

## ZnDTP の変質物が潤滑油の比誘電率に与える影響

Effect of ZnDTP degradation products on the dielectric constant of lubricating oil

福井大・工（院）\*野田 有花 福井大・工（正）本田 知己 福井大・工（正）今 智彦

（株）サンエー（非）山岸 喜代志

Yuka Noda\*, Tomomi Honda\*, Kon Tomohiko\*, Kiyoshi Yamagishi\*\*

\*University of Fukui, \*\*SUN-A Corporation

### 1. 緒言

潤滑油は基油と添加剤から構成されており、添加剤は潤滑油の性能を向上させる目的で添加される。特に、ジアルキルジチオリン酸亜鉛（以下 ZnDTP と略す）は、安価でありながら優れた酸化防止効果を有し、それに加え、耐摩耗性および極圧性を有する多機能型添加剤として広く用いられている。また、高温で使用される潤滑油では、ZnDTP が酸化防止剤として重要な役割を果たしている。ZnDTP は、アルキルラジカルを捕捉することで連鎖反応メカニズムを遅らせるだけでなく、アルキルハイパーオキシドを破壊し、アルキルラジカル形成を抑制することで酸化防止剤として機能する<sup>1)</sup>。しかしながら、近年の機械システムの高圧化、高負荷化や高性能化に伴い、ZnDTP は酸化防止剤としての役目を早期に果たすことで不溶解性物質へと変化する。また、潤滑油は酸化すると、非極性分子（鉱油系基油）から極性分子が生成され、稼働中の潤滑油は基油、添加剤、そして汚染物質が複雑に混ざり合った状態になる。汚染物質がフィルタの目詰まりやポンプ・制御バルブの動作不良などの様々な問題を引き起こすことで<sup>2)</sup>、高い保守・修理費用が発生する。そのため、潤滑油の状態監視が重要視されている。現在では、一般的に時間基準保全や性状分析による断続的な監視が行われている。時間基準保全では、一定の経過時間ごとに機械の点検や定期的な作動油の交換を実施するメンテナンスであり、使用環境によっては想定外の劣化により故障に至る場合があるため予期せぬ故障まで減らすことはできない。また、性状分析では、分析結果の 9 割が異常なしと判断され、分析コストの無駄が問題となっている<sup>3)</sup>。近年では、オンラインの状態監視センサが注目されている。オンラインセンサより、早期に異常を検知できるため、メンテナンスコストを削減でき、適切なタイミングで潤滑油を交換できるなど、潤滑油の有効活用と長寿命化に貢献できる。特に、潤滑油の比誘電率の変化を監視することで、潤滑油の物理特性および化学特性、劣化の程度、残りの耐用年数の予測などについてより詳細な情報を提供できる<sup>4)</sup>。

本研究では、ZnDTP の分解によって生成される変質物が潤滑油の比誘電率に与える影響を明らかにし、潤滑油のオンライン状態監視に資することを目的とする。そのために、ZnDTP 配合油の模擬酸化油を用いて、メンブランフィルタでのろ過前後の比誘電率測定を行い、市販のセンサと比較した。加えて、FT-IR 分析を行うことで、潤滑油の性状分析とセンサの測定値の関係性について考察を行った。

### 2. 試験方法

#### 2.1 RPVOT 試験および試料油

回転圧力容器酸化安定度試験（RPVOT: Rotary Pressure Vessel Oxidation Test）装置を用いて、ZnDTP 配合油（グループII基油に単体添加）の模擬酸化油を作製した。チャンバー内は高圧酸素で満たされており、その最高圧力からの圧力低下量を任意に変更することで、酸化度の異なる試料油を作製した。また、本試験では劣化要因を酸化に限定するために水および触媒である銅コイルは使用しなかった。試験装置の模式図を Fig. 1 に、試験条件を Table 1 に、作製した試料油の詳細を Table 2 に示す。

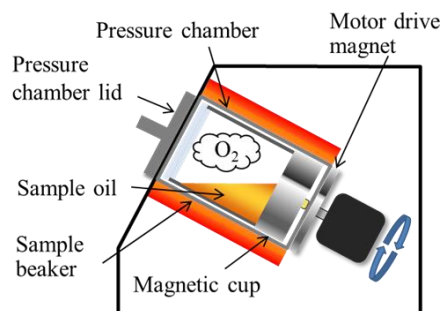


Fig. 1 Schematic of RPVOT apparatus

Table 1 Test conditions of the RPVOT

Sample oil, g	50±0.5
Pressure, PSI	90±0.5
Temperature, °C	130
Rotational speed, rpm	100±5

Table 2 Detail of the sample oil

Sample oil	Mineral oil + ZnDTP
Change in pressure, PSI	0, 3, 5, 7, 10

## 2.2 多機能流体センサ (MFS : Multi-functional Fluid Sensor)

MFS は、温度ごとに動粘度、密度、比誘電率を測定する。動粘度測定部は、動粘度を自然対流熱伝達、密度を熱伝導率に基づいて測定し、誘電率測定部はくし形電極構造における電流値を測定する。本センサのくし形電極は、マイクロメートルオーダーのサイズであり、電極対は 114 対である。

## 2.3 流体物性センサ (FPS : Fluid Property Sensor)

FPS は、温度ごとに粘度、密度、比誘電率を測定する。粘度および密度は振動法により測定され、誘電率はセンサの回路に組み込まれたコンデンサの静電容量から算出される。今回は、MFS と機能を比較するために、市販のセンサである FPS を用いて比誘電率の測定を行った。

## 2.4 ろ過装置

ろ過装置を Fig. 2 に、ろ過に用いたメンブランフィルタの詳細を Table 3 に示す。本試験に用いるろ過装置はシリンダ、フラスコ、真空ポンプから構成される。センサ測定用の試料油作製のため、シリンダとフラスコの間に外径 45 mm、厚さ 0.125 mm、孔径 0.8  $\mu\text{m}$  のセルロースアセテート製メンブランフィルタを取り付け、試料油 40 mL をシリンダに注入し、真空ポンプを使用して真空引きを行うことで、試料油をメンブランフィルタでろ過した。ろ過の前処理として、加熱攪拌ドライバスを用いて 1 日 60  $^{\circ}\text{C}$  で加熱した後、1-2 日静置させた<sup>5)</sup>。ろ過残渣により色の付いたメンブランフィルタ（以後、メンブランパッチと呼ぶ）から石油エーテルで油分を取り除いた後、ファンネルを外し、フィルタの縁から石油エーテルを滴下した。メンブランパッチを取り外し、50  $^{\circ}\text{C}$  に設定したホットプレートにパッチを乗せ、石油エーテル滴下後 10 分間乾燥させた。

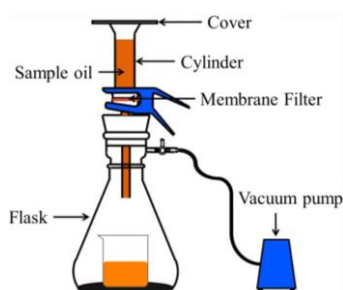


Fig. 2 Filtering equipment

Table 3 Details of membrane filter

Material	Cellulose acetate
Pore size, $\mu\text{m}$	0.8
Diameter, mm	45
Thickness, mm	0.125

## 2.5 FT-IR 分析

試料油の酸化に伴う化合物の変化および抽出物の有無を調べるために、フーリエ変換赤外分光光度計 (FT-IR : Fourier Transform Infrared Spectrometer) を使用した。IR スペクトルは、ピーク高さの差を明瞭にし、定量的に比較するために 1800  $\text{cm}^{-1}$  で吸光度が 0 となるように補正し、C=O 伸縮振動および ZnDTP 由来の特徴的な波数域を調べた。

## 3. 実験結果と考察

### 3.1 試料油の圧力低下量と比誘電率との関係

MFS および FPS の油温に対する比誘電率の変化を Fig. 3 に示す。どちらのセンサでも圧力低下量の増加に伴い比誘電率が増加した。MFS では、0, 3, 5 PSI において比誘電率が 2.5 前後の値を推移し、同様の温度依存性を示した。7 PSI において、昇温時は比誘電率が 2.5 前後の値を推移したが、降温時では緩やかに上昇した。10 PSI において、昇温時に 60  $^{\circ}\text{C}$  付近で比誘電率が急激に増加し、降温時に緩やかに減少したものの、60  $^{\circ}\text{C}$  付近から 4 程度の大きな値を一定に推移した。FPS では、すべての圧力低下量において比誘電率が 2.3 前後の値を推移し、同様の温度依存性を示した。MFS および FPS を比較すると、MFS の 7 および 10 PSI において他の圧力低下量とは異なる挙動を示した。

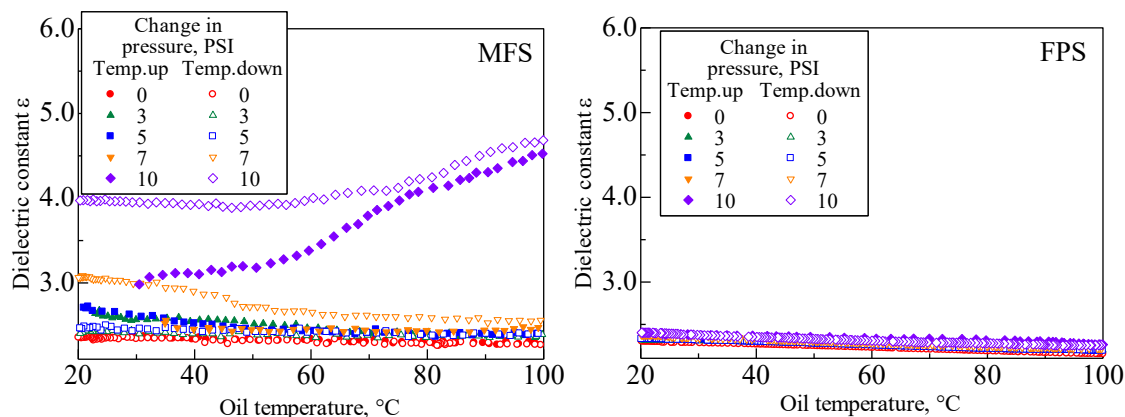


Fig. 3 Relation between oil temperature and dielectric constant (L: MFS, R: FPS)

### 3.2 メンブランパッチおよびろ過前後の試料油の圧力低下量と比誘電率との関係

メンブランパッチの画像を Table 4 に、ろ過前後の降温時における MFS および FPS の油温に対する比誘電率の変化を Fig. 4 に、ろ過前後の 10 PSI における MFS の油温に対する比誘電率の変化を Fig. 5 に示す。Table 4 より、パッチの色は 3 PSI では黄系色に、5 および 7 PSI では茶系色に、10 PSI では茶褐色に着色し、圧力低下量の増加に伴い濃色化した。それに伴い、試料油の外観はろ過前と比較して薄色化した。Figure 4 より、MFS において、酸化初期である 3 および 5 PSI では、ろ過の有無による比誘電率の顕著な変化はみられなかったが、酸化中・後期である 7 および 10 PSI では、ろ過後に比誘電率が減少した。また、FPS において、3, 5, 7 PSI では、ろ過の有無による比誘電率の変化はみられなかった。10 PSI では、ろ過後にわずかに比誘電率が減少したが、ろ過前の比誘電率が MFS と比較して大幅な増加がみられなかったことから、ろ過前後の比誘電率の減少は顕著ではなかった。Figure 5 より、10 PSI において、ろ過後では比誘電率が大幅に減少し、2.5 程度の値を推移しており、0, 3, 5, 7 PSI と同様の温度依存性を示した。

Table 4 Patch images

Change in pressure, PSI	3	5	7	10
Patch images				

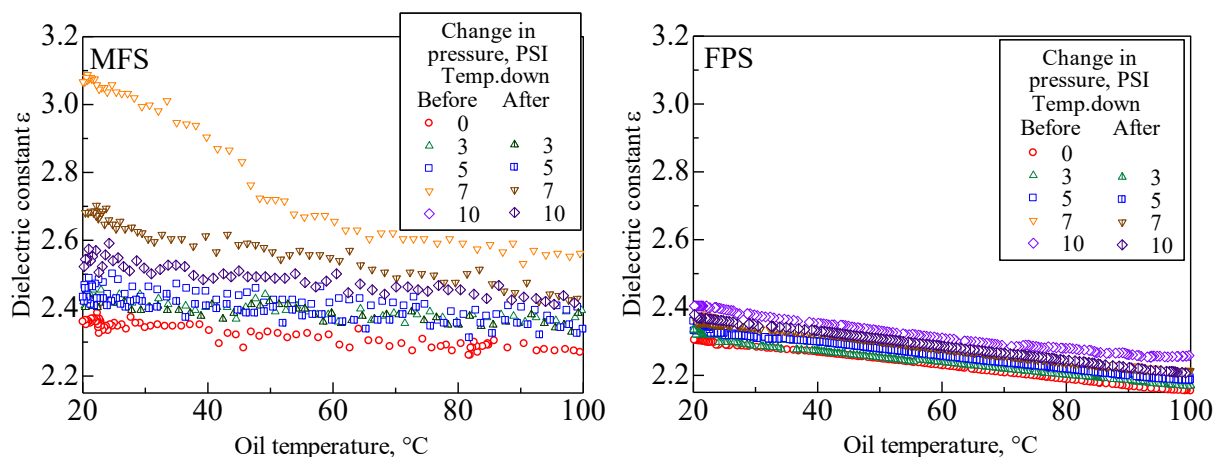


Fig. 4 Relation between oil temperature and dielectric constant (L: MFS, R: FPS)

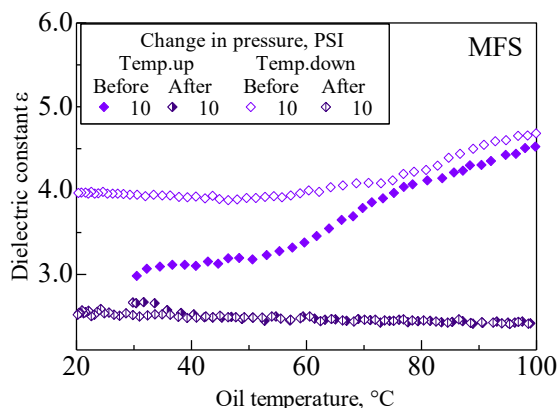


Fig. 5 Relation between oil temperature and dielectric constant (MFS)

### 3.3 ろ過前後の試料油の FT-IR 分析

酸化により特徴的な変化が現れる波数域を拡大したろ過前後の IR スペクトルを Fig. 6 に、ZnDTP 由来の変化が現れる波数域を拡大したろ過前後の IR スペクトルを Fig. 7 に示す。Figure 6 より、圧力低下量の増加に伴い酸化生成物由来の C=O 伸縮振動を示す  $1710\text{ cm}^{-1}$  付近の吸光度の吸収ピークが増加した。また、ろ過後には 7 および 10 PSI においてわずかに吸収ピークが減少した。Figure 7 より、圧力低下量の増加に伴い硫黄酸化物<sup>6)</sup>由来の  $1150\text{ cm}^{-1}$  付近の吸収ピークが増加し、 $950\text{ cm}^{-1}$  付近に ZnDTP 由来の吸収ピークを確認した。また、ろ過後には硫黄酸化物由来の吸収ピークがわずかに減少した。

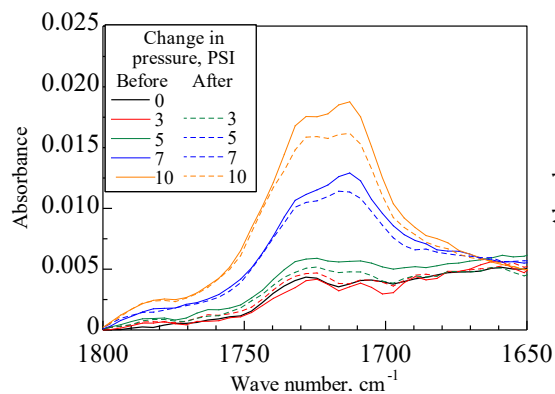


Fig. 6 IR spectra (1800 to 1650  $\text{cm}^{-1}$ )

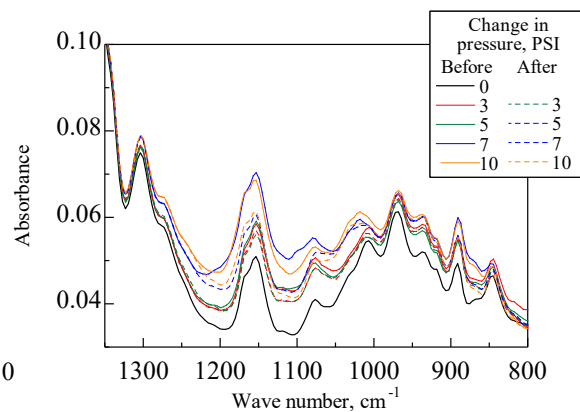


Fig. 7 IR spectra (1350 to 800  $\text{cm}^{-1}$ )

### 3.4 考察

3 および 5 PSI において、ろ過前後で比誘電率に顕著な変化はみられなかった。これは、すべての圧力低下量でメンブランパッチの着色が認められたものの、FT-IR 分析における 3 および 5 PSI でのろ過後の吸収ピークがろ過前とおおよそ同様であったことから、可溶性の酸化生成物が支配的であり、ZnDTP の変質物が生成されていないもしくは生成量が非常に少なかったと考えられる。つまり、メンブランフィルタの孔径  $0.8 \mu\text{m}$  以上の物質が微量であったため、ZnDTP が酸化防止剤としての機能を果たしており、ろ過前とおおよそ同様の比誘電率を推移したと推察した。一方、MFS で測定した 10 PSI では、昇温時の  $70^\circ\text{C}$  付近で比誘電率が大幅に増加しており、これは油温が  $60 - 70^\circ\text{C}$  以上では油に溶けるが、 $60^\circ\text{C}$  以下では油に溶けない分子が油中に存在しているためであると推察した。また、MFS 測定時のろ過後の 10 PSI において比誘電率が大幅に減少した。これは、メンブランパッチが茶褐色化したことに加え、FT-IR 分析における  $1800 \text{ cm}^{-1}$  付近および  $1150 \text{ cm}^{-1}$  付近の吸収ピークがろ過前後でわずかに減少したことから、ろ過によって  $0.8 \mu\text{m}$  以上の物質（主に酸化生成物や ZnDTP の変質物）が除去されたためであると推察した。この結果は、MFS 測定時において、 $0.8 \mu\text{m}$  以上の物質が比誘電率の増加に大きく寄与していたことを示しており、ろ過を行うことで比誘電率が酸化初期のレベルにまで減少することが示唆された。

### 4. 結言

RPVOT により酸化させた ZnDTP 配合油および孔径  $0.8 \mu\text{m}$  のフィルタを用いてろ過した試料油を MFS および FPS で測定し、FT-IR で分析した結果、以下の結言を得た。

- 1) 10 PSI では、比誘電率が昇温時の  $70^\circ\text{C}$  付近で大幅に増加し、降温時では 4.0 程度の高い値を推移したが、孔径  $0.8 \mu\text{m}$  のメンブランフィルタを用いてろ過を行うことで、比誘電率が大幅に減少することを明らかにした。
- 2) 3 および 5 PSI では、メンブランフィルタが着色しているが FT-IR 分析のろ過前後の酸化生成物由来の吸収ピークおよび比誘電率に大きな変化がなかったことから、その劣化度では ZnDTP が酸化防止剤としての機能を果たしていると考察した。一方で、7 および 10 PSI では、FT-IR 分析においてろ過後に吸収ピークが減少したことから、メンブランフィルタが  $0.8 \mu\text{m}$  以上の物質（主に酸化生成物や ZnDTP の変質物）を捕捉したと考察した。特に 10 PSI において、これらの物質が比誘電率の増大要因であることが示唆された。
- 3) MFS を用いて潤滑油の比誘電率を監視することで、ZnDTP の変質物の生成をリアルタイムに監視できる可能性が示された。これは、機器メンテナンス時の潤滑油劣化診断に有用な情報を提供できると捉えている。

### 文献

- 1) Leslie R. Rudnick : Lubricant Additives Chemistry and Applications Second Edition, CRC Press, (2009) 56-58.
- 2) 藤井晶子, 藤原彬充, 永仮光洋, 長富悦史 : 微量の金属系洗浄剤による ZnDTP 分解抑制とメカニズムの解明, トライボロジスト, 61, 9 (2016) 615-626.
- 3) 濱町好也, 秋田秀樹 : 建設機械オイル監視システム “ConSite OIL”, 潤滑経済, 636 (2018) 7-11.
- 4) Darko Lovrec & Vito Tic : The importance of the electrical properties of hydraulic fluids, Industrial Lubrication and Tribology, 74, 3 (2022) 302-308.
- 5) 今智彦 : 色相解析による潤滑油プロアクティブ診断法に関する研究, 福井大学 学位論文, (2019).
- 6) Ali Mazin Abdul-Munaim, Torrey Holland, Poopalasingam Sivakumar, Dennis G. Watson: Absorption Wavebands for Discriminating Oxidation Time of Engine Oil as Detected by FT-IR Spectroscopy, Lubricants, 7, 24 (2019) 1-12.
- 7) 今智彦, 本田知己, 佐々木徹, 松本謙司 : タービン用無添加鉱油の酸化過程とメンブランパッチの色との関係, トライボロジスト, 61, 10 (2016) 709-715.