

油圧作動油のトライボロジー特性に関する新規添加剤技術

New additive technology related to the tribological properties of hydraulic oil

ENEOS 株式会社 (非) *野中 晓 (正) 置塩 直史 (正) 八木下 和宏

Satoru Nonaka, Tadashi Oshio, Kazuhiro Yagishita

ENEOS Corporation

1. はじめに

油圧作動油は、建設機械などの油圧システムに使われる潤滑油であり、油圧機器の潤滑に加えてエネルギー伝達媒体として働く流体である。近年の建設機械では、油圧ポンプの定格圧力やエンジン馬力の増大¹⁾、オイルタンクスペースの削減などにより、潤滑油の熱負荷が増加しており油圧作動油のさらなる酸化安定性の向上が重要となっている。また、SDGs やカーボンニュートラルといった環境配慮の意識が高まりを見せており、油圧作動油にもその対応が求められている状況にある。当社では油圧作動油に用いる添加剤技術を向上させることで低炭素社会へ貢献をすべく、各種の取り組みを実施している。

まず、油圧作動油の廃棄量削減のためには酸化安定性を向上させ長寿命化する技術が必要である。油圧作動油では、優れた酸化防止性に加えて、耐摩耗性や耐腐食性を兼ね備える Zinc dithiophosphate (ZnDTP) が多機能添加剤として広く使用されているが、ZnDTP は高温で分解しスラッジを発生するため、長寿命化には限界が有る。そこで、ZnDTP よりも酸化安定性が良いと考えられる Copper dithiophosphate (CuDTP) の潤滑油添加剤としての可能性を検討している。また、環境への漏洩対策として欧州を中心に広がりを見せる生分解性潤滑油のニーズを受け、エスチル基油に適した摩耗防止剤の検討にも取り組んでおり、新規添加剤である Dialkyl phosphonoacetic acid (DAPA) のトライボロジー特性を検討している。本報告では、これら 2 種類の添加剤技術に関する取り組みを中心に報告する。

2.1 添加剤技術 1 : Copper dithiophosphate (CuDTP)

これまでの我々の研究において、ZnDTP と Copper(II) Oleate を組み合わせることで、ZnDTP 単独の処方よりも大幅に酸化安定性が向上することを見出している²⁾。使用油分析の結果、系内での配位子交換による CuDTP の生成が確認されており、前述の効能は CuDTP に由来すると推定されたため、CuDTP の潤滑油添加剤としての可能性を検証することとした。CuDTP の合成は、D. Shopov らの報告³⁾を参考に Fig. 3 の反応スキームを用いた。目的物を ³¹P NMR で分析し、Copper(I) di-2-ethylhexyl dithiophosphate (Cu(I)DTP) および Bis (di-2-ethylhexyl dithiophosphinoyl) disulfide (DS) の混合物として CuDTP を得た。

試験油は、CuDTP と ZnDTP を P 濃度がそれぞれ 400 ppm になるよう API (American Petroleum Institute) 基油分類のグループIII (ISO VG46) 基油に添加し、その他流動点降下剤 (PPD) と金属不活性化剤 (MD) を配合している。耐摩耗性は高速四球試験 (ASTM D 4172 準拠, 392N, 25°C, 30min), 耐荷重性は FZG 歯車試験 (DIN51354, 90°C), 酸化安定性は日本建設機械化協会規格に規定されている高圧ピストンポンプ試験 (JCMAS P045, 34.3MPa, 80°C) で評価した。

Figure. 4 に高速四球試験、FZG 歯車試験の評価結果を示す。Cu-OIL(CuDTP 配合油)は、Zn-OIL(ZnDTP 配合油)対比で同等以上の性能を示すことが確認でき、

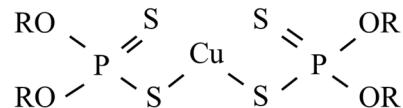


Fig. 1 Copper dithiophosphate

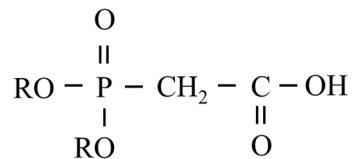


Fig. 2 Dialkyl phosphonoacetic acid

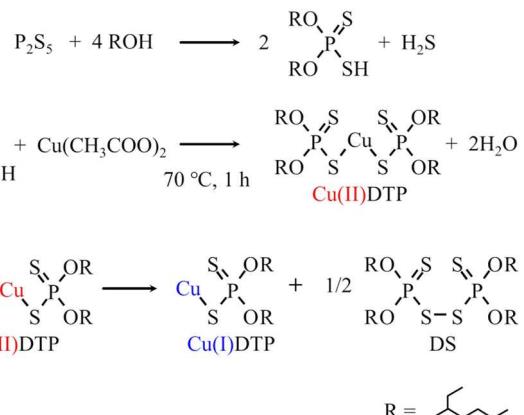


Fig. 3 Synthesis scheme of CuDTP⁴⁾

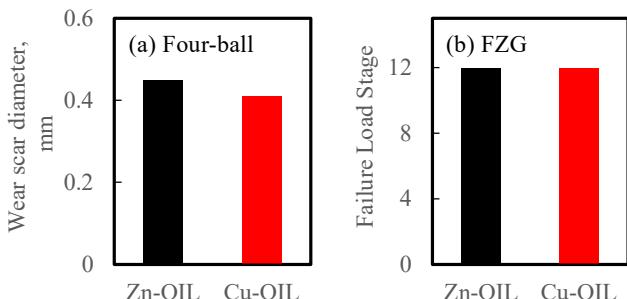


Fig. 4 Tribological properties of test oils⁴⁾

CuDTP も高い潤滑特性を有することが分かった。

Figure. 5 に高圧ピストンポンプ試験における試験油の酸価増加を示す。400 h 以降で Zn-OIL の酸価が急激に上昇するのに対し、Cu-OIL は 400 h 以降も酸価の上昇が緩やかであり、CuDTP は ZnDTP よりも酸化安定性に優れることが分かった。酸価上昇 1.0 mgKOH/g に到達する試験時間を比較すると、Zn-OIL 対比で Cu-OIL は約 2 倍以上の耐久性を示した。また、1000 h 時点で Zn-OIL のスラッジ量は 11.9 mg/100 ml まで増加していたが、Cu-OIL のスラッジ量は 1800 h 経過時点においても 1.3 mg/100 ml と少ない値を示した。以上の結果から、CuDTP は ZnDTP よりも高い酸化安定性を示し、スラッジ生成量も少ないことを確認した。

2. 2 添加剤技術 2 : Dialkyl phosphonoacetic acid (DAPA)

鉱油基油に適用される代表的な摩耗防止剤である Tricresyl phosphate (TCP) や、Trialkyl phosphate に対して、DAPA はエステル基油中で優れた摩耗防止性能を発揮することが確認されている。⁵⁾ Figure. 6 に高速四球試験を用いた評価結果を示す。試験油には、基油に VG46 相当の Poly- α -olefin (PAO)、および Trimethylpropane trioleate (TMPTO) を使用し、DAPA を P 濃度が 100 ppm になるように添加したもの用いた。PAO を使用した場合に比べて TMPTO を基油に使用した場合は、耐摩耗性が大幅に向上した。

エステル基油中の DAPA の作用機構を解明すべく、X 線光電子分光法 (XPS) による表面分析を実施した。高速四球試験後の摩耗表面の XPS 深さ方向のスペクトルを Fig. 7 に示す。PAO の結果と比べると、TMPTO を用いた場合の方が O、P の相対濃度が高く、より厚い潤滑膜が形成されていることが確認された⁶⁾。

本報では、DAPA のカルボキシル基の C を同位体ラベル化して取得した IR スペクトルなどを踏まえた添加剤の作用メカニズムについての考察を報告予定。

3. まとめ

本報では、当社の考える今後の油圧作動油に求められる添加剤技術について報告した。CuDTP は ZnDTP と同等程度の耐摩耗性を有し、高い熱・酸化安定性を有する添加剤である。また、DAPA はエステル基油中の摩耗防止剤として有望な添加剤で、その作用機構を把握すべく種々の検討を進めており、エステル基油中で高い摩耗防止性を発揮できる添加剤設計指針なども提示していくと考えている。これらの取り組みを通じて、油圧作動油の更なる発展に貢献できれば幸いである。

文献

- 1) 落合・波多野：建設機械の油圧制御機器とトライボロジー、トライボロジスト、45, 5 (2000) 286.
- 2) K.Yagishita, J.Igarashi and K. Azami., International Tribology Conference, Yokohama: 1995
- 3) D. Shopov et al. : Electron Paramagnetic Resonance Investigation of Some Copper(II) Dialkylthiophosphate Complexes, Inorg. Chem., 9, 8 (1970) 1943.
- 4) 遠藤・置塩・八木下：新規多機能添加剤 CuDTP を用いた油圧作動油の研究、トライボロジーカンファレンス（東京 2021-5）D19
- 5) 置塩・八木下・天野・若林：ジ-アルキルホスホノ酢酸のトライボロジー特性、トライボロジーカンファレンス（東京 2014-5）E3
- 6) T. Oshio, et al. : 42nd Leeds-Lyon Symposium on TRIBOLOGY, Lyon: 2019.

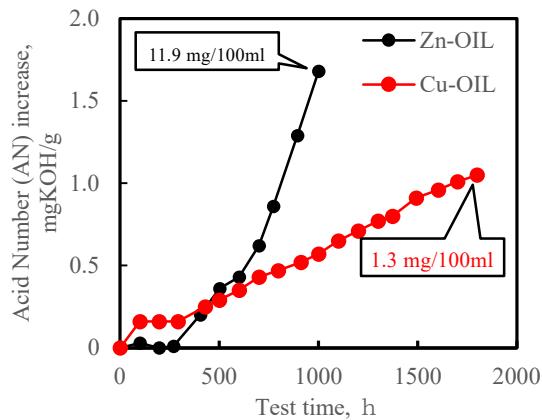


Fig. 5 Acid number increase of test oils in piston pump⁴⁾

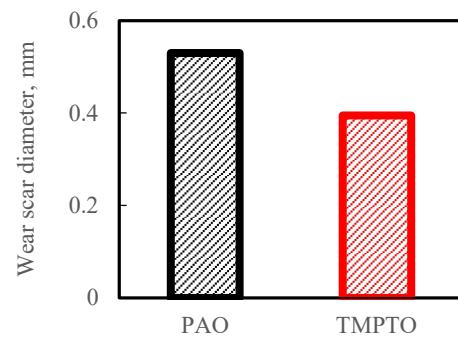


Fig. 6 Effect of DAPA in base fluids on four-ball tests
(392N, 25°C, 1h)

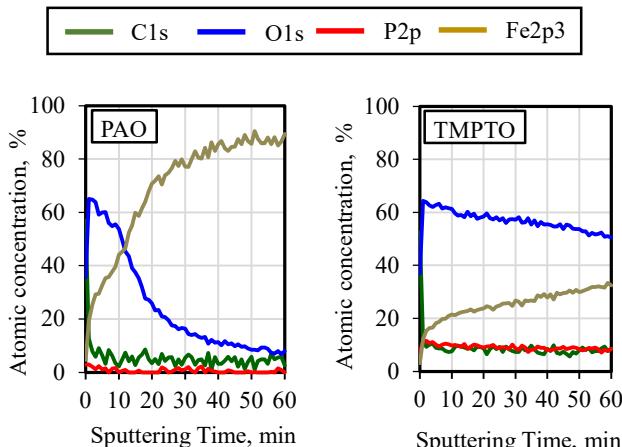


Fig. 7 XPS profiles obtained on surfaces after four-ball tests at 392N with DAPA in PAO and TMPTO⁶⁾
(Ar⁺ ion sputtering condition: 250V 2×2 mm²)