

新規多機能添加剤 CuDTP を用いた油圧作動油の研究（第3報） 高压ポンプ試験における CuDTP 由来の酸化劣化物の耐摩耗性

Research of hydraulic fluid using new multi-functional additive CuDTP(Part3) AW performance of oxidation products formed from 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が、近年求められている低炭素化という観点からも、長寿命化は今まで以上に重要な性能と言える。

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きた。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り、ZnDTPの増量による長寿命化には自ずと限界があった。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た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。その結果、第一報¹⁾においてはCuDTPが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。続く第二報²⁾では、³¹P NMRを用いて高压ポンプ試験下におけるCuDTPの酸化劣化機構および中間活性種の解明を試み、CuDTPはFig.1に示すような機構で複数の化合物へ変化することを報告した。

前報²⁾の結果から、CuDTPを用いた油圧作動油の使用過程における性能を理解するには、CuDTPのみならず酸化劣化物の特性についても調べることが重要と考えられる。そこで本研究では、CuDTPおよび高压ポンプ試験におけるCuDTP由来の酸化劣化物の耐摩耗性について調べた。さらにCuDTPが形成する潤滑被膜について表面分析を行い、その特徴を調べたので報告する。

2. 実験

2.1 試料および試験油

CuDTPおよびFig.1に示した酸化劣化物は、常法³⁾により合成した。合成したリン化合物の構造と略称をTable 1に示す。リン化合物のアルキル基は前報²⁾と同じ2-エチルヘキシル基である。純度の低い合成物については、シリカゲルクロマトにより精製し使用した。試験油は基油にAPIグループIII (ISO VG46)を使用し、各種リン化合物の濃度がP量で200massppmになるように調整した。

2.2 摩耗試験

試験油の耐摩耗性は四球試験を用いて評価した。試験は回転数1200rpm、荷重296N、試験時間30分で、室温と80℃の異なる温度条件下で行った。耐摩耗性は固定球の摩耗径を0.01mm単位で測定し、3試験の平均値として評価した。

2.3 表面分析

80℃における四球試験後の固定球をヘキサン洗浄した後、摩耗痕内部をXPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy : X線光電子分光法)で分析した。XPSはアルバック・ファイ製 PHI X-Toolを使用し、出力15kVのAlK α 線源(モノクロ)で測定した。また、Arスパッタリングし、摩耗痕の深さ方向についても分析した。

3. 結果と考察

3.1 CuDTPの耐摩耗性

CuDTPおよびCuDTPを構成するCu(I)DTPとDSの四球試験結果をFig.2示す。CuDTP類の耐摩耗性はCu(I)DTP>CuDTP>DSであり、CuDTPは混合物としての特性を有することが示唆された。

Table 1 CuDTP and its oxidation products in hydraulic system

Name	Abbreviation	Structure
Copper(I) Diaryldithiophosphate	Cu(I)DTP	$[(RO)_2P(S)S]Cu$
Copper(I) Di-arylmmonothiophosphate	Cu(I)MTP	$[(RO)_2P(S)O]Cu$
Copper Di-arylpophosphate	CuP	$[(RO)_2P(O)O]_2Cu$
Bis(Diaryldithiophosphinoyl)disulfide	DS	$[(RO)_2P(S)S]_2$
Tetra-aryldithiopyrophosphate	TADTP	$[(RO)_2P(S)]_2O$
Tetra-arylmmonothiopyrophosphate	TAMTP	$(RO)_2P(O)O(S)P(OR)_2$
Tetra-arylpopyrophosphate	TAPP	$[(RO)_2P(O)]_2O$
Diarylpophosphate	DAP	$(RO)_2P(O)OH$

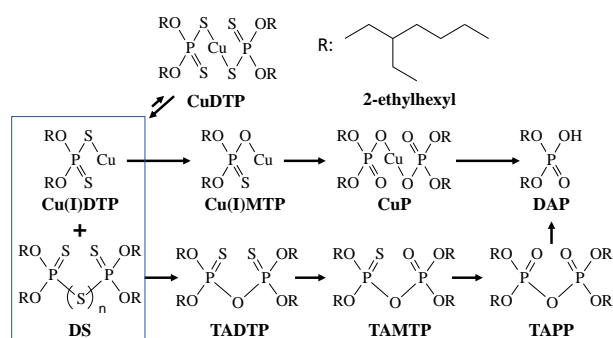


Fig.1 Proposed oxidation mechanisms of CuDTP in hydraulic system

3.2 酸化劣化物の耐摩耗性

Cu(I)DTP 由来の酸化劣化物の四球試験結果を Fig.3 示す。Cu(I)DTP 由来の酸化劣化物の耐摩耗性は、 $\text{Cu(I)DTP} \approx \text{Cu(I)MTP} > \text{DAP} > \text{CuP}$ であった。最終生成物の DAP は、一般に金属表面への吸着力が大きく反応性も高いと言われている。今回高温域で耐摩耗性が悪化した理由として、腐食反応の関与を予測している。また、CuP の耐摩耗性が劣る要因は不明であるが、安定化に伴う反応性の低下を考えている。

DS 由来の酸化劣化物の四球試験結果を Fig.4 示す。DS 由来の酸化劣化物の耐摩耗性は、DS との比較から $\text{DS} > \text{TAPP} > \text{TADPP} \approx \text{TAMTP}$ となり、DS に比べて劣ることがわかった。劣化物の耐摩耗性の低下要因は、P-O-P 結合が P-S-S-P 結合に比べて安定なためと考えられる。また、一般に硫黄原子は酸素より電子求引性が小さいため、P=S を含む thionate 型化合物は P=O 型よりも加水分解性が小さくなると考えられる。今回の TADTP、TAMTP や TAPP の耐摩耗性の結果は、これを支持するものであった。

3.3 摩擦表面の XPS 分析

Figure5 に CuDTP が固定球に形成した摩耗痕内部の XPS スペクトルを示す。P2p および S2p スペクトルから、P は phosphate、S は sulfide を主体することが確認された。一方、Cu は Cu(0)、Cu(I)、Cu(II)の形態が知られているが、Cu2p3/2 スペクトルから Cu(I)、Cu(II)を識別することが困難である。そのため、サテライトピーク (Cu LMM) から両者を識別することとした。Cu LMM で検出されたピークのエネルギー値は、Cu₂O や Cu₂S と一致し、潤滑被膜中の Cu が一価であることがわかった。またスパッタリングの結果から、10nm 以上の潤滑被膜が形成していることもわかった。以上のことから、CuDTP が形成する潤滑被膜の特徴は Cu(I)DTP が膜形成に積極的に関与し、リン酸被膜の中に一価の硫化銅(Cu₂S)や酸化銅(Cu₂O) が混在していることである。

4. まとめ

CuDTP 由来の酸化劣化物の耐摩耗性および CuDTP が形成する潤滑被膜について調査したところ以下のことが明らかになった。

- (1) CuDTP の耐摩耗性は Cu(I)DTP と DS の中間である。
- (2) CuDTP 由来の酸化劣化物の耐摩耗性は CuDTP と同等以下で、中でもチオピロホスフェート類が特に劣る。
- (3) CuDTP は、ZnDTP と類似したリン酸被膜中に硫化物(Cu₂S, FeS)や酸化銅(Cu₂O) が混在する潤滑被膜を形成する。

文献

- 1) 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
- 2) 八木下和宏, 置塩直史, F. Dassenoy, C. Minfray: トライボロジー会議 2022 春東京 予稿集
- 3) 有機合成シリーズ(5) 有機リン化合物, 技報堂(1971) 78.

謝辞

ピロホスフェート類の合成にご協力頂いた城北化学工業株式会社に心より感謝申し上げます。

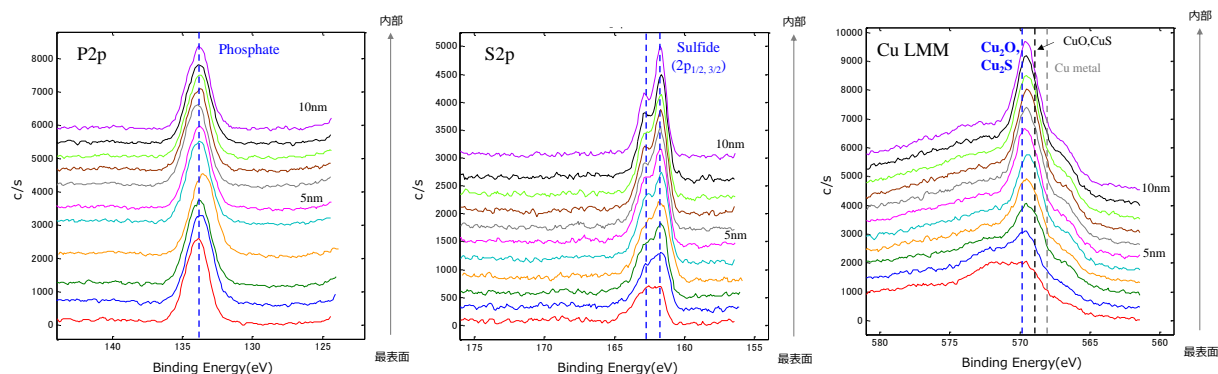


Fig.5 XPS spectral distribution of CuDTP tribofilm

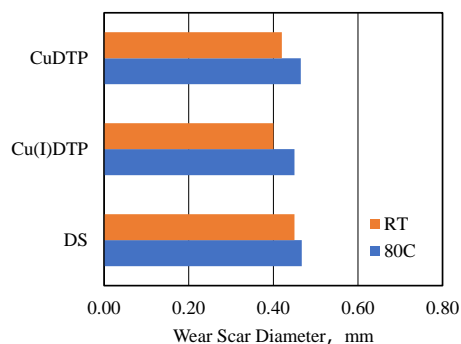


Fig.2 AW performance of CuDTP, Cu(I)DTP and DS in four-ball tests at 294 N for 30 mins

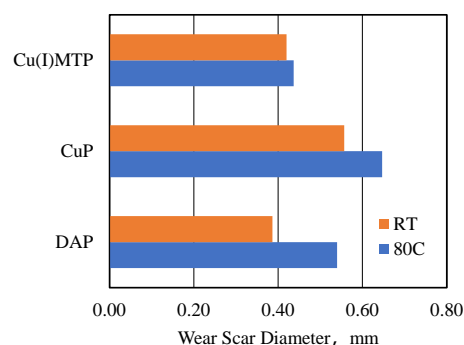


Fig.3 AW performance of Cu(I)MTP, CuP and DAP in four-ball tests at 294 N for 30 mins

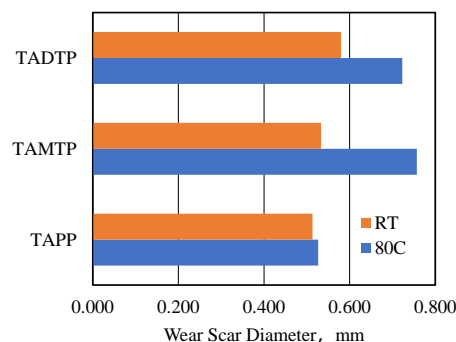


Fig.4 AW performance of TADTP, TAMTP and TAPP in four-ball tests at 294 N for 30 mins