

新規多機能添加剤 CuDTP を用いた油圧作動油の研究（第2報） 高圧ポンプ試験における CuDTP の劣化機構の解明

Research of hydraulic fluid using new multi-functional additive CuDTP(Part2) Elucidation of the degradation mechanism of CuDTP in high-pressure pump tests

ENEOS（正）*八木下和宏 ENEOS（正）置塩直史 ECL（非）Fabrice Dassenoy ECL（非）Clotilde Minfray

Kazuhiro yagishita*, Tadashi Oshio*, Fabrice Dassenoy**, Clotilde Minfray**

*ENEOS Corporation, **Ecole Centrale de Lyon Laboratoire de Tribologie et Dynamique des Systèmes

1. はじめに

油圧作動油は、建設機械などの油圧システムで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。従来から油圧作動油には、廃油量の削減といった環境負荷低減の観点から長寿命化が求められてきた。長寿命化は、近年のカーボンニュートラルの実現に向けても重要な性能と言える。

長寿命化には、油の酸化安定性の向上技術が不可欠となる。酸化安定性の向上には酸化防止剤の配合が言わずとも有効な手段となる。中でもジアルキルジチオリン酸亜鉛(ZnDTP)は、優れた酸化防止性に加えて耐摩耗性を兼ね備えているため、多機能添加剤として油圧作動油で幅広く使用されている。しかしながら、ZnDTPは高温で分解してスラッジを発生する欠点がある。スラッジの生成を抑制する技術として、これまでに金属系清浄剤¹⁾や分散剤の配合が検討されてきた。これらの技術は、ZnDTPの分解を抑制しているわけではなく長寿命化には自ずと限界があった。また、ZnDTPを配合しない非Zn系の油圧作動油も広まっているが、ZnDTPと同等の性能を確保するには、複数の添加剤が配合する必要あり、市場ではZnDTPを使用した油圧作動油が未だ主流である。

そこで著者らは、高温域においてZnDTPより酸化安定性に優れるジアルキルジチオリン酸銅(CuDTP)に着目し、油圧作動油用の多機能添加剤として可能性を検証した。前報²⁾においてCuDTPは、ZnDTPの約2倍の酸化安定性と、同等の潤滑性を有することを報告した。本研究では、³¹P NMRを用いて高圧ポンプ試験下におけるCuDTPの酸化劣化機構の推定および中間活性種の解明を試みた。

2. 実験

2.1 試験油

本研究で用いた試験油は、CuDTPとZnDTPの配合量がP濃度でそれぞれ200 ppmになるように調整した。CuDTPの合成は前報に準じ、ZnDTPは市販品をそのまま使用した。基油はAPIグループIII(ISO VG46)で、前報と同様に金属不活性化剤も配合した。以後、CuDTP配合油をCu-OIL、ZnDTPの配合油をZn-OILと記述する。

2.2 高圧ピストンポンプ試験

高圧ピストンポンプ試験は、日本建設機械化協会規格に規定されているJCMAS P045に準じて行った。試験条件は油温80℃、吐出圧34.3 MPaで、100時間毎に試験油を150ml採取し最長900時間まで実施した。

2.3 IRおよび³¹P NMR分析

IR分析では試験油の酸化劣化状態を把握するため、カルボニル化合物のC=Oの吸収帯が検出される1717cm⁻¹の吸光度を測定した。高圧ピストンポンプ試験におけるCuDTPの構造変化は³¹P NMRにより調べた。検出された信号の帰属は、その化学シフト(標準試料との比較)や形状から行った。

3. 結果と考察

3.1 酸化安定性の評価

Figure 1に試験油のIR分析による1717cm⁻¹の吸光度の経時変化を示す。Zn-OILとCu-OILは試験400時間まで同様に推移したが、Zn-OILが500時間でCu-OILが700時間で急激な上昇が確認された。このことから、Zn-OILは400時間、Cu-OILは600時間付近で酸化防止能を失ったことが推察される。

3.2 CuDTPの酸化劣化機構の解明

試験0～700時間の試験油の³¹P NMRスペクトルをFig. 2に示す。また、NMRで検出された化合物の構造と略称をTable 1に示す。新油ではCu(I)DTPとスルフィド類(DS, TS)の信号が主に検出された。このことはFig. 3に示すような平衡が

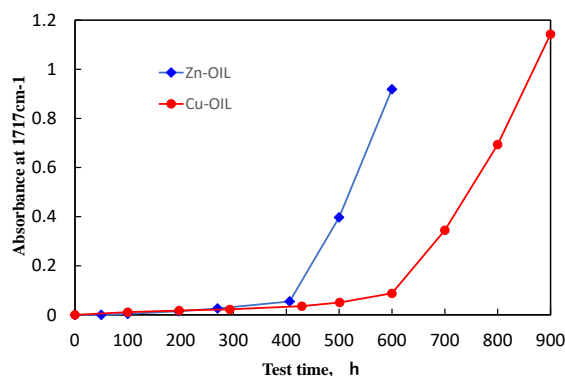


Fig.1 Change in the IR (C=O) intensity of the oils in the pump test process

右へ完全に寄っていることを示している。また、70ppm 付近の信号は化学シフトから TATP と帰属され、本化合物は合成過程のバイプロと推定された。

試験 100 時間ではスルフィド類の信号が消滅し、TADTP の信号強度が増大した。この過程では Cu(I)DTP のシグナルには変化が見られない。このことから、スルフィド類は酸化劣化の活性種であるパーオキシラジカル (ROO・) やハイドロパーオキシド (ROOH) との反応性が Cu(I)DTP と比べて高いと言える。試験 200 と 300 時間では、Cu(I)DTP の信号強度の低下が見られ、40ppm 付近に新たに Cu(I)MTP の信号が検出された。また、TADTP の酸化物である TAMTP の信号が-12ppm 付近と 56ppm 付近に検出されている。試験 400 時間では Cu(I)DTP の信号は消滅し、Cu(I)MTP や TAMTP の酸化物である TAPP の信号が観測された。試験 500 時間では 2.5ppm 付近に CuP と推定される信号が新たに観測された。試験 600 時間では、Cu(I)MTP と TAPP の信号が消滅し、CuP と TATP が主な信号として検出された。Cu(I)MTP の消滅と 3.1 で述べた酸化防止能の消失のタイミングが一致しており、中間活性種の消滅が酸化防止能の消失点と考えられる。試験 700 時間では 2.5ppm 付近の信号がシャープになったことから、金属の脱離が予測され、CuP が DAP へ変化したものと推定された。

今回の解析結果を基に推定した高圧ポンプ試験下における CuDTP の酸化劣化機構を Fig.3 にまとめた。CuDTP や中間活性種から放出された硫黄は、酸化され $\text{SO}_2 \Rightarrow \text{SO}_3$ を経て最終的には硫酸になると予測される。硫酸は、系内の銅化合物と反応して硫酸銅 (CuSO_4)、ジアルキルジチオホスフェート (DTP)、ジアルキルチオホスフェート (DMP) や DAP を生成させることが考えられる。 CuSO_4 は基油に溶解しない化合物のため、オイルフィルターに捕集されたものと推察される。また、生成した DTP や DMP は銅触媒と反応して Cu(I)DTP や Cu(I)MTP を再生する可能性も考えられるが、現時点では詳細は不明であり今後の研究課題としたい。

4. おわりに

高圧ポンプ試験下における CuDTP の酸化劣化機構を調査したところ以下のことが明らかになった。

- (1) CuDTP は油中では Cu(I)DTP とスルフィド類として溶存している。これらの化合物は、高圧ポンプ試験下において分子中の硫黄を酸素に置換しながら構造変化し、いくつかの中間活性種を経て最終的にはホスフェート類となる。
- (2) 中間活性種である Cu(I)MDTP の消滅が CuDTP 配合油の酸化防止能の消失点となる。
- (3) スルフィド類は Cu(I)DTP に比べて酸化劣化の活性種であるパーオキシラジカル (ROO・) やハイドロパーオキシド (ROOH) との反応性が高い。

文献

- 1) 落合・藤原・永仮・永富：微量の金属系清浄剤による ZnDTP 分解抑制とメカニズム解明，トライボロジスト，61,9 (2016) 615.
- 2) 遠藤龍太，置塩直史，八木下和宏：トライボロジー会議 2021 春東京予稿集

Table.1 List of detected phosphorus species in pump tests

Name	Abbreviation	Structure
Copper(I) Diaryldithiophosphate	Cu(I)DTP	$[(\text{RO})_2\text{P}(\text{S})\text{S}]\text{Cu}$
Copper(I) Di-alkylmonothiophosphate	Cu(I)MTP	$[(\text{RO})_2\text{P}(\text{S})\text{O}]\text{Cu}$
Copper Di-alkylmonothiophosphate	CuP	$[(\text{RO})_2\text{P}(\text{O})\text{O}]_2\text{Cu}$
Bis(Diaryldithiophosphinoyl)disulfide	DS	$[(\text{RO})_2\text{P}(\text{S})\text{S}]_2$
Bis(Diaryldithiophosphinoyl)monosulfide	MS	$[(\text{RO})_2\text{P}(\text{S})\text{S}]_2\text{S}$
Bis(Diaryldithiophosphinoyl)trisulfide	TS	$[(\text{RO})_2\text{P}(\text{S})\text{S}]_2\text{S}_2$
Tetra-alkylthiophosphate	TATP	$(\text{RO})_3\text{P}=\text{S}$
Tetra-alkylthiopyrophosphate	TADTP	$[(\text{RO})_2\text{P}(\text{S})]_2\text{O}$
Tetra-alkylmonothiopyrophosphate	TAMTP	$(\text{RO})_2\text{P}(\text{O})\text{O}(\text{S})\text{P}(\text{OR})_2$
Tetra-alkylpyrophosphate	TAPP	$[(\text{RO})_2\text{P}(\text{O})]_2\text{O}$
Diarylphosphate	DAP	$(\text{RO})_2\text{P}(\text{O})\text{OH}$
Monoarylphosphate	MAP	$\text{ROP}(\text{O})(\text{OH})_2$

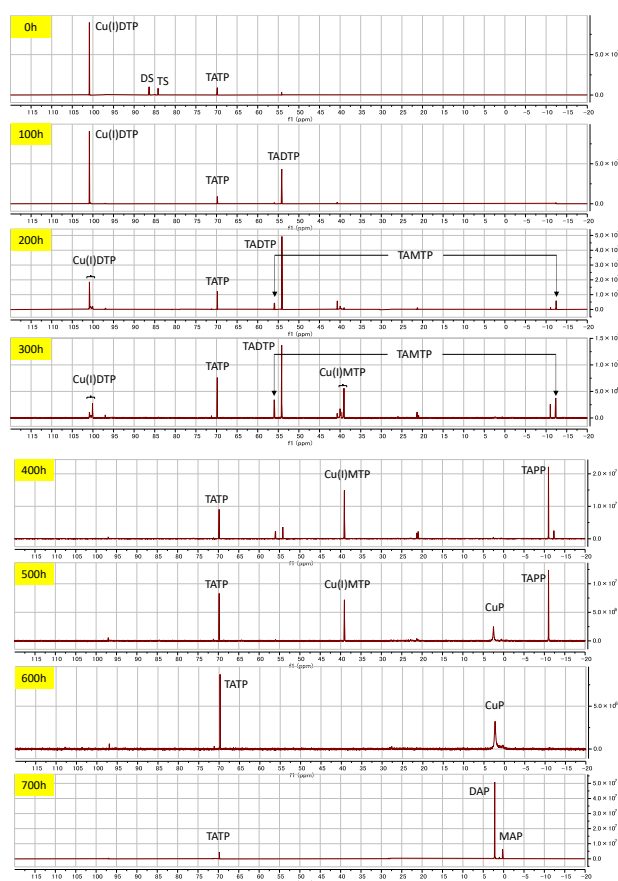


Fig.2 ^{31}P NMR spectra of the test oil with CuDTP

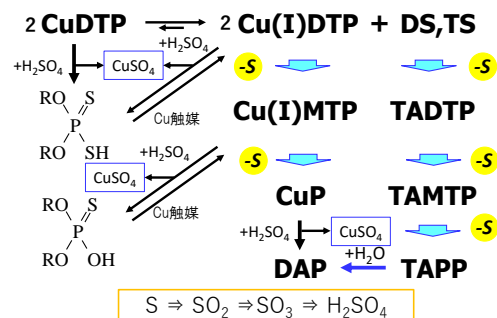


Fig.3 Proposed oxidation mechanisms of CuDTP