

潤滑油の粘度温度變化 (第1報)

從來提出された粘度温度式と其の精度

所 員 田 中 芳 雄
囑 託 瀧 澤 益 二

1. 緒 言

粘度は潤滑油の最も重要な性質である。流體力學的潤滑理論に依れば、潤滑油に依る潤滑の理想たる完全流體膜潤滑に於いては潤滑油膜に依つて分離された摺動2面間の摩擦抵抗(油膜の呈する流體摩擦)、油膜が擔ひ得る荷重の大いさ(油膜中に流體力學的に發生する流體壓)油膜の厚さ、油膜の構成等を支配する潤滑油の唯一の性質は油膜で示す油の粘度である(油膜構成には油の附着力も重要因子を爲す)。亦完全流體膜潤滑から界限潤滑への轉移の難易に潤滑油の側から關與するのも油の粘度である。

由來潤滑油の粘度は他の液體の粘度と同様温度に依つて變化する。此の粘度と温度との間の定量的な關係を知る事は單に使用温度に於て適正な粘度を有する油を選択すると云ふ點からばかりでなく、現在潤滑に於て問題となつてゐる種々の事項を解決する上からも極めて重要な事である。從來潤滑の諸問題を取扱ふ場合には潤滑膜の平均温度と見做される温度に於ける油の常壓粘度或は平均荷重を考慮した壓力粘度を以て油膜の粘度とした。然し之等と實際に油が油膜で示す粘度とは異なるのである。之は油の粘度は温度及び壓力に依つて變化し

- 1) 潤滑油に依る潤滑の状態には使用する油の粘度の大いさ、摺動2面間の傾の度合、摺動速度、荷重の大いさ、摺動面の粗滑の度合等に依り次の如き4通りの状態がある。(1)は相對運動2面間に比較的厚い油膜が形成され、且つ此の2面間に油の流動が保持されてゐる場合(完全流體膜潤滑)(2)は油膜は有限の厚さを有するが非常に薄く、且つ油膜中に油の流動が存在しない場合(グリース様潤滑)、(3)は無限に薄い分子吸着膜に依つて相對運動2面が分離されてゐる場合(吸着膜潤滑)(4)は最も酷激な場合で不連續的に金屬的接觸が起る潤滑状態(半乾燥潤滑)で、完全流體膜潤滑以外の潤滑状態を總稱して界限潤滑状態と呼ばれてゐる。界限潤滑状態に於ては油の粘度以外の特殊な物理化學的性質が重要な役割を演じ、此の爲に摺動2面間の摩擦抵抗が減少せしめられるのである。
- 2) 潤滑油の粘度壓力式も色々あるが、粘度壓力關係は近似的に

$$\eta_p = \eta_0 e^{ap}$$

で示されるとされてゐる。但し η_p , η_0 は夫々 $(p+1)$ kg/cm², 1kg/cm² (絶對壓) に於ける粘度。(Kiesskalt, VDI. Forschungsarbeiten Heft 291, 1927; Hersey & Shore, Mech. Eng., 1938, 50, 221; 菅義准. 理研彙報, 和昭 7, 11, 877; 同誌, 昭和 8, 12, 643)

一方亦潤滑油膜内に於ては運動の方向のみならず、運動と直角方向に於ける摺動2面の擴りが有限の場合には此の方向にも温度及び壓力の分布が存在し、而も之等の分布及び油の粘度の温度及び壓力に依る變化が直線的でない爲である。亦油に依つて温度及び壓力に依る粘度の變化割合が夫々異なるから、平均油膜温度に於て常壓粘度が等しい油でも同一運轉條件下に於ける各々の油膜粘度は異り、従つて油が異れば完全流體膜潤滑に於ける摩擦抵抗が異なるのは當然である。近來完全流體膜潤滑に於て Newton の法則に背馳する現象が屢々實驗的に認められてゐる³⁾。例へば實際の軸承に於て回轉數が大即ち剪斷の割合が大になると Newton の法則が規定するよりも摩擦抵抗が小となる場合がある。此の現象は油中の長形分子の流動配列 (flow orientation) に由來する粘度の減少⁵⁾に基因するとして一應は説明され得るが、然しまた上述の如き潤滑油膜の粘度の本質を考慮に入れる必要がある。亦普通の意味での油活性なる油の性質に歸せられてゐる潤滑の摩擦現象の一部は油各個の粘度温度變化、粘度壓力變化、潤滑油膜内の温度及び壓力分布等の關係から説明され得るのである。以上述べた如く潤滑で問題となるのは油膜の粘度で、測定最も容易な常壓粘度から之を求める意味から云つても油の粘度温度關係を知る事は極めて重要である。

從來液體の粘度温度關係に就いては理論的並びに實驗的に多數の粘度温度式が提稱されてゐる。而して之等の式の精度に就いても多數の研究者に依つて検討されて來たが、潤滑油に就いて精確な測定値を以てする之等の式の精度の総合的な検討に關しては未だ發表されたものを見ない。著者等は從來提稱された粘度温度式を集録し、之等の式中、潤滑油に對して使用し得るものを選び (潤滑油は構造複雑且つ不明の多數の炭化水素の混合物である爲大部分の理論式は其の儘使用出来ない)、數種の市販潤滑油及び著者等が不飽和炭化水素から合成した合成潤滑油 (此の油に就いては後報する) に就き、温度範圍 20~90°C で Höppler の粘度計に依る粘度の實測値を以つて、之等の式の精度を総合的に検討した。本報に於ては其の一部に就いて報告する。

潤滑油の粘度を扱ふ場合注意せねばならないのは潤滑油を正常な液體と見做し得るか否かと云ふ事である。Newton の法則に従ふと液體內の任意の1點に於ける剪斷應力 (S) は剪斷の割合 (R) に正比例するのであつて、此の場合の比例恒數 (μ) を粘度と云ふ。即ち $S = \mu R$ である。此の法則は正常な液體が層流を爲す場合にのみ成立するのである。一般に通常の潤滑油は普通の温度範圍に於ては正常な液體と見做され、從來提稱された粘度温度式は直接、間接に總て Newton の法則が液體に成立するとの假定の下に導かれてゐる。然しながら分子量が極めて大きな成分から成る特殊の高粘度油は常溫に於て既に、分子量の小なる、従つて粘度の低い油も低溫の高粘度範圍に於ては、亦潤滑油を構成する成分中の一部が結晶として析出し、液相中に懸垂してゐる場合には通常の粘度測定條件下に於ても前記 Newton の法則に従はない種々の粘度的異常現象を呈する事が認められてゐる⁶⁾。潤滑油は沸點を異に

3) Wolff, Forschungsarbeiten Ing.-Wes., Heft 308, 1938; Burwell & Camelford, Nat. Pet. News, 1937, 29, No. 8, 90.

5) Kyropoulos, Forschung, 1932, 3, 287, Verh. d. deutsch. Phys. Ges., 1932, (3)14; Proc. World Pet. Congr., 1934, Vol. II, 391.

6) 田中芳准, 瀧澤益二, 工業化學雜誌, 昭和 11, 39, 502, 航研彙報, No. 144, 552.

する成分の混合物であるから非常に高温範囲に於ては其の成分の一部が揮發し、また油中の不安定な物質の重合、分解等が起り、液相の成分が變つて来る。かかる場合には油の粘度は温度のみならず、化學現象單位としての分子的にみた液相の成分の變化の影響も受ける。従つて以上述べた如き異常粘度を呈する場合、或は潤滑油構成成分の揮發、化學變化に由來する成分の變化の伴ふ場合には、從來の粘度温度式が成立しないのは當然である。かかる範圍の粘度温度關係に就いては後報する事とし、本報に於ては本研究に於ける粘度測定温度範圍内で、試料潤滑油を正常な液體と見做し、且つ測定温度範圍では化學現象單位としての分子的な液相の成分に變化がないものとして測定した粘度の値を以つて粘度温度式の精度の検討を行つた。

2. 使用粘度計及び粘度の測定

粘度の測定には Höppler の粘度計を使用した。此の粘度計は落球式粘度計の一種で、試料液體を充した直立圓筒内を其の中心線に沿つて剛球を垂直落下せしめる普通の共心落球式粘度計と異り、第1圖に示す如き構造を有し、垂直に對して 10° の傾を有する圓筒落球管内の試料液體中を、落球をして管壁に軽く觸れしめて偏心落下（第1圖参照）を行はしめる事を機構的特徴とする粘度計である。

半径 r 密度 σ なる剛體が重力の作用の下に粘度 η 、密度 ρ なる液體中を落下する場合に平衡状態に於て

$$W = \frac{4}{3}\pi r^3(\sigma - \rho)g = 6\pi\eta rv$$

$$\text{或は} \quad \eta = \frac{2}{9} \cdot \frac{(\sigma - \rho)g}{v} \cdot r^2 \dots \dots \dots (1)$$

なる關係（Stokes の法則）が近似的に成立する。但し W は球の受ける抵抗（球の見掛けの重さと等しい値）、 v は球の落下速度、 g は重力の加速度を示す。此の關係は液體が無限の擴りを有し且つ均質である事、球は剛體である事、定常運動にして加速がない事、球と液體との間に滑りが存在しない事と云ふ假定の下に導かれたものである。球をして容器に盛られた液體中を落下せしめる場合には球の落下速度は容器の壁の影響を受けるので管壁効果の補正が必要である。無限に長い圓筒の中心線に沿つて、圓筒中の液體內を球が落下する場合には Radenburg に依れば (1) 式は近似的に

$$W = 2\pi\eta dv'(1 + 2.4d/D) \dots \dots \dots (2)$$

となる。式中 d 及び D は夫々球及び圓筒の直径、 v' は管に對する球の關係落下速度の測

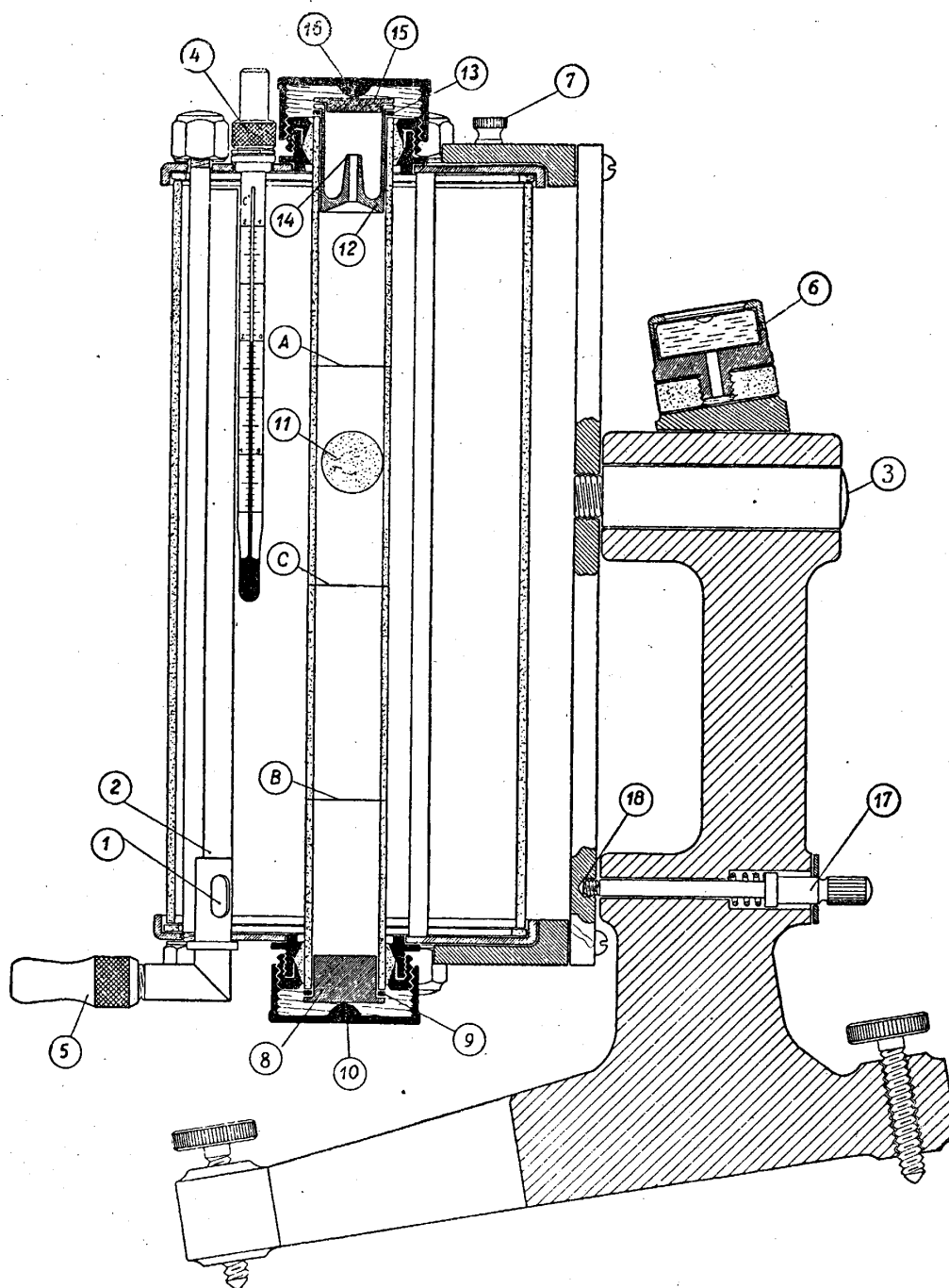
7) (1) の關係は液體の運動の方程式に於ける $\rho\mu \frac{\partial \mu}{\partial x}$ なる形の項（所謂 “semi-quadratic terms”）を全部消略して解かれたものである。

8) 此の場合には球の落下速度は容器の端末の影響も受ける。落球管の端末效果に關しても多數の研究があるが Radenburg (Ann. Physik, 1930, 23, 447) は (2) 式に端末效果の補正項を入れた。

$$W = 3\pi\eta dv'(1 + 2.4d/D)(1 + 3.3d/h)$$

なる式を導いてゐる。但し h は圓筒中の液の高さ。然し此の端末效果は實際の場合省略し得るので、普通は其の補正の要がない。

9) Ann. Physik, 1907, 22, 287.



第 1 圖 Höppler 粘度計

定値を示す。Faxén¹⁰⁾ は Oseen¹¹⁾ の式に基いて

$$W = 2\pi\eta v' \div \left\{ 1 - 2.104 \frac{d}{D} + 2.09 \left(\frac{d}{D} \right)^3 - 0.95 \left(\frac{d}{D} \right)^5 \right\} \dots\dots (3)$$

なる近似式を導いた。亦 Francis¹²⁾ は

$$W = 2\pi d \eta v' \div \left(1 - \frac{d}{D} \right)^{2.55} \dots\dots\dots (4)$$

なる実験式を與へた。管壁効果の補正項を含む之等の式に依るも d/D が極めて小さい場合以外には高い精度は望めない。(4) 式は (2) 式に比し d/D が大きな範囲迄使用し得て而も精度が良好であると云つても $d/D > 0.09$ では使用出来ない。また (3) 式に依り $R (=vd\rho/\eta, \text{ Reynolds' number}) = 0.03$ に於て測定値に 0.1% の精度を望む場合には d/D を 0.18 以下に選ばねばならぬ。現在の所垂直落下式粘度計に於て d/D が 1 に近い場合の管壁効果補正式は理論的に求められてゐない。然しながらかかる場合でも、直径が全長に亘つて一樣、且つ管壁に凸凹のない落球管及び組成均一にして直径精度の極めて高い球を用ひ、完全な共心落下を行はせ得れば、小なる落下速度範囲に於て球が一定距離を落下する時間と粘度とは比例し、精密な粘度の測定が可能である。共心落球式粘度計に於ける球の偏心落下に歸因する誤差は液體の粘度が小さい程、 d/D が大きい程、大となるが、此の共心落下の確保は落球管が細くなる程困難である。其處で Höppler¹³⁾ は極めて仕上精度の高い落球及び落球管(本研究に使用した各落球及び落球管の各位置に於ける直径は夫々 $\pm 0.0005\text{mm}$, $\pm 0.001\text{mm}$, の範囲内で一定である). を使用し、傾斜落球管内を、落球をして管壁に軽く觸れしめ最初より偏心落下を行はせて、共心落球式粘度計に於ける上述の如き缺點を除き得た。即ち $1/v' > 6$ なる場合には層流が得られ、液體の粘度は

$$\eta = F(\sigma - \rho)k \dots\dots\dots (5)$$

で與へられる事を實驗的に確めた。但し F は一定距離を球が落下するに要する時間、 k は粘度計恒數(或は落球恒數)である。

此の粘度計を用ひて粘度を測定するには次の如くする(第1圖参照)。落球管の下部閉塞栓⑧を閉塞キャップ⑩の螺込みに依り装着して管の下端を閉ち、管内に試料液を充ち、次に試料液の粘度の大いさに従つて適當な落球⑪を装入して上部閉塞栓⑫を装着し、恒温液(水或はグリセリン)をポンプに依り、恒温槽の役目をする硝子套内に循環させる。恒温液は流入管①より硝子套内下部に入り、套内を上昇して上部から流出管②を徑て套を出る。水準器③に依り粘度計を正置し、落球管内の試料液の温度一定となるを待ち(硝子套内の温度一定となつてから 30 分を経て測定を開始した)、硝子套を回轉軸に依り 180° 回轉して落球を倒置し、上部閉塞栓上に落球を停置しせしめて落下開始の位置に置く。次に更に硝子套を 180°

10) Ann. Physik, 1920, 63, 581.

11) Arkiv. Mat. Astron. och. Fysik, 1910, 6. No. 29.

12) Physics, 1933, 4, 403.

13) Ztschr. tech. Physik, 1933, 14, 165; Chem. Ztg., 1933, 57, 62.

回轉して拘止桿⑬端螺子部⑭を硝子套支柱にネジ込み落球管を粘度測定の正位置に固定する。此の時球の落下が開始される。球が落球管の上部刻線①から下部刻線②迄落下する時間 (F) を測定し、(5) 式に依り粘度を算出する。硝子套に裝備せる寒暖計の平均示度を以つて試料液の粘度測定温度とする。

本研究に使用した粘度計の落球管は並硝子製にして、其の全長 250mm., 上下兩刻線間の距離 100mm., 内径は上下兩刻線位置に於て夫々 15.938mm., 15.936mm., 管の垂直に對する傾は 10.5° である。落球は第 1 表に示す如く 7 個附屬してゐる。球 I 及び II は硝子製、其他は特殊鋼製で、本研究には I~V を使用した。第 1 表最後の欄に示した所からもわかる通り、試料油の粘度に依り、球の落下時間 (F) が 30~300 秒の範圍内に在る様に球を選択使用した。球の熱膨脹率は極めて小さく、温度 10°C 上昇毎の球の比重の減少は金屬球では 0.0015、硝子球に對しては 0.0003 である。使用粘度計に於ける d/D は 0.99~0.79 (I~V に對して) である。

第 1 表 落球の諸元及び使用粘度範圍

球の 番號	20°Cに於ける 直 徑 mm.	重 量 gr.	20°Cに於ける 比 重 d_4^{20}	落球恒數 k_1	Δk_1 %	落球恒數 k_2	Δk_2 %	使用粘度範圍 cp
G	15.910	16.3832	7.769	—	—	—	—	瓦斯の粘度測定用
I	15.805	4.9782	2.408	0.009118	± 0.2	0.009116	-0.02	0.5~5
II	15.575	4.7650	2.408	0.1111	± 0.1	0.1112	+0.09	5~50
III	15.446	16.6040	8.087	0.2341	± 0.2	0.2344	+0.13	40~400
IV	14.995	14.2701	8.077	1.194	± 0.3	1.197	+0.24	300~3,000
V	12.697	8.4630	7.896	18.10	± 0.1	18.10	+0.00	2,500~25,000
VI	9.506	7.5910	16.88	—	—	43.20	—	20,000~200,000 及び以上

落球恒數は蒸溜水、各種濃度の蔗糖溶液及び米國標準局の標準粘度油を用ひ、温度 $20.00 \pm 0.01^\circ\text{C}$ で決定した。蔗糖はカールバウム製品を使用し、其の粘度は I. P. T.¹⁴⁾ の値に依つた。米國標準局の標準油の粘度は同局で決定表示されてゐるが此の精度は $\pm 1\%$ で且つ時日の経過と共に粘度が變化する事實を認めたるを以つて蒸溜水及び前記蔗糖溶液の粘度を基準として Höppler 粘度計及び改修オストワルド粘度計を用ひて決定せる値を用ひた。¹⁵⁾ 第 1 表中 k_1 は著者等の測定値から決定せる恒數にして、1 回の測定毎に標準液を新にし各回 4 個、合計 20 個の測定値の平均を示す。 Δk_1 は平均值と測定値各個の偏差範圍である。 k_2 は落球に添附せられたる恒數 (Gebrüder Haake, Abt. Apparatebau に於て標準粘度油を用ひて決定せる値) である。 $\Delta k_2 = (k_2 - k_1)100/k_1$ 粘度計恒數 k は温度に依り變化するが本研究の温度範圍では此の k の變化に依る誤差は實驗の誤差範圍内にあるので 20°C で決定した k_1 を温度に關係なく用ひた。

各温度に於ける試料油の密度の測定は比重瓶を用ひ、恒温液補給用恒温槽で測定した。其

14) I. P. T. Standard Methods for Testing Pet. & Its Prod., 1935, p.175.

15) A. S. T. M. Standards on Pet. Prod. & Lub., 1939, p.360.

の爲粘度測定温度と比重測定温度と若干異りし故内挿法に依り求めた。内挿式 $\eta^t = at + b$ (t は温度 $^{\circ}\text{C}$, a, b は試料油に依る恒数) に依る計算値と實測値との偏差は ± 0.0002 以下であつた。

硝子套内の恒温精度は $\pm 0.05^{\circ}\text{C}$ 以内、落球管内の試料油の恒温精度は $\pm 0.02^{\circ}\text{C}$ であつた。粘度測定値の測定誤差は $\pm 0.1 \sim 0.5\%$ である。使用塞暖計は P. T. R. の補正表付のものである。

3. 粘度温度式と其の精度

以下述べる所に於て特に斷りなき限り $\eta, \nu, \eta_{cp}, \nu_{cs}$ は夫々ポアース, ストークス, センチポアース, センチストークスで表はされた粘度の値を, t, θ は夫々 $^{\circ}\text{C}, ^{\circ}\text{F}$ で表はされた温度, T は絶対温度 ($^{\circ}\text{C}$) を, $a, b, c, \dots, m, n; A, B, C, \dots$ は油に依り異なる恒数 (但し各式共通ならず) を示す。

液體の粘度が温度と共に變化する事は Poiseuille に依つて水に就き定量的に初めて研究され、同氏の導いた關係に¹⁶⁾ 1861 年 Meyer が定義に基いて粘度を導入して

$$\eta = \frac{\eta_0}{1 + at + bt^2} \dots\dots\dots (6)$$

を得た。式中 η_0, η は夫々 0°C 及び $t^{\circ}\text{C}$ に於ける水の粘度である。

水銀に就いて Koch¹⁷⁾ は

$$\eta = a + bt + ct^2 + dt^3 \dots\dots\dots (7)$$

Batschinski¹⁸⁾ は

$$\eta = \frac{a}{T} + b + T \dots\dots\dots (8)$$

なる式を與へた。

1888 年に Graetz¹⁹⁾ が Maxwell の理論を基に導いた式を簡單にすると

$$\eta = A \frac{t_c - t}{t - t_1} \dots\dots\dots (9)$$

となる。但し t_c は臨界温度, t_1 は液體の凝固點以下の温度で實用には實驗結果から決定する。(7), (8), (9) 式は何れも潤滑油に就いては實測値と計算値との偏差が大で使用出来ない。

16) $Q = 1,836,724,000(1 + 0.0336793t + 0.0002209936t^2) \frac{pd^4}{l}$

式中 Q は長さ l 直径 d なる毛細管中を兩管端に於ける壓力差 p の下に單位時間に流れる水の重量を示す。

17) Wied. Ann., 1881, 14, 1.

18) Ann. d. phys. Klasse d. Kais. Gesellsch. V. Freunden e. Naturw. zu Moskau, 1900, 10, 8.

19) Wied. Ann., 1888, 34, 28.

1881~1895 年にかけて Slotte は²⁰⁾ 數種の實驗式を提稱したが、結局、高粘度油に見る如く温度に對する粘度の變化の大なる場合にも成立する式として

$$\eta = \frac{c}{(t+a)^n} \dots\dots\dots(10)$$

を與へた。Poiseuille-Meyer の (5) 式は此の式の特別の場合である。Thorpe & Rodger は²¹⁾ 約 70 種の純粹化合物に就いて (10) 式に依る計算値と實測値とが相當に良く一致する事を認め、此の式の分母を展開して第 3 項迄を取り (6) 式と同形の式を導いた。(10) 式は其他多くの人々に依り検討され Batschinski は²²⁾ $n=3$, $a=273$ (即ち $t+a=T$), Dorsey は²³⁾ $m=1$ $a=t_s$ (見掛けの凝固點) とし, Eckart は²⁴⁾ $t+a=\theta$ とし粘度の單位にポアース, トークスの何れをも用ひ得るとした。また石川平七及び珠川慶二の兩氏は²⁵⁾ 分子運動理論に基き (10) 式と同形の

$$R = \frac{C}{(t+a)^n} \dots\dots\dots(10')$$

なる式を導き η の代りに R (レッドウッド秒) を用ひ得るとした。 a はレッドウッド粘度計に於て測定される見掛けの凝固點である。

以上の Slotte が與へた (10) 式の系統に屬する式は何れも粘度の對數と温度或は之に或る恒數を加へた數値の對數とは直線的關係にある事を示すものであるが實際に潤滑油に就いて此の關係を追究してみると直線的關係を示さないのである。従つてかかる式を用ひて潤滑油の粘度温度關係を表す事は出来ない。殊に石川及び珠川兩氏の如く絶対粘度の代りに實用粘度を用ひた場合には更に誤差が大となる。即ち粘度が大なる範圍を除いて ν と R との間にも直線的關係が成立せず、且つレッドウッド粘度計の如き工業用粘度計では、粘度測定機構上粘度の全範圍に亘り温度が異れば相等しい R の値に對しても η の値を異にするが爲である。

Duff は²⁶⁾ Slotte の式よりも複雑な實驗式

$$\eta = c \left(\frac{T+a}{T+b} \right)^n \dots\dots\dots(11)$$

を導いたが、此の式は恒數が 4 個あり實用に不便であるばかりでなく、潤滑油に就いては精度不良にして使用に適さない。

Bingham は²⁷⁾ 粘度の代りに流動度 ($\phi = 1/\eta$) を用ひ

-
- 20) Wied. Ann., 1881, 14, 13; ibd., 1883, 20, 257; Oefvers. Finska Vet. Soc. Fördhandl., 1890, 32, 116; ibd., 1895, 37, 11; Beibl., 1892, 16, 182; ibd., 1895, 19, 547.
 21) Phil. Trans., 1894, 158 A, 397.
 22) Beibl., 1901, 25, 231 & 789.
 23) Trans. A.S.M.E., 1915, 37, 190.
 24) J. A. S. M. E., 1914, 263.
 25) 早稻田應用化學會報, 昭和 12, 14, No.3, 5,
 26) Phys. Rev., 1896, 4, 404.
 27) Am. Chem. J., 1906, 35, 195; ibd., 1910, 40, 277; Fluidity & Plasticity, 1922, p.134.

$$T = A\phi - B/\phi + C \dots\dots\dots(12)$$

$$T = A\phi + C - \frac{B}{\phi + D} \dots\dots\dots(13)$$

なる実験式を與へた。(13)式は(12)式に比し精度良好で水其他の粘度小なる純粹單一化合物の粘度温度關係を極めてよく示し(平均偏差 $\pm 0.01 \sim \pm 0.09\%$), 潤滑油の場合にもよく成立つと云はれてゐるが、實際に潤滑油に就いて其の精度を検すると狭い温度範圍に於て内挿の場合でも $\pm 1\%$ 以上の偏差を、外挿の場合には數十%の偏差を示す。且つ恒數が4個あり使用に不便にして何等優れた式ではない。

van Aubel²⁸⁾ は上記と同様流動度を用ひ

$$\left. \begin{aligned} \phi &= m + n \log(C - t) \\ e^{\phi} &= A(C - t)^n \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots(14)$$

即ち

なる冪指數函數を與へたが、此の式も潤滑油に就いては精度不良にして使用に堪へない。

Porter²⁹⁾ は 1912 年に化學的に何等關係のない 2 個 1 組の液體に就いて之等物質が粘度を等しくする温度 (T) の比を之等粘度の何れか一方に對して圖示すると近似的に直線となり、此の關係は

$$f(\eta) = A + \frac{B}{T} \dots\dots\dots(15)$$

で満足される事を見出した。然し同氏は $f(\eta)$ が如何なる形の函數であるかに就いては觸れてゐないが、此の關係は相當注目に値する。

粘度温度關係に就いて、以上述べた諸式と異り、温度を冪指數とする色々な形の冪指數函數が提稱されてゐる。此の系統に屬する式の方が潤滑油に就いても近似的ではあるが其の粘度温度關係をより良く示すので、現在は此の系統に屬するもののみが問題とされ、他は全然顧みられてゐない。

此の系統に屬する式では 1886 年 Reynolds³⁰⁾ がオリーブ油の粘度に就いて提稱した

$$\eta = ae^{-\gamma t} \dots\dots\dots(16)$$

が最も古いものであらう。式中 a, γ は恒數、 e は自然對數の底である((14)式に於ける e も同斷)。

次いで De Heen³¹⁾ は

$$\eta = \eta_0(1 + ae^{-bt})^c \dots\dots\dots(17)$$

28) Compt rend., 1921, 173, 384.

29) Phil. Mag., 1912, 23, 458.

30) Phil. Trans., London, 1886, 177A, 157.

を與へた。然しながら (16) 及び (17) は何れも潤滑油には偏差大で使用に堪へない。

20 世紀に入つて Guzman, Kendall & Monroe³²⁾, Drucker, Dunn, Frenkel, Andrde³⁷⁾, Iyer, Sheppard, Raman, Karrer u. Nutting, Berl u. Umstätter, Lederer, Silvermann, Frisch, Eyring & Kincaid⁴⁴⁾ 等は熱力學的に或は分子運動説を基礎として

$$\eta = KT^{-n} e^{(C/T - DT)} \dots \dots \dots (18)$$

と一般に要約出来る式を誘導した。此の式に於ける C 及び D は一般に恒數ではなく、嚴密な意味では温度の函數であるが、潤滑油の如き構造複雑且つ不明の多數の炭化水素の混合物に在つては各温度に於ける之等の値を知る事が出来ない。然し之等の値の温度に依る變化は小さいから恒數と見做し、潤滑油に就き粘度の測定値から C , D 及び其他の恒數を決定し、實測値と計算値とを比較してみると其の偏差は内挿の場合で $\pm 1\%$ 以上に達し、且つ恒數が 4 個ある上に計算精度 $\pm 0.5\%$ 以下を望む場合には少くとも 7 桁の對數表を用ひねばならない。依つて (18) 式は其の理論的價值は暫く措いて、潤滑油に就いては實用には何等優れた意味を見出す事が出来ない。

(18) 式は恒數が 4 個あるので之を簡單にして

$$\left. \begin{aligned} \eta &= Ke^{C/T} \\ \text{或は} \quad \log \eta &= A + \frac{B}{T} \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (19)$$

の形で通常用ひられ、Raman の式或は Andrade の式と呼ばれてゐる。(19) 式は (15) 式に於て $f(\eta)$ を $\log \eta$ と置いた場合で、粘度の對數と絶對温度の逆數とは直線的關係にある事を示すが、潤滑油の場合にも他の單一な純粹化合物と同様に $\log \eta$ を $1/T$ に對して描圖しても直線が得られず、(19) 式に依る計算値と實測値との間には 10~20% もの偏差がある。従つて潤滑油の粘度温度關係をかかゝる式で示す事は出来ない。此の事は Erk, Berl u. Umstätter, Walther, Erk u. Eck⁴⁶⁾ 等に依つても確められた。其處で此の系統に屬する色々な改良式が提出されてゐる。

Andrade は (19) 式に依る計算値と實測値とを關係付けて

$$\eta = Kd^{1/3} e^{Ca/T} \dots \dots \dots (20)$$

なる式を、Sounders, Jr. は

$$\frac{\eta_{mp}}{d} = \nu_{ms} = Ke^{A/T} \dots \dots \dots (21)$$

- | | |
|------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------|
| 31) Thèorie des Liquides, 188. | 41) Koll. Beiheft, 1932, 34, 1 u. 35. |
| 32) Anales soc. españ. fisquim, 1913, 11, 353. | 41') 41) |
| 33) J. Am. Chem. Soc., 1917, 39, 1799. | 42) Koll. Beihef, 1932, 34, 270. |
| 34) Ztschr. phys. Chem., 1918, 92, 287. | 43) Trans. Farad. Soc., 1933, 29, 1 & 1825. |
| 35) Trans. Farad. Soc., 1926, 22, 401. | 44) J. Chem. Phys., 1438, 6, 620; J. App. Phys., 1940, 11, 75. |
| 36) Ztschr. Phys., 1926, 35, 644. | 45) V. D. I. Forschungsheft, Nr. 288, 1927. |
| 37) Nature, 1930, 125, 489. | 46) Oel u. Kohle, 1936, 12, 221. |
| 38) Ind. J. Phys., 1930, 5, 14 & 371. | 47) Phys. Ztschr., 1936, 37, 113. |
| e9) J. Rheol., 1931, 1, 349. | |
| 40) Nature, 1931, 125, 487. | |

を導いた。但し η_{mp} , ν_{ms} は夫々ミリポアース及びミリストークス, d は密度を示す。(20)式は(19)式より精度は稍良好であるが, (21)式は(19)式と精度の點に於て大同小異である。

⁴⁹⁾ Gragoe が潤滑油に對して與へた實驗式は

$$\eta = Ae^{B/L} \dots \dots \dots (22)$$

$$\nu = Ae^{B/L'} \dots \dots \dots (22')$$

である。但し兩式を通じ總ての油に共通に

$$A = 5 \times 10^{-4}, \quad B = 1000 \log_e 20,$$

$$L = L_0(1 + \alpha t)$$

$$L' = L'_0(1 + \alpha' t)$$

L_0 及び L'_0 は夫々 0°C に於ける L , L' の値, α , α' は油に依る恒數である。

⁵⁰⁾ 1921年に Vogel は

$$\eta_{cp} = \eta_{cp\infty}^{\frac{t-t'}{t-t_\infty}} \left. \begin{array}{l} \text{或は } (\log \eta_{cp} - \log \eta_{cp\infty})(t - t_\infty) = \frac{a^2}{2} \end{array} \right\} \dots \dots \dots (23)$$

なる實驗式を導いた。此の式に依ると液體の粘度温度曲線は横坐標に温度を, 縦坐標に粘度の對數をとると直角双曲線で示され, 此の双曲線の原點の坐標は $(\eta_{cp\infty}, t_\infty)$ で, 且つ2個の漸近線は夫々坐標軸に平行であると云ふ事になる。式中 $\eta_{cp\infty}$ は $t \rightarrow \infty$ の時の粘度の極限值 t_∞ は $\eta \rightarrow \infty$ の時の温度, t' は油の粘度が 20.2°C に於ける水の粘度 (1cp) に等しい時の温度を示す。以上の關係に於ては $t' - t_\infty$ の値の大きい油程其の粘度曲線の傾斜は小, 即ち温度の變化に對する粘度の變化割合は小さい。依つて Vogel は $t' - t_\infty$ の値を以て油の粘度温度變化に對する比較指示手段たらしめ得るとした。(23式)に於ては3個の實測値を以て其の諸恒數を決定する事が出来るが, König⁵¹⁾に依れば之等諸恒數決定に於て3個の粘度の實測値の組合せを變へただけで同一の實測値に對しても之等諸恒數が近似的に等しいに過ぎず, 殊に η_∞ 及び t_∞ に對しては異なる計算値が得られ, 其の偏差は25%にも達する。依つて同氏は(23式)も結局は近似式に過ぎず, Vogelに依つて上述の如き物理的意義を與へられた恒數 η_∞ , t_∞ , t' は何れも何等物理的意義を有せず, $t' - t_\infty$ は潤滑油の粘度温度變化の大小比較表示手段とはなり得ない事を指摘した。

⁵²⁾ Sloane & Winning は 210°F に於ける粘度 43~95SUS に亘る多數の潤滑油(蓖麻子油も含む)の粘度を $-35 \sim 300^\circ\text{C}$ で測定し, 其の結果を以つて(23)式に於ける $\log \eta_\infty$, t_∞

48) J. Am. Chem. Soc. 1937, 59, 1252.

49) Proc. World Pet. Congr., London, Vol. II, 1934, p. 529.

50) Phys. Ztschr. 1921, 22, 145; Ztschr. angew. Chem., 1922, 25, 561.

51) Ztschr. angew. Chem., 1924, 37, 8.

52) Ind. Eng. Chem. 1931, 23, 673.

$\frac{a^2}{2}$ を各油に就いて求めた所、各々の油に対する t_{∞} の値の差異が最小で、其の平均値 -135 に對する各油の t_{∞} の値の偏差は $\pm 7\%$ であつた。依つて之を總ての油に共通な恒數とし、 η_{cp} の代りに ν_{cs} を用ひ

$$\log \nu_{cs} = \frac{C}{t+135} + A \dots \dots \dots (24)$$

なる一般式を與へ、此の式は低温に於て粘度異常現象が起らない範圍で、廣い溫度範圍に亘り割合に良く實測値と計算値とが一致するとしが後に示す如く其の偏差は極めて大きい。

Fulcher, Tamman u. Hesse は夫々過冷熔融硅酸鹽及び過冷純粹有機化合物に就いて(23)式と同様の關係を導いてゐる。所謂 Andrade の式(19)は Vogel の(23)式で $t_{\infty} = -273$ とした特別の場合である。Vogel の式は多數の研究者^{47), 51), 52), 55), 56), 57)} に依つて潤滑油に就いて検討された。

以上述べた Vogel の式の系統に屬する式の示す所に依れば粘度の對數と $1/(t+a)$ とは直線的關係にあると云ふのであるが、實際潤滑油に就いて調べてみると狭い溫度範圍に於いても少し彎曲した曲線が得られる。従つてかかる形の式も潤滑油の粘度溫度變化の真相を傳へるものではない。

1921 年に亦 Schwedhelm⁵⁸⁾ は鑛油系潤滑油及び菜種油に就いて

$$\left. \begin{aligned} \frac{\eta}{G} &= \left(\frac{\eta'}{G} \right)^{H' - t} \\ \log \log \frac{\eta}{G} &= A - Bt \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (25)$$

なる實驗式を導いた。式中 η, η' は夫々溫度 t, t' に於ける油の粘度、 G, H は油に依つて異なる恒數である。(25)式の示す所に依れば $\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\eta}{G} = 1$ なる故 $\lim_{t \rightarrow \infty} \eta = G$ 、即ち液體の粘度は溫度が増加するにつれて或る一つの極限值 G に達する。此の極限值 G は各液體に依り異り、同氏の結果に依れば鑛油系潤滑油に對しては $0.01887 \sim 0.02357$ の間に在り、菜種油の如き脂肪油に於ける G も此の範圍に入るが、潤滑油でない他の液體の G は明かに低く、水では 0.0145 、アルコールでは 0.000160 で、其の間に明瞭な差異があり、此の差異には何等かの原則的な意味があるとされ、また H は粘度指數等と同様に溫度上昇に伴ふ粘度の減少割合の大小判定の手段たり得るとされた。此の式に於ける G 及び H を決定するには $t'' - t' = t''' - t''$ となる様に溫度を選び、之等溫度に於ける粘度 η', η'', η''' を測定する必要がある。 H は非常に 1 に近い數で著者並びに其の他の研究に依れば $1.01218 \sim 1.01857$ の範圍内に在り、各油に就き極めて僅少の差異しかないから 7 桁の對數表を使用せねばならぬ不

53) J. Am. Chem. Soc., 1925, 6, 339.

54) Ztschr. anorg. allgem. Chem., 1926, 156, 245.

55) Rawitsch, Koll.-Ztschr., 1936, 76, 341.

56) Duffing, Oel u. Kohle, 1936, 12, 420.

57) Deryagin & Kusakov, Neftyanoe Khozyaistvo, 1934, 26, No.12, 55.

58) Chem. Ztg., 1921, 45, Nr. 5, 41.

便がある。

(25) 式は潤滑油に就き König⁵¹⁾ Ostwald⁵⁹⁾ 等に依り検討せられた。後者は潤滑油に就き 20～100°C でオストワルド粘度計を以て其の粘度を測定し、各油の G を求め、其の平均値を採つて各油に共通に $G=0.02153$ としての計算値は Voltol 油の場合 (最高偏差 16%) を除いて實測値と $\pm 5\%$ の偏差範囲内で一致し、而も油各個に求めた G, H を用ふるよりも偏差が小である事を認め、従つて G は Schvedhelm の云ふ如く各油に依り其の値を異にし且つ油の特徴を示す恒数ではなく、總ての油に對して共通な恒数であり、 H のみが油に依つて異なる恒数で、従つて 2 つの温度に於ける粘度を知れば (25) 式に依り他の温度に於ける粘度を計算し得るとした。然しながら第 7 表に示す如く、油に依り G の値は相當異り、亦著者等の結果に Ostwald の與へた $G=0.02153$ を採用すると、油各個に就いて決定した G の値を用ふる場合よりも偏差が大となり、Ostwald の結果と反對になる。

温度に對して粘度の對數を圖示すると直線とはならず、彎曲した曲線が得られる事は前述したが、Le Chatelier⁶⁰⁾ に熔融液體の粘度關係に對して

$$\log \log \eta = A - Bt \dots\dots\dots (26)$$

なる關係を與へた。此の式に依れば粘度の對數の對數と温度とは直線的關係に在ると云ふ事になるが、潤滑油では直線が得られない。此の場合 (25) 式の如く粘度と或る恒数との商の對數の對數を採用すれば (26) 式の場合より偏差が小となる。然し (26) 式の場合と同様直線とはならない。

Walther⁶¹⁾ は (26) 式に於て η の代りに ν_{cs} を用ひた

$$\log \log \nu_{cs} = At + B \dots\dots\dots (27)$$

なる式を考へたが、此の式に依るも温度の狭い範圍で比較的粘度の大きな油に就いて近似的に直線が得られるに過ぎないのである。同氏は更に (27) 式で t の代りに T を用ひ、

$$\nu_{cs}^{Tm} = k \dots\dots\dots (28)$$

$$\text{或は} \quad \log \log \nu_{cs} = -m \log T + \log \log k$$

なる式を導いた。此の式に依ればセンチストークスで示した粘度の値の對數の對數と絶対温度の對數とは直線的關係にあると云ふのである。此の式は Walther も指摘せる如く (27) 式よりも精度は良好で、殊に粘度の大なる油に關しては比較的實測値と計算値との偏差が小であるが、粘度の低い油では實測値と計算値との間に規則正しい偏差が認められる。依つて同氏は粘度の補正項を挿入し

$$(\nu_{cs} + a)^{Tm} = k' \dots\dots\dots (29)$$

$$\text{或は} \quad \log \log (\nu_{cs} + a) = -m \log T + \log \log k'$$

59) Koll.-Ztschr. 1928, 45, 166 u. 266.

60) Ann. de Phys., 1925, (10) 3, 5.

61) Erdöl u. Teer, 1928, 4, 510.

62) Erdöl u. Teer, 1928, 4, 619; ibd., 1929, 5.

とした。此の補正項 a は鑛油にあつては 0.70 (パラフィン系油に對して) と 0.95 (アスファルト系油に對して) の間に在る値を探るが、各系の油に共通な最も良く實測値と計算値とが一致する値として 0.8 を採用し、

$$(\nu_{cs} + 0.8)^{Tm} = k''$$

$$\text{或は} \quad \log \log(\nu_{csT} + 0.8) = m(\log T - \log T_1) + \log \log(\nu_{csT_1} + 0.8) \quad \dots (30)$$

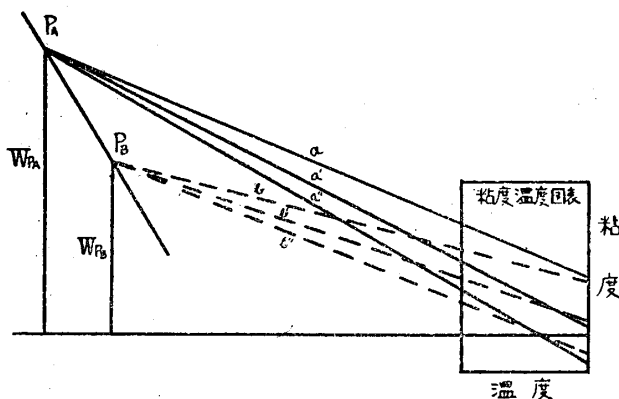
$$\text{或は} \quad W_T = m(\log T - \log T_1) + W_{T_1}$$

とした。此の式は理論的に導かれた (18) 式の特殊な場合である。式中 ν_{csT} , ν_{csT_1} は夫々温度 T , T_1 に於ける粘度, $W = \log \log(\nu_{cs} + 0.8)$ である。A. S. T. M. では先に述べた Eckart の式を基礎として潤滑油の粘度温度関係を直線で示し得る線圖表作製の爲種々研究した結果、(30) 式と同様の結果を得た。A. S. T. M 標準規格 D341-39⁶⁴⁾ に依る粘度温度直線圖表及び Ubbelohde⁶⁵⁾ の粘度温度直線圖表は (30) 式を基として作製されてゐる。

此の式も結局は近似式であるが色々の點で興味ある式であるから少し詳しく述べやう。Walther に依れば (30) 式に於ける m (Richtungskonstant) の絶対値は化學形態又は根源を同一にする油では粘度の大きい油程小さく、之等同一の化學形態或は根源の油の W - $\log T$ 曲線 (直線) は何れも之を延長すると Ubbelohde に依つて粘度極 (Viskositätspol) と呼ばれた 1 點で交る。此の交點に對應する W の値 (W_p) を粘度極高 (Viskositätspolhöhe) と呼ぶ。即ち同一の化學形態の油は同一の粘度極、従つて相等しい粘度極高を持つ。而して根源或は化學形態を異にする油の粘度極は何れも

$$\log T_p = 2.410 - 0.194 W_p \quad \dots (31)$$

で示される一つの直線上に在る。此の直線を粘度極直線 (Polgerade) と稱す。但し T_p は各油の W_p に對應する温度である。第 2 圖に於て $a, a', a''; b, b', b''$ は夫々 A, B 根源に屬する油の粘度温度直線群で、之等は何れも各々其の粘度極 P_A, P_B に於て相交り、 P_A, P_B は粘度極直線 $P_A P_B$ 上に在る。 $P_A P_B$ の y 坐標 W_{PA}, W_{PB} が夫々 A, B 根源油の粘度極である。



第 2 圖 粘度極及び粘度極高

粘度極高は上述の如く化學形態を同一にする鑛油に特定な數値で、油を構成する個々の炭化水素の立體化學的な分子構造に歸因する平均性質の函数であつて、鑛油の化學形態又は根源の特徴を示す恒數である。此の意味で W_p を鑛油の特性標示恒數として使用する事が出来る⁶³⁾とされてゐる。Walther⁶³⁾, Bondi⁶³⁾, Kadmer⁶⁴⁾ 等の研究に依れば普通の鑛油系潤滑油の W_p の値は 1~6 の

63) Maschinenbau, 1931, 10, 671; Erdöl u. Teer, 1931, 7, 382; Proc. World Pet. Congr., London, 1934, Vol. II, p. 491.

間に在り、一般に固体パラフィンでは 0.6~0.7, パラフィン基油では 1.6~2, ナフテン基油では 2.2~3, アスファルト基油では 3 以上, 又産地別にみるとペンシルバニア油では 1.7~1.9, 露油では 2.6~2.9, テキサス油では 3.6~4.0, ガルフコースト油では 6 以上に及ぶものもある。著者等の研究に成る不飽和炭化水素から合成した潤滑油の W_p の値は, 航空機用潤滑油として使用し得る高粘度油から精密潤滑油の如き低粘度油に亘つて (何れも粘度指数 100 以上), 1.5~1.8 である。かくの如く潤滑油の W_p の値から其の油の化学形態を知る事が出来, 従つて其の油の性状もわかり, 一般に此の値が小さい油程其の粘度温度特性が良好であると云ふ事も云へる。Molin⁶⁵⁾ に依れば粘度指数と粘度極高との間には簡単な数式的関係はないが粘度指数が大きな油にあつては 210°F の粘度 60SUS 以上, 小さな油にあつては 80SUS 以上で大體兩者の間に平行的関係が成立し, 粘度極高の小なる油程粘度指数が大きい。然し粘度の低い範囲では上述の如き関係が存在せず, 殊に 210°F で 45SUS 以下の油では逆の関係すら生ずる。

此の式は潤滑油に就いて色々の方面から検討され, また精度の點は兎に角として潤滑油の粘度温度関係を直線で示す事が出来, 従つて 2 個の任意の温度に於ける粘度の實測値から他の温度に於ける粘度を知る事が出来るので近來最も多く用ひられてゐる。Walther に依れば此の式は粘度温度変化の小さな油例へばパラフィン系の油にはよく成立するが, 粘度温度変化の大きな油では偏差が稍大となる。同氏が Frank u. Sellberg⁶⁹⁾ の實測値に就いて其の精度を調べた所, 實測値と計算値とは略 1% 以下の偏差で一致した。Erk u. Eck⁴⁷⁾ に依れば廣い粘度範囲に亘り 20~80°C で計算値と實測値との偏差は $\pm 2\%$ である。Walther は上述の如く各油に共通な補正項として $a=0.8$ としたが, (30) 式の精度は a の値に依り左右され, 各油に就いて決定した a の値を用ひると後に示す如き $a=0.8$ とした場合より精度が良くなる (之に關しては後報する)。依つて此の補正項は油の種類を問はず同一の値を採り得るものではないのである。 a の値は油の種類に依り異なる事は既に述べたが, Erk u. Eck⁴⁴⁾ は或る種の油では $a=0.5795$ とせねばならぬ事を認め, Alberheim 及び其の共同研究者も (30) 式が低温に於ても成立する爲には共通補正值として 1.12 を採用すべきであるとなし, Simons は軽い溜分に對しては 0.89 を與へた。

Walther の式は油の粘度温度特性評價に便利であるが, 粘度の單位として特にセンチストークスを採用せねばならない。即ち他の單位で示された粘度の對數と絶對温度の對數との間には直線的関係が存在しなくなる。何故に Walther の式で粘度の單位に特にセンチスト

64) A.S.T.M. Standards on Pet. Prod. & Lub., D-2 Committee on Pet. Prod. & Lub., 1939, p.268. 此の圖表は 1932年から 1938 年迄同假規定 D341-39T として採用され, 1939年に標準規格となつた,

65) Zur Viskometrie, Ubbelohde, Leipzig, 1936, p.17.

66) Bondi, Pet. Ztschr., 1983, 34, Nr.6, 1.

67) Oel u. Kohle, 1983, 14, 1.

68) Jostes, Oel u. Kohle, 1938, 14, 557.

69) Erdöl u. Teer, 1928, 4, 215.

70) Alberheim, Konheim & Larson, Nat. Pet. News, 26, 1928, No.13, 28.

クスを用ひねばならぬかは物理的に明かでないが、粘度温度關係式に於ては粘度の單位の選擇が重要な因子となつて來る。由來センチストークスなる單位は1個の便宜的な實用單位に過ぎない。従つて各油に對しては、Walther の式が規定する直線關係を成立せしめ得る様な運動粘度の特殊な單位があるに相違ない。かかる理由から Gellért⁷¹⁾ は此の新しい運動粘度の單位として温度が無限に高くなつた時到達する油の粘度の極限值 ($\nu_{cs\infty}$) を選んで次の如くした。

$$1 \text{ センチストーク} = T \nu_{cs}$$

$$\text{即ち} \quad \nu_{cs} \text{ センチストーク} = q \nu_{cs\infty} \nu_{cs}$$

従つて $q \nu_{cs}$ は新單位で表はされた運動粘度の數値である。かくて Gellért は (28) 式に於て ν_{cs} の代りに $q \nu_{cs}$ を用ひ

$$\log \log(q \nu_{cs}) = c + n \log T \dots\dots\dots (32)$$

として、温度 40~205°C に亘り比較的粘度の高い油數種に就き測定した粘度の實測値と此の式に依る計算値とを比較した所極めて両者がよく一致し、且つ (28) 式よりも精度が良好であるとした、かくの如く粘度の新單位を用ふれば Walther の式では使用出來ない靜粘度をも用ふる事が出來、即ち

$$\log \log(q' \eta_{cp}) = c' + n' \log T \dots\dots\dots (32')$$

の場合の計算値も實測値とよく一致すると云はれてゐる。

(32), (32') の兩式に於ける $q(q')$ は他の恒數 $c(c')$, $n(n')$ と共に $T_2/T_1 = T_3/T_2$ なる關係を滿足する様に選んだ之等温度に於ける粘度の値 $\nu_{cs T_1}$, $\nu_{cs T_2}$, $\nu_{cs T_3}$ (或は $\eta_{cp T_1}$, $\eta_{cp T_2}$, $\eta_{cp T_3}$) 3 個を以つて決定する事が出來る。

Gellért のかかる考方は何も同氏に初つたものではなく、Andrade, Schwedhelm, Vogel の式にも結果に於て此の考が織込まれてゐるので、其の精度も後に示す如く、Walther の (30) 式より悪く、而も恒數決定は (30) 式に比し煩雜で何等優れた點を有する式ではない。

既に述べた如く、從來提稱された粘度温度式は殆んど總て有限函數である。然るに最近 Lederer⁷²⁾ は粘度の温度に關する第2次微分商 (即ち粘度温度曲線の傾斜の温度に依る變化、之を Steilheitsgefälle と稱す) と絶對温度との間には

$$\ln \left(\frac{d^2 \eta}{dT^2} \right) = \frac{a}{T} - b \dots\dots\dots (33)$$

なる關係が存在する事を認めた。式中 a, b は恒數にして夫々エネルギー及びエントロピーの元を有す。此の (33) 式は有限の形に積分する事が出來ないのである。依つて (33) 式の示

71) Pet. Ztschr., 1937, 33, Nr. 44, 24.

72) Compt rend. Congr. Mondial du Pétrole, Paris, 1937, R. 164, 2; Pet. Ztschr., 1937, 33, Nr. 36, 2.

す所に従へば潤滑油に限らず總ての液體の粘度の温度函数は有限の形を採り得ない事になる。また佐藤⁷³⁾氏が分子理論に基いて導いた理論式も温度の無限函数である。但し茲に注意すべきは(33)式は未だ充分なる検討を経て居らず、且つ Lederer の結果を検討してみるに a, b は近似的に温度に無關係に一定であるに過ぎず、此の原因が(33)式其物に在るか、或は a, b を求める際に同氏が採用した理論式((18)式の系統に屬す)にあるかは遽かに斷定する事が出来ず、亦佐藤氏の式に依る計算値と實測値とがベンゾール、アルコール等の如き純粹化合物に就いても $\pm 1\%$ 以上の偏差を示し、此の原因として氏は其の式に於ける温度に無關係な諸恒數決定に採用した、試料の諸物理化學的恒數のデータの不正確を擧げてゐるが、同氏の理論式誘導過程に於ける諸假定に就いては更に検討を要すると考へられる點もあり、此の偏差の原因が同氏の説く所のみに存するや否やは尙検討を要する事に屬す。依つて Lederer 及び佐藤氏の結果から正常なる液體の粘度温度式が本質的に有限函数であり得ないものとの速斷は許されないにしても、Lederer の(33)式の示す關係は、之と後に述べる Lewis & Squires 兩氏の粘度の機構に關する分子理論的解析の結果到達した正常なる液體の粘度温度變化關係に關する結論を考へ合す時、極めて興味あり、且つ將來液體の粘度温度關係究明に多大の示唆を與へるものであると考へられる。之等⁷⁴⁾に關しては後報に述べる。

尙以上掲げた粘度温度式の外に Jäger⁷⁴⁾ Onnes⁷⁵⁾ Madge 其他の理論式がある。

以上述べた如く多數の粘度温度式が液體に就いて提出されてゐるが、之等の式は潤滑油に對しては近似的に其の粘度温度關係を示すに過ぎず、其の使用に當つては或る偏差を許容しなければならない。而して其の精度は油に依り、亦同一の油でも粘度の範圍に依り之を異にする。之等の式中潤滑油に就き一般に精度良好にして比較的使用に便なる Gragoe(22'), Vogel(23), Schwedhelm(25), Walther(30) Gellért(32) の式及び精度の不良な式の1例として Sloane & Winning の式(24)を選び、之等に就いて實測値と計算値との偏差を第2~6表に、以上の諸式の各恒數の値を第7表に掲げる。

試料油中本邦産モビール油は秋田産原油より製造せる油である。合成油 I 及び II は著者等が撫順産頁岩油より得たる不飽和炭化水素から合成せる航空機用潤滑油である。

第2表 米國製市販潤滑油

温度 C°	密度 (ρ)	粘 度 (實測値)		$\Delta \%$					
		η_{sp}	ν_{cs}	Gragoe (22')	Vogel (23)	Schwede- helm (25)	Walther (30)	Gellért (32)	Sloane Winning (24)
20.00	0.9092	246.3	270.9	—	—	—	—	—	—
30.00	0.9029	121.9	135.0	- 0.9	+ 0.4	+ 1.9	- 0.2	+ 0.5	+ 3.5
40.02	0.8965	67.58	75.38	+ 0.6	- 0.1	+ 1.1	- 0.3	- 0.6	+ 3.0
55.00	0.8871	32.09	36.17	+ 0.8	—	—	- 0.7	- 1.1	—
60.30	0.8837	25.27	28.59	+ 1.8	+ 1.1	+ 0.6	- 0.3	- 0.2	- 0.7
70.07	0.8776	17.29	19.70	+ 1.4	+ 0.9	+ 0.0	+ 0.5	- 0.4	- 4.6
79.80	0.8714	12.36	14.18	+ 0.9	+ 0.6	- 0.4	+ 0.1	- 0.3	- 8.9
90.00	0.8650	9.059	10.47	—	—	—	—	+ 3.15	- 14.0

73) Science Rep. Tohoku Imp. Univ., 1925, 14, 403.

74) Wien, Sitzungsber., 1893, 2A, 102, 253.

75) Arch. Néerl, 1897, 30, 134.

第3表 本邦産モビール油

温度 (°C)	密度 (ρ)	粘 度 (實測値)		$\Delta\%$					
		η_{cp}	ν_{cs}	Gragoe (22)	Vogel (23)	Schwed- helm (25)	Walther (30)	Gellért (32)	Sloane Winning (24)
20.10	0.9364	1,185	1,265	—	—	—	—	—	—
30.10	0.9302	453.4	487.4	- 0.2	- 0.3	+ 0.0	+ 1.6	+ 1.6	+ 11.4
40.12	0.9239	203.2	219.9	+ 0.3	+ 0.2	—	+ 2.2	+ 1.5	+ 16.6
50.10	0.9177	103.9	113.2	+ 0.0	—	+ 0.3	+ 1.4	—	+ 15.9
60.10	0.9115	59.04	64.77	+ 0.8	- 1.0	—	+ 0.8	- 2.1	+ 11.3
70.02	0.9052	35.41	39.12	+ 1.0	+ 0.9	+ 4.5	+ 1.2	- 1.8	+ 7.8
80.21	0.8989	22.97	25.56	—	—	+ 7.7	—	- 3.6	—
89.77	0.8929	16.02	17.94	- 0.56	- 0.4	- 12.5	- 0.5	+ 0.3	- 7.1

第4表 米國製市販モビール油

温度 (°C)	密度 (ρ)	粘 度 (實測値)		$\Delta\%$					
		η_{cp}	ν_{cs}	Gragoe (22)	Vogel (23)	Schwed- helm (25)	Walther (30)	Gellért (32)	Sloane Winning (24)
20.00	0.8824	885.3	1,003	—	—	—	—	—	—
29.95	0.8764	425.8	485.7	- 0.2	- 1.2	- 0.2	+ 0.0	- 0.5	+ 3.4
40.27	0.8701	219.1	251.8	+ 0.7	- 0.7	\pm 0.0	+ 0.7	- 0.2	+ 5.8
50.00	0.8642	126.6	146.5	+ 1.5	—	—	+ 1.2	—	+ 6.6
60.15	0.8581	76.93	89.65	+ 1.6	+ 0.5	- 0.1	+ 1.2	- 0.0	+ 5.6
70.42	0.8518	49.69	58.34	+ 0.9	+ 0.2	- 0.4	+ 0.6	- 0.6	+ 3.0
80.00	0.8459	34.53	40.82	—	—	—	—	+ 3.9	—
90.72	0.8394	23.25	27.70	+ 2.3	+ 3.0	+ 5.3	+ 2.9	+ 2.6	- 0.4

第5表 合 成 油 I

温度 (°C)	密度 (ρ)	粘 度 (實測値)		$\Delta\%$					
		η_{cp}	ν_{cs}	Gragoe (22')	Vogel (23)	Schwed- helm (25)	Walther (30)	Gellért (32)	Sloane Winning (24)
20.00	0.8700	2,438	2,795	—	—	—	—	—	—
30.00	0.8639	1,099	1,272	- 1.6	- 0.3	+ 0.6	- 0.7	+ 0.2	+ 2.2
39.97	0.8580	548.7	635.9	- 1.3	\pm 0.0	+ 0.6	- 0.9	+ 1.0	+ 4.1
50.00	0.8519	296.6	348.2	- 1.8	—	—	- 1.2	—	+ 3.5
60.00	0.8459	171.3	202.5	- 0.7	+ 0.6	+ 0.1	- 0.5	+ 0.3	+ 3.5
70.02	0.8399	105.9	125.8	- 0.3	+ 0.5	- 0.1	- 0.2	- 0.1	+ 2.1
80.01	0.8339	68.69	82.37	—	—	—	—	- 0.4	—
89.92	0.8279	46.89	56.64	- 0.0	0.8	+ 0.4	+ 0.2	- 1.0	- 2.5

第 6 表 合 成 油 II

温度 (°C)	密度 (ρ)	粘 度 (實 測 値)		$\Delta\%$				
		η_{cp}	ν_{cs}	Gragoe (22')	Vogel (23)	Schwed- helm (25)	Walther (30)	Gellért (32)
-20.0	0.8937	56,130	62,810	+ 13.5	+ 16.3	- 20.3	- 4.5	- 6.7
-10.0	0.8876	15,050	16,960	+ 5.1	+ 5.2	- 11.5	- 2.5	- 4.2
0.04	0.8814	5,004	5,677	+ 0.6	+ 1.2	- 4.7	- 1.1	- 2.6
10.00	0.8754	1,929	2,203	—	—	—	—	—
20.00	0.8693	854.0	982.4	- 0.1	- 0.4	+ 1.9	+ 0.45	+ 0.7
30.00	0.8632	423.7	490.8	- 0.3	- 0.7	+ 1.3	+ 0.1	+ 0.4
40.01	0.8570	227.6	265.6	+ 0.9	+ 0.2	+ 1.3	+ 0.6	+ 0.8
50.00	0.8510	133.4	156.8	+ 0.3	—	—	± 0.0	—
59.99	0.8449	82.68	97.79	+ 1.1	+ 0.5	- 0.4	+ 0.2	+ 0.6
80.02	0.8327	37.36	44.87	+ 0.1	- 0.2	- 1.2	- 0.5	+ 1.0
90.00	0.8266	26.52	32.08	—	—	—	—	- 0.4
99.98	0.8206	19.42	23.67	- 0.0	+ 0.3	+ 2.0	+ 0.7	+ 0.5

第 7 表 粘度温度式の諸恒数

油の種類 粘度温度式	市販機械油	本邦産モビ- ル油	米國産市販モ ビ-ル油	合 成 油 I	合 成 油 II
Gragoe (22')	$L'_{20}=348.44$ $\alpha=0.008695$	$L'_{20.1}=293.05$ $\alpha=0.011074$	$L'_{20}=302.39$ $\alpha=0.007959$	$L'_{20}=275.10$ $\alpha=0.007930$	$L'_{10}=281.23$ $\alpha=0.008179$
Vogel (23)	$\eta_{\infty}=0.04098$ $t_{\infty}=-94.42$ $t'=217.21$	$\eta_{\infty}=0.03930$ $t_{\infty}=-77.01$ $t'=232.45$	$\eta_{\infty}=0.02536$ $t_{\infty}=-106.36$ $t'=197.02$	$\eta_{\infty}=0.01993$ $t_{\infty}=-117.03$ $t'=292.82$	$\eta_{\infty}=0.03760$ $t_{\infty}=-112.39$ $t'=292.22$
Schwedhelm(25)	$G=0.011466$ $H=1.01373$	$G=0.032603$ $H=1.01793$	$G=0.025185$ $H=1.01352$	$G=0.024312$ $H=1.01218$	$G=0.022397$ $H=1.01265$
Walther (30)	$m=-3.9161$	$m=-4.1864$	$m=-3.3350$	$m=-3.1408$	$m=-3.1743$
Gellért (32)	$q=1.698$ $\nu_{\infty}=0.8516$ $n=3.65446$ $c=9.43048$	$q=1.492$ $\nu_{\infty}=0.6701$ $n=3.95830$ $c=10.28052$	$q=1.060$ $\nu=0.9437$ $n=-3.31376$ $c=8.65557$	$q=1.671$ $\nu_{\infty}=0.5986$ $n=-2.90341$ $c=7.72689$	$q=1.267$ $\nu_{\infty}=0.7895$ $n=-3.06408$ $c=8.04973$

以上の表を通覧する事に依つてもわかる通り、粘度温度式は一般に油の種類及び油の粘度の大きい範囲に依り其の精度を異にする。例へば Schwedhelm の式では内挿の場合、本邦産モビ-ル油、米國製市販モビ-ル油及び合成油に就いては實測値と計算値とが大體に於て測定の誤差範囲内で一致するが其他の油では其の偏差が 2 % にも及ぶ。かかる現象は油の粘度温度変化の真相究明に多大の示唆を與へるものである。かくの如く各式各々油に依り其の精度を異にするが、一般に Vogel 及び Walther の式が精度最も高く、殊に例外はあるが、Vogel の式の方が Walther の式より精度良好で、内挿の場合大體 $\pm 1\%$ 以下の偏差で實測

値と計算値とが一致する。Vogel の式が Walther の式より精度良好な事は Erk u. Eck⁴⁷⁾ も認めてゐる。Walther の式は粘度温度變化の極めて大きな本邦産モビール油を除いて大體 $\pm 1\%$ の偏差を示す。一般に此の式は粘度指數の低い油に對しては精度不良で、Walther 自身其他に依り認められた所と一致する。Schwedhelm, Gellert, Gragoe の式の精度は上記 2 式に劣るが、何れも最大偏差 $\pm 2\%$ 以下で實測値と計算値とが一致し、之等の式中では Schwedhelm の式の精度が最良で Gellert, Gragoe の式の順に精度が落ちる。

從來 Schwedhelm の式の精度は良好でないとされて來てゐるが、之は精度の低い實測値を以ての検討の結果の結論であつて、本研究の結果に依れば比較的狭い温度範圍ではあるが内挿の場合實用には相當の精度を望む事が出来る。然し温度範圍が廣くなると精度が落ち、外挿の場合には偏差が極めて大、且つ油に依り精度の不齋度合が著しい缺點がある。Sloane & Winning の式は内挿の場合にも精度不良で、實際の使用に堪へない。以上の諸式のみならず其他の式は何れも外挿の場合偏差が極めて大である。要之、多數の粘度温度式があるが、潤滑油に就き廣い温度範圍に亘り内外挿共に精度の良好な粘度温度式は未だ發見されてゐない。従つて普通の温度で測定された粘度の値から、例へば航空發動機の氣筒潤滑温度 (250°C 乃至 300°C にも達す) に於て油の示す粘度、或は低温起動に重要な役割を演ずる、低温に於ける油の粘度を、從來の粘度温度式を用ひ計算に依り正確に知る事は不可能である。

本研究の結果からもわかる通り、從來提出された粘度温度式は、少くとも潤滑油に對しては、近似的に其の粘度温度關係を示すに過ぎず、且つ之等粘度温度式の精度は油の種類、粘度の大いさに依り異なる。之は何に歸因するか、其の原因として種々なる事項が考へられるが、其の中で最も重要な原因は分子の構造（茲に云ふ分子とは物理現象單位としての粒子を意味するものではなく、所謂化學的結合に依り互に緊密に結合した幾個かの原子が形成する。安定且つ全體として電氣的に中性な、1 個の化學的獨立單位としての分子の謂である）、並びにかかると分子が副原子價力に依る結合即ち所謂會合、或は Van der Waal の力に依る結合等に由來する粘度現象單位的粒子の生成及びかかる粒子が粘度温度變化に及ぼす影響を從來の粘度温度式が普遍的合理性を以つて包含してゐない事にあると考へられる。

化學現象單位としての分子の構造が液體の粘度温度關係に於て支配的役割を演じ、且つ根本的因子を爲すものである事は、之に關する從來の多數の研究に徴しても明かである。然し茲に注意すべきは液體の粘度に於て問題となるのは化學現象的單位としての粒子でなく、物理現象單位としての粒子である。液體を構成する分子は其の構造並びに存在條件に従つて會合其他の型式に依り結合して、化學現象單位的分子として存在する時に示すだらう行爲と異つた物理的行爲を爲す物理現象單位としての大なる粒子を形成するもので、かくの如き粒子の生成並びに其の行爲は液體の粘度温度特性に重大なる影響を及ぼすものである。依つて、勿論液體の粘度現象に於ては化學的現象單位としての分子も物理現象單位としての粒子の役割を演じ、亦會合其他に依る新たなる、物理現象單位としての分子結合粒子の生成を左右する根本的因子は化學的分子構造であるから、之と粘度温度特性との關係を究明する事は極めて重要な事であるが、之に關連して物理現象單位としての分子結合粒子の生成、其の状態及びかかる粒子の粘度的行爲に關して、液體の粘度温度關係を追究するに非れば、其の真相を明

かにする事は不可能である。液體の粘度温度特性と分子構造との直接關係に就いては、定量的に究明されてゐないが、Weggins,⁷⁶⁾ Mikeska⁷⁷⁾ 其他に依り可成明かにされてゐる。分子構造と液體の粘度温度特性との綜合的關係の追究は暫く措いて本報に於ては會合其他に依る結合の結果生じた分子集合粒子の粘度現象に於ける行為に就いて述べ、液體の粘度温度關係の様相が實に多種多様にして、從來提稱せられた粘度温度式が潤滑油の粘度温度關係の眞相を傳へ得ない最も重要な理由を明かにするに止める。

分子理論的解析に依れば液體の粘度は液體を流動せしめる爲に液體に與へられた流動の方向のエネルギーの一部が分子の熱運動及び分子間の相互引力の爲に次に述べる如く、不定方向のエネルギーとして消耗される即ち仕事が熱に變換される事に由來するのである。

先づ純粹且つ成分單一な液體に就いて考へる。液體の分子は2組の力の作用をうけてゐる。即ち其の1は分子を互に引離し、液體を擴散せんとする力であり、他の1組は分子を集合し液體を壓縮せんとする力である。液體の實際の狀態は之等擴散及び集合の2力の均合に依つて決定される。擴散力の主體は分子の熱運動に依り分子相互の衝突の結果生ずる反撥効果であり、集合力は分子間の相互引力に由來する内部壓と外部から液體に加へられた壓から成ると考へられる。擴散力の主體たる、分子相互の衝突に由來する擴散効果は、分子運動理論に従へば分子の有する平均の運動エネルギーに依つて決定され、少くとも近似的には分子量、分子構造、分子の近接の度合に無關係にして絶対温度に比例する。従つて擴散效果に關する限り、總ての温度に於て一定の温度増加に對する擴散效果の増加は總ゆる液體に就いて相等しい。分子間の引力は極て大きい、其の作用範圍は極く小さく、分子の表面或は極めて之に近接した所に於てのみ作用し、此の意味に於て他の條件が等しい場合には分子の表面に比例すべきであり、従つて一般に分子量の増加と共に増加し、分子間の距離が小となる程大となる。また此の力の強さは分子中の元素の性状並びに元素の分子中に於ける配列に關する構造に従つて廣く變化すると考へられる。

偕て今層流を爲す液體を考へてみるに、各流線内の分子は熱運動の爲に不定方向の運動をしてゐるが、流れの方向の運動が此の不定方向の運動に打勝つて、全體としては各流線は隣の之と平行な速度の小なる流線を滑つて流れの方向に滑かな運動をしてゐる。所が流線中の分子は熱運動の爲に連續的に一つの流線から他の流線に飛び込み、速度の高い方の流線から低速度の流線に飛込んだ分子は低速度流線中の分子と衝突して、流線方向の速度を小にされる。此の際高速度(流線方向の)分子の持つてゐた流れの方向のエネルギーの一部は低速度分子の流れの方向のエネルギーを増し、低速度分子の流れの方向の速度を大にする事に依り回收されるが他の1部は分子の熱運動、分子振動等の不定方向のエネルギーとして消費される。低速流線中の分子が高速流線中に飛び込み、此の中の高速分子と衝突した場合には低速分子が流れの方向に加速され、同様に流れの方向のエネルギーは1部回收されるが、他の1部は不定方向のエネルギーとして消費される。かくて液體を流動せしめる爲に之に與へられた流れの方向の仕事の1部は熱に変化する。此のエネルギーの損失が粘性流體の低抗の1部をなすので

76) J.I.P.T., 1936, 22, 305; Science of Petroleum, Vol. II, Oxford Univ. Press, 1938, p.1083.

77) Ind. Eng. Chem., 1936, 28, 970.

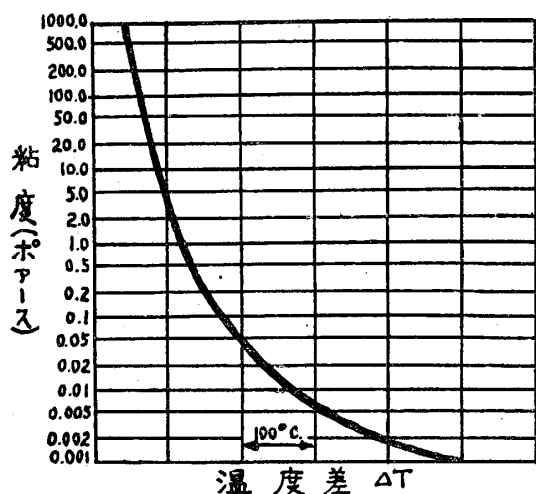
ある。

更にもう一つの、流動方向のエネルギーの消耗は次の如く起る。第3圖に於て AB , CD を流體中の相隣る2本の流線(矢の長さを以つて流線の關係速度を示す)とし、 E を流線 AB 中の分子、 F, G は流線 CD 中の相隣る2個の分子とする。今 E が F と G に對して E' の位置迄動くとする。液體中に於ては相隣る分子は極めて近隣してゐる故 E と F との間には分子引力が作用し、從つて E が E' 迄動く爲には此の引力に抗して之等の分子を引離す爲に流動方向のエネルギーが必要である。所が分子 E が位置 E' を通過し分子 G の力場に入ると E の引力は F よりも寧ろ G に向けられ、爲に E が E' から更に AB の方向に運動すると、 E と F とを AB の方向に引離す爲に先に消費されたと等量のエネルギーが回収される。然しながら此の場合分子 E は AB の方向に運動を續行せず G に向つて大きな而も距離が近くなる程増大する力で引寄せられ遂に E は G と衝突し、撥ね返される。此の撥ね返りが或る程度不定方向である爲に、之に對應する、 E が G に依つて AB 方向に引寄せられた爲に回収された流動方向のエネルギーの1部が不定方向のエネルギー即ち熱となる。換言すれば流動に基因する E と F との分離の仕事の1部は熱に變換され、此の仕事の損失も粘性抵抗となる。要するに以上述べた如く液體の粘度は流體を流動せしめる爲に外から之に與へた流動方向のエネルギーの熱への變換から成る。而して此の損失が大きい程粘度は大である。

液體の粘度が温度の上昇と共に減少するのは膨脹の爲に分子間の引力が小となり、從つて分子引力が誘起する方向エネルギーの損失が小となるからであり、分子量の大きいもの程粘度が大きいのは分子間の引力が大きい爲である。また此の解析結果から次の結論が得られる。前述の如く分子の熱運動の有効エネルギーは絶対温度に比例し、此の比例恒数は分子の大きさ及び構造に無關係である。依つて一定量の温度増加に對し、擴散効果を與へる分子熱運動のエネルギーの増加は温度の高さに無關係に總ての液體に就いて一定である。故に液體の粘度は正味の有效分子間引力の尺度であり、從つて此の引力が等しい液體即ち液體の粘度が等しい場合には、總ての液體を通じ、一定の温度増加に對する粘度の減少量は、温度の高さに拘らず、少くとも近似的に相等しい。即ち $\mu - \frac{d\mu}{dt}$ 曲線は總ゆる液體に對して共通に1個であり、總ての液體の粘度温度曲線は同形であると云ふ事になる。

⁷⁸⁾ Lewis & Squires は純粹な多數の有機液體に就いて、此の關係から20%も偏差する場合もあるが之を例外として、之より遙かに低い偏差で此の關係が成立する事を認め、之等液體の $\eta - \frac{d\eta}{dt}$ 曲線の平均曲線を圖で積分して第4圖を得た。第4圖の曲線は粘度指數が大略0の液體に對應するもので、從つて純粹な有機液體の粘度温度特性は本質的には極めて悪く、粘度温度特性の良好な炭化水素は存在しない事になる。然るに實際には第4圖に對應するよりも

78) Proc. Am. Pet. Inst., 1934 15, 69.



第4図 液体の理論的粘度温度関係

粘度の温度係数が小さいものも大きいものも存在し、潤滑油では粘度指数が100以上のものから0以下のものに至る迄極めて廣汎に亘つてゐる。かくの如く液体の粘度温度特性が各液体毎に特異である原因の大部分は之を分子の會合其他に依り粘度現象單位としての大なる粒子が生成し、またかくて生じた粒子が破壊して小なる粒子となり、斯くの如き粒子の構成及び破壊が温度及び液体を構成する分子の構造其他の函数であり、爲に液体を構成する粘度現象單位としての粒子に關する液相の構成様相が温度に依り變化し、而も液体を構成する分子の性状に依り液体毎に特異である事、及び潤滑油の如き液体

は分子の大きいさの異なる多數の炭化水素の混合物である事に求められる。

例へば會合或は Van der Waal の力に依つて分子が(或は結合の結果生じた粒子も更に)結合して粘度現象單位としての大なる粒子が生成すると其の液体の粘度が大になる事は前述に依り明かである。かくの如く大なる粒子の生成に依る粘度増大の結果は、以下述べる如く液体の粘度温度特性を良くする効果と悪くする効果と並びに異常粘度現象を呈せしめる効果を招來する。

液相を構成する分子或は之が結合した粒子が温度の變化に依り結合して粘度現象單位としての大なる粒子が生成すると、新しい液相に關しての液体の粘度は之が生成しない場合に液相の粒子的構成條件以外の同一條件に於て此の液体が示すであらう粘度よりも大きいと云ふ事は上に述べた解析に依るも明かであるが、Einstein に依つて之を定量的にみると、大きい均一な球形剛體粒子を懸垂する稀薄な懸濁質の粘度 μ は

$$\mu = \mu_0 \frac{1 + 0.5v}{(1 - v)^2} \dots \dots \dots (34)$$

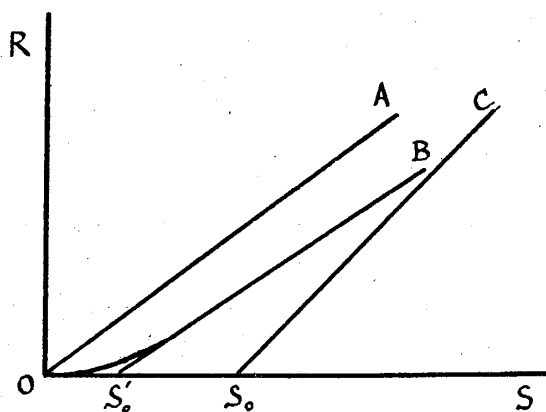
で與へられる。式中 μ_0 は分散媒の粘度、 v は懸垂粒子の容積混合比である。此の式の示す所に依れば懸濁質の粘度は粒子の大きいさ及び剪斷の割合に無關係で、かかる液体の流動に對する懸垂粒子の容積的干涉効果(アインシュタイン効果)にのみ左右される。此の關係は懸垂粒子の濃度 v が大になり或は粒子の大きいさが不齋の場合には成立しなくなるが、而も懸濁液の粘度は懸垂粒子の容積混合比の單一函数である事に變りはないとされてゐる。亦此の關係は懸垂粒子が必ずしも剛體である必要がなく、浮濁質の場合にも成立する。今(34)式を温度に就いて微分し、其の結果を原式で割ると

$$\frac{d\mu}{\mu dt} = \frac{d\mu_0}{\mu_0 dt} \dots \dots \dots (35)$$

が得られる。茲で $\mu > \mu_0$ であるから、かくの如き懸濁質の粘度温度係数は其の粘度に對應するよりも遙かに小さいのである。換言すればかくの如き液体の粘度温度關係は第4圖の關係から偏差し、粘度指数が大となる。Staudinger は長形の大粒子の粘度高揚効果は Einstein の式

の示す粒子自體の容積の効果ではなく、長形粒子が、其の中心を通り、其の長さに垂直な軸を中心にして回轉する事に依り生ずる圓筒の體積に比例するとし、またかかる液體の粘度はソルベーション、粒子の變形等各種の因子に依り影響を受け、(34)式の如き簡単な關係は成立しないが、とにかく液體に物理現象單位としての大なる粒子を混合すれば其の混合物の粘度は元の液體に比して大となり、粘度溫度係數は其の粘度に對應するよりも小となる。潤滑油に粘度指數向上劑として長形の高分子量炭化水素油を混合するものも此の理に依る。潤滑油に於ては其の成分たる炭化水素中には元々他の一般成分炭化水素に比較して長大な分子が存在し、亦構成分子が結合して粘度現象單位となり得る大きな粒子が二次的に生成し、之等が上に述べた所に依り明かな如く粘度高揚效果並びに粘度溫度特性良化効果を發揮するのである。

偕て二次的に生成したかかる分子集合粒子はそれが破壊されない間は粘度高揚及び粘度溫度特性良化の兩効果を發揮するが、會合其他に依る分子の結合及びかくて出來た粒子の破壊は溫度の函數にして、溫度が上昇するにつれて分子の運動のエネルギーが増加する爲に、之等の結合が解け小さな粒子となる。すると之等粒子が破壊前に有した粘度高揚效果が消失し、液體の粘度は粒子が破壊しない場合に示す粘度より小となる。即ち一定の溫度増加に對する粘度の變化度合が大となる。會合傾向の大きいもの程一般に其の粘度溫度特性が不良である事はよく知られてゐる。例へばベンゼンとトルエンを比較してみるにベンゼンの會合因數は測定者に依り異なるが⁷⁹⁾1.37 或は⁸⁰⁾1.14、トルエンのそれは⁷⁹⁾1.08 或は⁸⁰⁾1.06で粘度溫度曲線の傾斜はベンゼンの方がトルエンに比して大きく、低い溫度ではベンゼンは分子量の大きなトルエンより却つて高い粘度を示す。潤滑油に就いても會合度合の大きな油程一般に其の粘度溫度特性が悪い事が山口文之助氏の研究等に依り明かにされてゐる。之等の理由の1部は少くとも會合の結果生成した分子集合粒子の小粒子への解離に依る粘度高揚效果の喪失に在ると推定される。



第5圖 S-R 曲線

分子が會合或は其他に依り極めて大きな粒子を形成し、且つ其の濃度が大になると、液相中に之等が或る種の構造を展開する。液體中にかかる構造が構成されると其の液體は可塑性物質類似の性状を示し、Newtonの法則に於ける μ が恒數でなく、剪斷の割合に依つて變化する。物質に就いて $S-R$ 曲線を描くと、液體の $S-R$ 曲線は坐標の原點を通る(第5圖A,B)が、可塑性物質ではC曲線の如く原點以外の點で S -軸を切る。可塑性物質で $S-R$ 曲線が近似的に

直線となる時は其の物質をビンガム型の固體と呼ぶ。液體には上圖Aの如く S と R との間に直線的關係を示す。即ち Newton の法則に従ふ液體とBの如く之に従はない液體の2種があり、前者は正常な液體で、後者は異常粘度を呈する液體である。前述の如く液相に或る種の構造が形成されると其の粘性抵抗と剪斷の割合との關係は曲線Bの如くなる。分子

の會合傾向は分子量が大きくなる程増大する。⁸²⁾ 潤滑油の如き高分子量炭化素水から成る液體では常溫でも會合或は其他に依る分子結合の結果コロイド元の粒子の生成の可能が考へられ、從つてかくの如き異常粘度の存在は當然期待出来るが、實驗的にも確められてゐる。即ち潤滑油に就き、低溫の高粘度範圍に於ては通常の粘度測定に使用する剪斷の割合範圍で明かに此の現象が認められ、⁸³⁾ Ostwald u. Thöre⁸⁴⁾ は 25°C に於て Voltol 油が Ostwald の所謂構造粘度 (Strukturviskosität) を示す事を明かにし、其他の油でも極めて高粘度油は普通の溫度でかかる異常粘度現象を呈する事が認められてゐる。

由來かかる構造の生成は溫度、油の熱的經歷其他の條件の函數で、例へば曲線 *B* の漸近線と軸との交點 *S'* に依つて與へられる剪斷應力 (純正な可塑性物質の降伏壓に相當する) は溫度の上昇と共に小となり遂に消失する。普通の潤滑油は常溫以上では通常正常な液體と見做されてゐる。然しながら *S'* が極めて小さく、普通の粘度測定條件にみる如き剪斷割合では *S* と *R* とが直線的關係に在る場合も考へられる。潤滑油は低粘度範圍に於ては本質的に正常なる液體であるとしても、高粘度範圍に於ては第 5 圖 *B* に示す如き粘度特性を示すから、直接或は間接に總て Newton の法則が液體に成立するものとの假定の下に導かれた從來の粘度溫度式が潤滑油に當てられないのは當然である。

要之分子理論的解析の示す所に據れば成分單一且つ純粹な液體の $\mu - \frac{d\mu}{dt}$ 曲線は總ゆる液體を通じて共通に 1 個である。從つて總ての液體の粘度溫度曲線は同形にして、任意の一溫度に於ける液體の粘度の値を知れば其の液體の粘度溫度關係の全貌を一義的に知る事が出来るのである。然るに實際は斯くの如く簡單ではない。純粹の成分單一な液體でも其の粘度溫度變化の實相は多種多様である。之は主として液體の成分分子が會合其他に依り結合し、其の結果一つの液體に於ても粘度現象單位としての粒子的な液相の構成狀態が溫度に依り變化し、且つ此の構成狀態及び其の變化様相が分子構造に從つて液體毎に特異なる事に基因する。即ちかかる液相の構成狀態の變化誘發の原因たる、分子の結合に依る粘度現象單位としての分子集合粒子の生成は液體の粘度を高揚し、其の結果は液體の粘度溫度特性の良化及び惡化の相反する効果を發揮し、且亦粒子が極めて長大にして其の濃度が大となると異常粘度現象を呈する因を爲す。分子集合粒子の生成は分子構造並びに溫度其他に左右され、而も上記效果の各々の大いさは本質的に分子構造の函數である故、之等效果の綜合的な現れに依つて特徴付けられるものである液體の粘度溫度特性は液體毎に特異でなければならない。分子の結合が液體の粘度溫度特性に及ぼす影響は殊に潤滑油の如き構造複雑な多數の炭化水素の混合物にあつては成分單一な液體よりも更に複雑多岐にして、此の溫度函數は各液體に共通にして有限且つ一定の形ではあり得ないであらう。然るに從來の粘度溫度式は結果に於て此の影響を總ての液體に共通な形の溫度函數として包含してゐる (少數の理論式は全然此の影

79) McLeod, Trans. Farad. Soc., 1925, 21, 151.

80) Bingham, Ztschr. phys. Chem., 1900, 66, 1; Am. Chem. J. 1910, 43, 302.

81) Report of the Aeronautical Research, Inst., Tokyo Imp. Univ., 1934, No. 102.

82) Standinger, Trans. Farad. Soc., 1933, 29, 18.

83) Weiss, Pet. Ztschr., 1935, 31, Nr 49, 1.

84) Koll.-Ztschr., 1928, 45, 166 u. 266.

響を考慮に入れてゐない). 從來の粘度溫度式が潤滑油に就いて其の粘度溫度關係を近似的に示すに過ぎず, 且つ油の種類及び粘度の大いさの範圍に依り其の精度を異にする原因の大部分は實に茲に在る. 依つて潤滑油のみならず總ての液體の粘度溫度關係の眞相究明は液體を構成する分子の構造及び此の構造に従つて各々特異である分子の結合の粘度特性に與へる影響も考慮する事に依り初めて達成せらるべきである.

4. 總 括

1. 從來液體に就いて實驗的及び理論的に導かれた多數の粘度溫度關係式を集録し, Höppler の粘度計に依る數種市販並びに著者等の合成した合成潤滑油の $20\sim 90^{\circ}\text{C}$ (合成油 II は $-20\sim +100^{\circ}\text{C}$) に亘る溫度範圍の粘度の實測値 (測定誤差 $\pm 0.1\sim \pm 0.5\%$) を以つて, 之等の粘度溫度式の精度を綜合的に検討した.

2. 從來の粘度溫度式は何れも近似的に潤滑油の粘度溫度關係を示すに過ぎず, 従つて之が實用に當つては比較的狭い溫度範圍に於ても或る程度の偏差を許容せねばならず, 廣い溫度範圍の内挿及び外挿の場合には偏差が大となり, 殊に外挿の場合には實測値と計算値との偏差が10%以上にも達する. 但し茲に注意すべきは之等の式の精度は油の種類及び粘度の範圍に従つて其の精度を異にする事である.

3. 之等の粘度溫度式中潤滑油に就き一般に精度良好にして比較的使用に便なる Vogel (23), Walther (30), Schwedhelm (25), Gellért (23), Gragoe (22') の式及び精度不良な式の1例としての Sloane & Winning の式 (24) に依る計算値と實測値との偏差を示した. 之等の式中 Vogel 及び Walther の式の精度が最も高く, 兩者何れに依るも内挿の場合大體 $\pm 1\%$ 以下の偏差で計算値と實測値とが一致した. 但し例外はあるが一般に Vogel の式の方が Walther の式より精度が良好である. Schwedhelm, Gellért, Gragoe の3式の精度は上記2式に劣るが何れも内挿に於て最大偏差 $\pm 2\%$ 以内で實測値と計算値とが一致する. 之等の式中では Schwedhelm の式の精度が最良で, 其の他は上記の順に精度が落ちる. Sloane & Winning の式は精度不良にして内外挿共實用に堪へない.

4. 從來の粘度溫度式が潤滑油の粘度溫度關係を近似的に示すに過ぎず, 且つ其の精度を油の種類及び粘度の範圍に依つて異にする原因を分子の會合其他の結合に由來する粘度現象單位としての分子集合粒子の生成, 破壊が液體の粘度溫度變化に及ぼす影響の立場から考察し, 液體の粘度溫度關係の眞相究明には液體を構成する分子の構造及び此の構造に従つて略々特異である分子の結合の粘度溫度特性に與へる影響を考慮する事の必要な所以を明かにした.