

誘電分光法のトライボロジー分野への応用

Application of Dielectric Spectroscopy in Tribology

NSK, 名工大 (正) *岩瀬 駿介 NSK (正) 丸山 泰右 Science Tokyo (正) 桃園 聡

名工大 (正) 前川 寛 (正) 糸魚川 文広

Shunsuke Iwase **, Taisuke Maruyama *, Satoshi Momozono***, Satoru Maegawa**, Fumihiro Itoigawa**,

*NSK Ltd., ** Nagoya Institute of Technology, *** Institute of Science Tokyo

1. 背景と目的

誘電分光法 (dielectric spectroscopy) は、複素誘電率の交流周波数応答から、材料内部に存在する双極子の外部電場に対する緩和現象 (誘電緩和) を観測する手法である。本手法をトライボロジー分野へ応用することにより、1) EHL 下での分子ダイナミクスの理解、2) EHD 接触域の温度、粘度計測¹⁾、3) 潤滑剤の劣化モニタリング²⁾への発展が期待できる。本報告では、潤滑剤の劣化モニタリングに焦点を当て、劣化した潤滑剤の誘電分光測定により得られる情報を誘電緩和現象論の観点から考察し、潤滑剤劣化診断への指針を示す。

2. 測定原理

潤滑剤が酸化劣化すると、ヒドロキシ基やカルボキシ基などの永久双極子モーメントを有する化合物が生成される。交流電界下でこれらの双極子は回転運動するが、電界変動に対する追従が遅れるとエネルギーが散逸し、誘電損失として複素比誘電率の虚部 ϵ_r'' に緩和とピークが現れる。また、このとき、複素比誘電率の実部 ϵ_r' は減少する (Fig. 1)。これらの緩和挙動は、潤滑剤の粘度、酸化劣化により生じた極性成分の濃度等により変化する。

平板コンデンサ間に挿入した潤滑剤の ϵ_r' と ϵ_r'' は、測定により得られる複素インピーダンスの大きさ $|Z|$ [Ω]、印加電圧に対する応答電流の位相差 θ [deg]、および、角周波数 ω [rad/s]を用いて以下のように表すことができる。ただし、 σ_0 [S/m]は直流導電率、 ϵ_a'' [F/m]は緩和により発生する吸収性誘電損失である。また、 S [m^2]は電極面積、 d [m]は電極間距離、 ϵ_0 [F/m]は真空の誘電率である。

$$\epsilon_r' = -\frac{d \sin \theta}{S \omega |Z| \epsilon_0} \quad (1)$$

$$\frac{\sigma_0}{\omega \epsilon_0} + \frac{\epsilon_a''}{\epsilon_0} = \epsilon_r'' = \frac{d \cos \theta}{S \omega |Z| \epsilon_0} \quad (2)$$

3. 実験方法

電極は Keysight 社製の 16452A を使用した。複素インピーダンスの取得は HIOKI 社製の IM3536 を使用し、四端子対法により行った。印加電圧は 1 V とし、30 Hz から 1 MHz の範囲で交流周波数を掃引した。

試験に用いたサンプルを Table 1 に示す。L0 は 40°C での動粘度が 30 [mm²/s] の PAO (poly(α -olefin)) であり、H0 は 40°C での動粘度が 124 [mm²/s] の PAO である。L0 と H0 を 160°C で任意の時間加熱し、劣化サンプル L1~L3, H1~H3 を作製した。なお、酸価測定の結果から、劣化度合は L0 < L1 < L2 < L3, H0 < H1 < H2 < H3 の順である。

4. 結果と考察

サンプル L シリーズの誘電分光結果を Fig. 2 に示す。新品のサンプル L0 の場合では複素誘電率が周波数特性を持たないのに対し、L1, L2, L3 では誘電緩和が観測された。さらに、低周波数領域における ϵ_r'' の増加が確認された。これは、イオン等の導電成分に起因する伝導性誘電損失によるものであり、式(2)における左辺第一項に相当する。そこで、これらの挙動を定量評価するため、半経験的な誘電緩和モデル (Cole-Cole model) に導電項を加えたカーブフィッティングを行った。Fig. 2 に示すように、全てのサンプルにおいて、 ϵ_r' 、 ϵ_r'' の全周波数領域でよく一致している。これにより、劣化油の誘電特性は 5 つのパラメータ、 $\epsilon_{r\infty}$ [-], $\Delta\epsilon$ [-], τ [s], β [-],

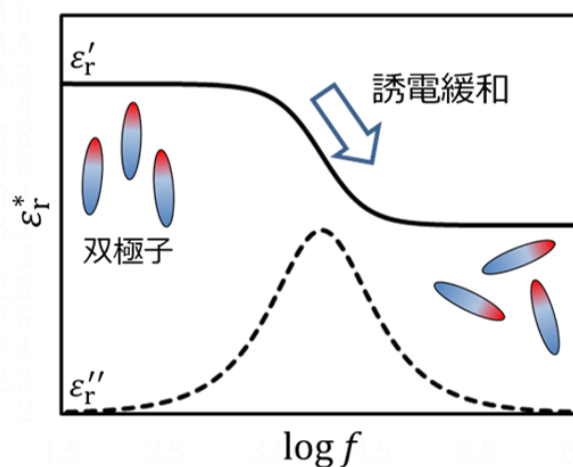


Fig. 1 Overview of dielectric spectroscopy.

Table 1 Test samples

Oil	Sample ID	Heating time [h]	Acid Number [KOH mg/g]
Low viscosity PAO	L0	0	—
	L1	139	4.0
	L2	333	6.9
	L3	446	12.1
High viscosity PAO	H0	0	—
	H1	139	3.1
	H2	333	4.6
	H3	446	8.8

σ_0 [S]で記述することができる。なお、 $\epsilon_{r\infty}$ は高周波極限での比誘電率を表しており、 $\Delta\epsilon$ は緩和強度（静誘電率と $\epsilon_{r\infty}$ との差、緩和とピークの高さ）に相当する。 τ は緩和時間であり、 ϵ_r'' におけるピークトップ周波数に依存する。 β は緩和時間の分布を表すパラメータであり、0に近づくほど緩和とピークがブロードになる。 σ_0 は直流導電率であり、値が大きいほど ϵ_r'' の低周波領域での値が増加する。本稿では、 $\Delta\epsilon$ 、 τ 、 σ_0 と粘度 η [kPa·s]、酸価 A [KOH mg/g]、および、SEC (Size Exclusion Chromatography) 測定により得られた酸化劣化生成物濃度 C_d [g/mL]との比較結果を掲載する。

Fig. 3 (a)に $\Delta\epsilon$ と酸化劣化生成物濃度 C_d の関係を示す。酸化劣化が軽度の場合 (L1, H1) では、 $\Delta\epsilon$ が C_d に対して線形に増加した。一方、より劣化が進行したサンプル (L2, L3, H2, H3) では、二次関数的に増加した。デバイの誘電緩和理論によると、双極子間に相互作用がない希薄状態において、 $\Delta\epsilon$ は双極子濃度に比例することが知られている。すなわち、PAOの酸化劣化が進行すると、劣化生成物分子内に複数の双極子が形成されるか、あるいは、濃度上昇に伴い双極子間の相互作用が無視できなくなることが示唆される。また、今回の結果において、初期粘度が異なるPAO同士の比較にもかかわらず、同一線上にプロットされている点が重要である。すなわち、誘電分光法の適用により、PAO系潤滑油の酸化劣化により生じる化学種の濃度が粘度に依存せず定量可能である。

τ に対して酸化劣化したPAOの粘度 η をプロットした結果、両者の間におおむね比例関係が見られた (Fig. 3(b))。一般に、 τ は溶液粘度および緩和種の有効体積の双方に比例することが知られており、今回の結果は劣化によって緩和種の有効体積がほとんど変化していないことを示している。一方、別途実施した分析により、劣化生成物の分子量が3~5倍程度増加していることが確認された。劣化生成物分子そのものが緩和種であると仮定すると、分子量の増加に伴い緩和種の有効体積も増加するため、今回の結果と矛盾する。すなわち、PAOの酸化劣化により生じる誘電緩和は、劣化生成物分子自体の電場に対する配向によるものではなく、分子内の局所的な構造緩和に起因していると推察される。この結果は、PAO系潤滑油においては、 τ の測定によって粘度を一意に決定できる可能性を示唆している。

酸価 A は油中の脂肪酸類の濃度を表す値である。また、脂肪酸濃度の上昇は、溶液の直流導電率 σ_0 を上昇させることが一般的に知られている。これは、溶液中のイオン濃度の増加に起因すると考えられている。また、Stokes-Einsteinの式を用いると、 σ_0 は η に反比例することがわかる。 η は、前述した通り、 τ と比例関係にあるため、 σ_0 に τ を掛けることにより、溶液の粘度の影響を消去した状態でイオン濃度を評価できることとなる。そこで、 A に対して σ_0 と τ の積を対数プロットすると、単一の直線で表現できた (Fig. 3(c))。このことは、異なる周波数帯域に表れる2つのパラメータ (σ_0 , τ) を活用することで、PAOの酸化劣化度合いを粘度によらず診断できることを意味する。

5 結論

誘電分光法を用いることで、PAO系潤滑油の酸化劣化に伴う化学的・物理的変化を定量的に評価できることが示された。特に、緩和強度 $\Delta\epsilon$ 、緩和時間 τ 、導電率 σ_0 の3つのパラメータに着目することで、劣化生成物の濃度、粘度、酸価との相関を明確に捉えることができた。これにより、誘電分光が潤滑剤劣化診断の有力な手法となる可能性が示唆される。なお、本報告は既報²⁾を基にまとめたものであるため、式の導出過程や考察の詳細はそちらを参照いただきたい。

文献

- 1) 岩瀬・丸山・桃園・前川・糸魚川：誘電分光によるEHD接触域の温度・粘度計測，トライボロジー会議2024秋予稿集。
- 2) S. Iwase, T. Maruyama, S. Momozono, S. Maegawa & F. Itoigawa: Studies on Dielectric Spectroscopy of Oxidatively Degraded Poly(α -olefin), Front. Mech. Eng., 10 (2024) 1504347.

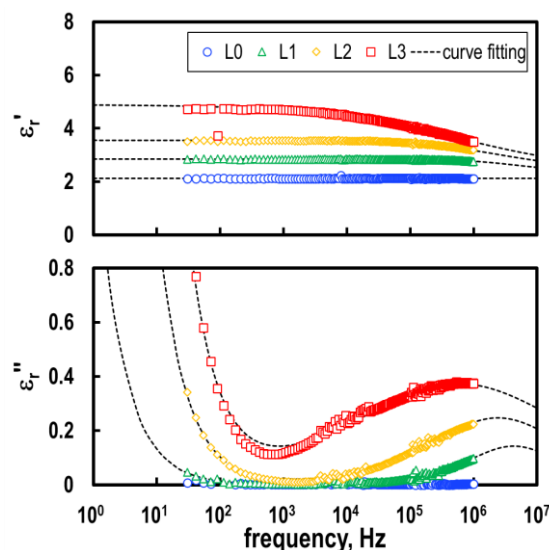


Fig. 2 Dielectric spectroscopy results and curve fitting for the L-series samples.

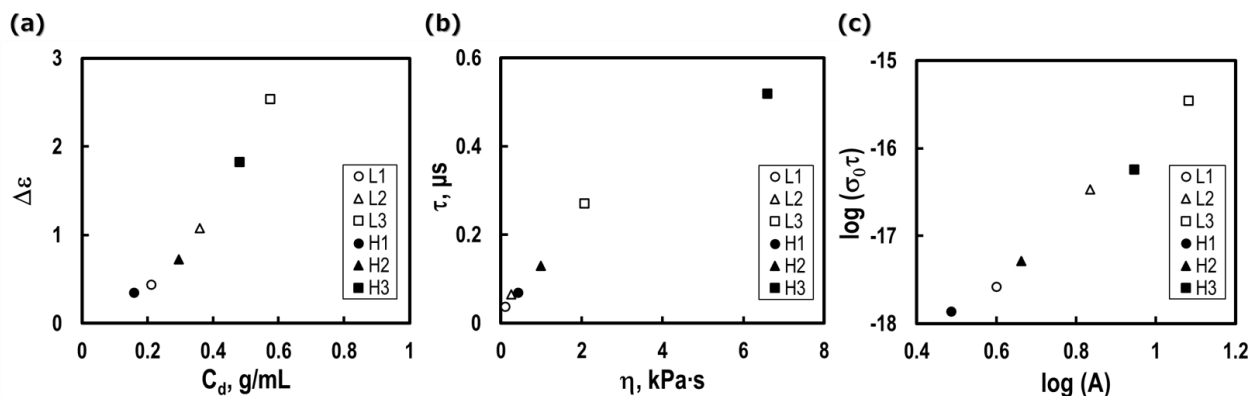


Fig. 3 Comparison between relaxation parameters and analytical results: (a) $\Delta\epsilon$ vs. C_d , (b) τ vs. η , (c) $\sigma_0\tau$ vs. A .