g/cm ³	err%
0.000	0.8263	-0.45	0.8301	0.00	0.8254	-0.56	0.8301	0.00	0.8273	-0.34	0.8272	-0.35
0.025	0.8399	-0.20	0.8422	0.07	0.8406	-0.13	0.8430	0.16	0.8421	0.06	0.8424	0.09
0.050	0.8527	-0.05	0.8537	0.08	0.8542	0.12	0.8550	0.22	0.8552	0.24	0.8556	0.29
0.075	0.8647	0.08	0.8648	0.09	0.8664	0.28	0.8662	0.25	0.8667	0.31	0.8672	0.37
0.100	0.8759	0.17	0.8753	0.10	0.8776	0.36	0.8767	0.26	0.8771	0.30	0.8775	0.35
0.125	0.8863	0.23	0.8854	0.13	0.8877	0.39	0.8866	0.26	0.8863	0.23	0.8866	0.26
0.150	0.8959	0.26	0.8951	0.17	0.8970	0.38	0.8960	0.27	0.8947	0.13	0.8948	0.14
0.175	0.9047	0.26	0.9044	0.23	0.9055	0.36	0.9049	0.29	0.9023	0.00	0.9022	-0.02
0.200	0.9127	0.23	0.9133	0.30	0.9134	0.31	0.9134	0.31	0.9092	-0.15	0.9089	-0.18
0.225	0.9199	0.18	0.9218	0.39	0.9207	0.27	0.9216	0.36	0.9155	-0.29	0.9150	-0.36
0.250	0.9263	0.10	0.9301	0.51	0.9275	0.23	0.9293	0.43	0.9213	-0.43	0.9205	-0.52
σ_p	0.23		0.16		0.29		0.11		0.27		0.31	

Temp., °C Equation	60											
	2.2MReq.		eDHeq.		vdWLSeq.		DDPTeq.		vdWLSeq.		vdWDeq.	
	ρ_{calc} g/cm ³	err%	ρ_{calc} g/cm ³	err%	ρ_{calc} g/cm ³	err%	ρ_{calc} g/cm ³	err%	ρ_{calc} g/cm ³	err%	ρ_{calc} g/cm ³	err%
0.000	0.8157	-0.18	0.8172	0.00	0.8122	-0.61	0.8172	0.00	0.8138	-0.42	0.8133	-0.49
0.025	0.8293	-0.05	0.8299	0.02	0.8278	-0.23	0.8307	0.12	0.8294	-0.03	0.8294	-0.04
0.050	0.8421	0.01	0.8419	-0.01	0.8419	-0.02	0.8432	0.13	0.8432	0.14	0.8435	0.17
0.075	0.8541	0.05	0.8534	-0.03	0.8545	0.10	0.8548	0.13	0.8554	0.20	0.8558	0.25
0.100	0.8653	0.08	0.8644	-0.03	0.8661	0.17	0.8656	0.12	0.8663	0.20	0.8667	0.25
0.125	0.8757	0.10	0.8748	0.00	0.8766	0.20	0.8759	0.12	0.8761	0.14	0.8765	0.19
0.150	0.8853	0.11	0.8848	0.05	0.8862	0.21	0.8855	0.13	0.8849	0.06	0.8852	0.09
0.175	0.8941	0.10	0.8943	0.13	0.8943	0.22	0.8947	0.17	0.8929	-0.03	0.8931	-0.02
0.200	0.9021	0.09	0.9035	0.24	0.9033	0.22	0.9034	0.23	0.9002	-0.12	0.9002	-0.13
0.225	0.9093	0.06	0.9123	0.39	0.9109	0.23	0.9117	0.33	0.9069	-0.20	0.9067	-0.23
0.250	0.9157	0.02	0.9207	0.57	0.9179	0.27	0.9197	0.46	0.9131	-0.27	0.9126	-0.32
σ_p	0.09		0.20		0.27		0.12		0.20		0.24	

Temp., °C Equation	80											
	2.2MReq.		eDHeq.		vdWLSeq.		DDPTeq.		vdWLSeq.		vdWDeq.	
	ρ_{calc} g/cm ³	err%	ρ_{calc} g/cm ³	err%	ρ_{calc} g/cm ³	err%	ρ_{calc} g/cm ³	err%	ρ_{calc} g/cm ³	err%	ρ_{calc} g/cm ³	err%
0.000	0.8051	0.08	0.8044	0.00	0.7994	-0.62	0.8044	0.00	0.8005	-0.48	0.7993	-0.63
0.025	0.8187	0.07	0.8176	-0.06	0.8155	-0.32	0.8184	0.04	0.8169	-0.14	0.8165	-0.19
0.050	0.8314	0.00	0.8301	-0.16	0.8299	-0.18	0.8313	-0.01	0.8313	-0.01	0.8314	0.00
0.075	0.8434	-0.05	0.8420	-0.22	0.8430	-0.10	0.8433	-0.06	0.8441	0.04	0.8445	0.07
0.100	0.8546	-0.08	0.8533	-0.24	0.8549	-0.05	0.8545	-0.10	0.8556	0.03	0.8560	0.08
0.125	0.8650	-0.10	0.8640	-0.22	0.8658	-0.02	0.8650	-0.11	0.8659	-0.01	0.8663	0.05
0.150	0.8746	-0.11	0.8743	-0.14	0.8757	0.02	0.8749	-0.08	0.8752	-0.05	0.8756	0.00
0.175	0.8834	-0.10	0.8841	-0.02	0.8849	0.07	0.8843	0.00	0.8836	-0.08	0.8839	-0.04
0.200	0.8914	-0.08	0.8935	0.15	0.8934	0.15	0.8932	0.12	0.8913	-0.09	0.8915	-0.07
0.225	0.8986	-0.04	0.9024	0.38	0.9013	0.25	0.9017	0.30	0.8983	-0.07	0.8984	-0.07
0.250	0.9050	0.01	0.9110	0.67	0.9086	0.40	0.9098	0.53	0.9048	-0.02	0.9046	-0.03
σ_p	0.07		0.29		0.28		0.19		0.14		0.20	

Temp., °C Equation	100											
	2.2MReq.		eDHeq.		vdWLSeq.		DDPTeq.		vdWLSeq.		vdWDeq.	
	ρ_{calc} g/cm ³	err%	ρ_{calc} g/cm ³	err%	ρ_{calc} g/cm ³	err%	ρ_{calc} g/cm ³	err%	ρ_{calc} g/cm ³	err%	ρ_{calc} g/cm ³	err%
0.000	0.7943	0.34	0.7916	0.00	0.7870	-0.58	0.7916	0.00	0.7873	-0.54	0.7854	-0.78
0.025	0.8079	0.28	0.8053	-0.04	0.8035	-0.27	0.8062	0.06	0.8045	-0.14	0.8035	-0.26
0.050	0.8207	0.17	0.8182	-0.13	0.8183	-0.13	0.8195	0.02	0.8196	0.03	0.8193	-0.01
0.075	0.8327	0.07	0.8305	-0.19	0.8317	-0.04	0.8318	-0.03	0.8330	0.11	0.8331	0.12
0.100	0.8439	-0.01	0.8422	-0.21	0.8440	0.01	0.8433	-0.07	0.8450	0.13	0.8453	0.17
0.125	0.8543	-0.06	0.8532	-0.19	0.8552	0.04	0.8541	-0.09	0.8558	0.11	0.8562	0.16
0.150	0.8639	-0.10	0.8637	-0.12	0.8655	0.08	0.8642	-0.07	0.8655	0.09	0.8660	0.14
0.175	0.8727	-0.13	0.8738	0.00	0.8750	0.14	0.8738	0.00	0.8744	0.07	0.8748	0.12
0.200	0.8807	-0.13	0.8833	0.17	0.8837	0.21	0.8828	0.11	0.8824	0.07	0.8828	0.10
0.225	0.8879	-0.12	0.8924	0.39	0.8919	0.32	0.8914	0.27	0.8898	0.09	0.8900	0.12
0.250	0.8943	-0.10	0.9012	0.67	0.8994	0.47	0.8997	0.50	0.8966	0.16	0.8967	0.17
σ_p	0.17		0.28		0.29		0.18		0.26		0.29	

5.2 外挿高圧領域の推算値の比較

Lubricant 1 について, 40°Cにおける各推算式の外挿高圧領域における推算値と実測値の比較結果を Fig.9 に示す. ●の実測値部分では 4.1 節で述べたように各推算値は良い一致を示すが, 各推算式の外挿高圧領域における推算値は大きく異なっている. なお, Fig.9 の 3 つの van der Waals 型理論式は, 理論式と言っても実測値から求めた実験式, すなわち理論に基づく実験式であり, 3 つの式の外挿値に違いが出ていることに注意する必要がある.

また, 外挿高圧領域のほとんどは, 凝固点やガラス転移点を越えた固体領域にあることから, 液体領域で導出された各推算式が全く成り立たないことは明らかである. そのため, 高圧固体領域においての van der Waals 型固体密度方程式や無次元固体密度圧力温度線形式等の構築が必要と考えられる. なお, 一般性に欠けるとのことではあるが, 中村ら ⁹⁾ の 5GPa までの推算式があるので参照されたい.

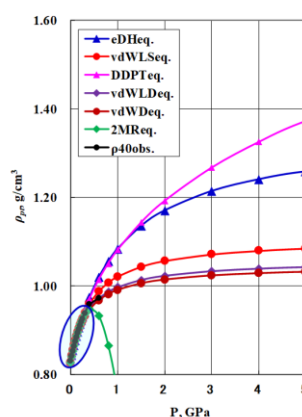


Fig. 9 Extrapolated values of High Pressure range of several equation

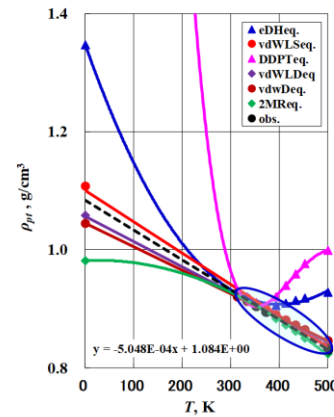


Fig. 10 Extrapolated values of Low Temp. range of several equation

5.3 外挿低温領域および外挿高温領域の推算値の比較

0.25GPaにおける各推算式の外挿低温領域および外挿高温領域における推算値と実測値の比較結果を Fig.10 に示す。
●の実測値(点線の外挿部分を除く)部分の推算値は良い一致を示すが、各推算式の外挿低温領域における推算値は大きく異なっている。ここでも、Fig.10 の3つの van der Waals 型理論式は、理論式と言えども実測値から求めた実験式、すなわち理論に基づく実験式であり、3つの式の外挿値に違いが出ていることに注意する必要がある。

この外挿低温領域のほとんど凝固点やガラス転移点を越えた固体領域にあり、液体領域で導出された各推算式が全く成り立たないことは明らかであり、低温固体領域についても、van der Waals 型固体密度方程式や無次元固体密度圧力温度線形式等の構築が必要と考えられる。

一方、Fig.10 の373K(100℃)から500 K(227℃)の外挿高温領域において、Lubricant 1 は液体領域にあることから、3つの van der Waals 型理論式と2変数2次多項重回帰密度式においては、実測値に近い値を示すことがわかった。

なお、3つの理論式を用いて、van der Waals 型液体状態方程式と van der Waals 型液体線密度方程式または van der Waals 型液体密度方程式から求められる値の平均値をとることで、より実測値に近い値が求められる可能性がある。

さらに、高压域と低温域の2つの境界値を求めることにより、理論に基づく実験式である3つの理論式が同じ直線に乗るものと思われる。

5.4 各推算式の特徴

各推算式の特徴として、固有定数の数、基準となる密度、絶対零度での収束性(ρ_{p0}/ρ_{00})、外挿領域における最大密度(境界値)、密度とPTとの物理的関係、推算式の導出のし易さ(導出のために必要なサンプル数、グラフ数の比較)、推算し易さ(推算のために必要な実測データ数)について纏めると Table 7 ようになる。

Table 7 Characteristics of several equation

Equation	2,2MReq.	eDHeq.	vdWLSeg.	DDPTeq.	vdWLSeg.	vdWDeq.
Eq.type	Regression eq.	experimental eq.	theoretical eq.	experimental eq.	theoretical eq.	theoretical eq.
Number of constant term	5	2	3	1	3	3
Standard Density	—	ρ_{0t}	$\rho_{r=0}(=1/V_{r=0})$	ρ_{0t}	$\rho_{r=0}^{1/3}$	$\rho_{r=0}$
Absolutely zero Convergence (ρ_{p0}/ρ_{00})	No	Yes	Yes	Yes	Yes	Yes
	$(I+C_pP+D_pP^2)/I$	1	1	1	1	1
ρ_{max} , g/cm ³	0.9817	1.347~1.136 (@40~100℃)	1.107	∞	1.058	1.045
Physical relation	Unrelated	Unclear	$V \propto P, T$	$(\rho_{pt}/\rho_{0t})^3 \propto P, T$	$\rho^{1/3} \propto P, T$	$\rho \propto P, T$
Number of minimum data for derivation	5	4	4	2	4	4
	$\rho_{p1t1}, \rho_{p2t2}, \rho_{p3t3}, \rho_{p4t4}, \rho_{p5t5}$	$\rho_{0t1}, \rho_{0t2}, \rho_{p1t1}, \rho_{p2t2}$	$V_{p1t1}, V_{p1t2}, V_{p2t1}, V_{p2t2}$	ρ_{0t1}, ρ_{p1t1}	$\rho_{p1t1}, \rho_{p1t2}, \rho_{p2t1}, \rho_{p2t2}$	$\rho_{p1t1}, \rho_{p1t2}, \rho_{p2t1}, \rho_{p2t2}$
	9	1	2	1	2	2
Number of graph for derivation	T, T^2, P, P^2 Residual T, T^2, P, P^2 Obs. Normal probability	$1/(\rho_{pt}/\rho_{0t}-1)-1/PT$	Isobaric V-T $1/A_p - P$	$(\rho_{pt}/\rho_{0t})^6 \cdot PT$	Isobaric $\rho^{1/3} - T$ $1/A_p - P$	Isobaric $\rho - T$ $1/A_p - P$
Ease of derivation	Easy(Automatic calculation)	—	—	Easy	—	—
ρ_{0t} data for estimation	0	several temp.	0	several temp.	0	0
Ease of estimation	Easy	—	Easy	—	Easy	Easy

この結果、2変数2次多項重回帰密度式は、導出の精度を上げるためには多くの測定データを必要とするが、統計解析のため自動計算が可能であり、実測値と計算値との誤差%の標準偏差も小さく、導出性、推算性ともに優れることがわかり、統計解析の有効性が明らかとなった。一方、無次元密度圧力温度線形式は導出性に優れ、少なくとも室温での大気圧密度と高压密度の2つのデータがあれば導出可能である。また、各理論式は導出には手間が掛かるが推算性に優れる。これは、理論式そのものに密度データが内蔵されているためであり、2変数2次多項重回帰密度式も同様である。

5.5 各推算式から得られる最大密度の比較

各推算式から得られる最大密度を比較すると、③無次元密度圧力温度線形式が無限大となり発散してしまうのに対して、①拡張 Dowson-Higginson 密度式が $1.347 \sim 1.136[\text{g}/\text{cm}^3; @40 \sim 100^\circ\text{C}] > ②\text{van der Waals 型液体状態方程式が } 1.107[\text{g}/\text{cm}^3] > ④\text{van der Waals 型液体線密度方程式が } 1.058[\text{g}/\text{cm}^3] > ⑤\text{van der Waals 型液体密度方程式が } 1.045[\text{g}/\text{cm}^3] > ⑥2 \text{ 変数 } 2 \text{ 次多項重回帰密度式が } 0.9817[\text{g}/\text{cm}^3]$ の大きさの順となることがわかった。これは、③無次元密度圧力温度線形式が大気圧密度を基準密度としているのに対して、①拡張 Dowson-Higginson 密度式が無限大圧力での密度を基準密度としており、②van der Waals 型液体状態方程式、④van der Waals 型液体線密度方程式、⑤van der Waals 型液体密度方程式、⑥2変数2次多項重回帰密度式が絶対零度での密度を基準密度としているためである。なお本考察の①②④⑤⑥の最大密度は、各推算式の外挿低温領域の境界値であり、推算値としては適用範囲外の値であることに注意する必要がある。

6. 結論

本研究においては、新たに統計解析手法を用い、回帰式の2変数2次多項重回帰密度式を導出し、潤滑油の高圧密度の推算に応用するとともに、既報の拡張 Dowson-Higginson 密度式、van der Waals 型液体状態方程式、無次元密度圧力温度線形式、van der Waals 型液体線密度方程式、van der Waals 型液体密度方程式との比較検討をした結果、

- (1) 2変数2次多項重回帰密度式は、精度を上げるためには多くの実測データを必要とするが、統計解析のため自動計算が可能であり、実測値と計算値との誤差%の標準偏差も小さく、導出性、推算性ともに優れることがわかった。
- (2) 2変数2次多項重回帰密度式は演繹的にも帰納的にも既報の各式と等価であり、密度という物性について切り口を変えて見ているに過ぎない。なお、注意すべきことは、統計解析手法を用いた式であり、物理的意味はない。
- (3) 無次元密度圧力温度線形式は導出性に優れ、多くの実測データは必要とせず、少なくとも室温での大気高圧密度と高圧密度の2つのデータがあれば導出可能である。
- (4) 各理論式は導出には手間が掛かるが推算性に優れる。これは、理論式そのものに密度データが内蔵されているためである。なお、2変数2次多項重回帰密度式も、理論式と同様に密度データが内蔵されていることがわかった。
- (5) 潤滑油の高圧密度を推算する上で、比較検討した6つの推算式は、内挿領域における誤差%の標準偏差は小さく、いずれも有効性は高く同等であった。一方、外挿領域では誤差が大きくなるため活用できないことがわかった。なお、これらの推算式は、凝固点やガラス転移点を越えない液体領域のみで成立するものである。

文献

- 1) Dowson D., Higginson G.R., "A Numerical Solution to Erasto-hydrodynamic Problem", JMES, Vol. 1, No. 1(1959), pp. 6-15.
- 2) Dowson D., Higginson G.R., "The Effect of material properties on the lubrication of elastic rollers", JMES, Vol. 2, No. 3 (1960), pp. 188-194.
- 3) Dowson D., Higginson G.R. & Whitaker A.V., "Erasto-hydrodynamic Lubrication, A Survey of Isothermal Solutions", JMES, Vol. 4, No. 2 (1962), pp. 121-126.
- 4) 金子：潤滑油の高圧物性(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.
- 5) 金子：潤滑油の高圧物性(第4報)－液体の状態方程式の提案と高圧密度の推算－，トライボロジスト，65, 1 (2020) 45.
- 6) 金子：潤滑油の高圧物性(第6報)－無次元密度の圧力温度線形式の導出と高圧密度の推算－，トライボロジスト，66, 11 (2021) 864.
- 7) 金子：潤滑油の高圧物性(第7報)－ファンデルワールス型線密度方程式の導出と高圧密度の推算－，トライボロジスト，67, 6(2022) 424.
- 8) 金子：ファンデルワールス型液体密度方程式の導出と潤滑油の高圧密度の推算，熱物性，36, 2 (2022) 68.
- 9) 中村，黒崎，大野：潤滑油の高圧レーザ光散乱測定と力学特性評価，日本機械学会論文集(C編)，68巻673号(2002-9)