

解 説 1

脂肪酸エステル系作動油の特徴と課題

～ 新開発のハイランドジネンTXによる課題克服 ～

中央技術研究所 潤滑油研究所 機械・加工・基油グループ おしお ただし
置塩 直史



1. はじめに

油圧作動油は、油圧装置の中で動力伝達媒体として使用される流体であり、工場で使用される工作機械や射出成形機などの機械設備に加えて、建設機械や航空機、船舶などでも幅広く使用されている。また、油圧作動油は油圧装置の潤滑や防錆、冷却などの役割も担っており、いわば油圧システムの血液として働いている。油圧作動油は基油と添加剤(酸化防止剤や摩耗防止剤など)で構成されているが、上市されている主なものは基油の違いによって図1のように分類されている。油圧作動油は大きく鉱油系と非鉱油系があり、鉱油系は原油から精製された基油を用いたものであり、非鉱油系は合成油や植物油を用いたものである。油圧装置の使用条件に合わせて、最適な油圧作動油を選択することが重要となる。

近年、環境問題への意識が高まっており、省エネルギーに対応した油圧作動油が開発されてきた^{1)~3)}。一方、環境汚染の観点から油圧作動油が漏れても環境への影響が少ないことが求められ、自然界の微生物に分解されやすい生分解性作動油が注目されている。「生分解」とは、潤滑油などの有機物が微生物によって酸化され、二酸化炭素と水に分解されることを言う。生分解性は表1に記載した試験法で評価されており、酸素の消費量や二酸化炭素の生成量、有機物の分解率から算出される。主な潤滑油基油の生分解度を表2に示した^{4)~7)}。鉱油やホワイトオイルは、生分解性が乏しく、生分解性作動油の基油に用いることができない。PAO(ポリ- α -オレフィン)は、低粘度油の生分解性は良好であるが、油圧作動油で使用される粘度のものは生分解性が乏しい^{6),7)}。植物油や合成エステルなどの脂肪酸エステルは、生分解性が良好であり、生分解性作動油で幅広く使用されている。ポリエーテルも生分解性は良いが、シール材や塗料との適合性に注意が必要であり、鉱油との相溶性に問題があることから油圧作動油には不向きである⁸⁾。

また、製鉄所や発電所など高熱源の近くで使用される油圧装置では、鉱油系の油圧作動油が漏洩した場合に着火して火災に至る可能性があり、難燃性作動油を選定する必要がある⁹⁾。難燃性作動油は図1に示した非鉱油の基油が使用されている。これらの中では水を含む水グ

リコール系が最も燃えにくく、これまで難燃性作動油の主流であった。しかしながら、潤滑性が劣ることや水分の管理に手間がかかることから、最近では脂肪酸エステル系作動油を使用する機会が多い。また、リン酸エステル系作動油も優れた難燃性を有するが、油圧装置のシール材やゴムとの適合性に注意が必要であることや高価であることから、航空機や発電所などの限られた油圧装置にしか使用されていない。

以上のように、生分解性や難燃性が求められる油圧装置では、基油に脂肪酸エステルを用いた油圧作動油(脂肪酸エステル系作動油)が使用されており、今後も使用量が増えていくものと思われる。しかしながら、従来の脂肪酸エステル系作動油には、いくつかの技術的な課題がある。本稿では、脂肪酸エステル系作動油の特徴と課題について解説する。次いで、課題の克服のため開発し、2014年4月に新発売した次世代脂肪酸エステル系作動油(ハイランドジネンTX)について説明する。

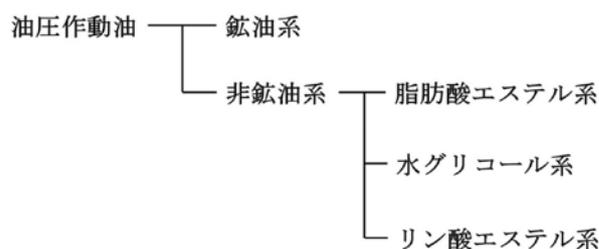


図1 油圧作動油の分類

表1 主な生分解性試験

	試験法	生分解度の算出方法
OECD 法	OECD 301B	二酸化炭素の生成量を測定
	OECD 301C	酸素の消費量を測定
	OECD 301F	酸素の消費量を測定
ASTM 法	ASTM D5864	二酸化炭素の生成量を測定
	ASTM D6731	酸素の消費量を測定
CEC 法	CEC-L-33-A-94	IR スペクトルで分解率を測定

表 2 潤滑油基油の生分解性^{4)~7)}(CEC-L-33-T-82 法^{*})

基材名	生分解度, %
鉱油	15 ~ 35
ホワイトオイル	25 ~ 45
PAO ① (100℃動粘度が 4 mm ² /s 以下)	50 ~ 80
PAO ② (100℃動粘度が 6 mm ² /s 以上)	5 ~ 30
植物油	70 ~ 100
合成エステル① (ポリオールエステル)	70 ~ 100
合成エステル② (ダイマー酸エステル)	20 ~ 80
ポリエーテル (EO)	70 ~ 100

* 現在は、CEC-L-33-T-94 法

2. 脂肪酸エステル系作動油における課題

2.1 脂肪酸エステル系作動油の特徴

上述のとおり、脂肪酸エステル系作動油は基油に脂肪酸エステルを使用している。脂肪酸エステルは、アルコールと脂肪酸が脱水縮合して生成する化合物であり、植物油と合成エステルに分類される。植物油は天然に存在する油脂であり、グリセリンとオレイン酸などの脂肪酸が反応して生じたものである。合成エステルは原料のアルコールと脂肪酸を任意に組み合わせて製造されるものであり、狙った特性に物性を調整することが可能である¹⁰⁾。

従来の脂肪酸エステル系作動油は表 3 のような特徴があり、生分解性や難燃性に優れるが、鉱油に比べて酸化安定性や耐摩耗性、金属適合性などに劣るため、管理を怠るとトラブルに至る可能性があった。

表 3 脂肪酸エステル系作動油の主な特徴

長所	短所
<ul style="list-style-type: none"> ・生分解性が良い ・難燃性である ・粘度指数が高い ・低温流動性が良い 	<ul style="list-style-type: none"> ・酸化安定性が悪い ・耐摩耗性が悪い ・非鉄金属との適合性が悪い

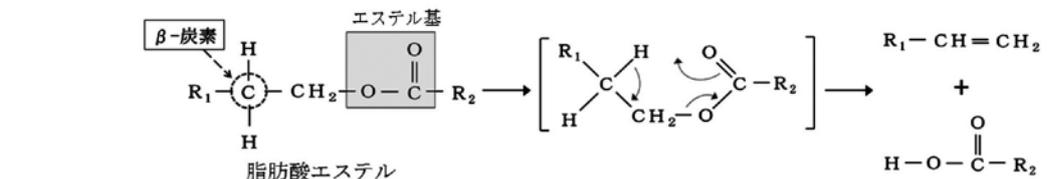


図 2 脂肪酸エステルの分解反応¹²⁾

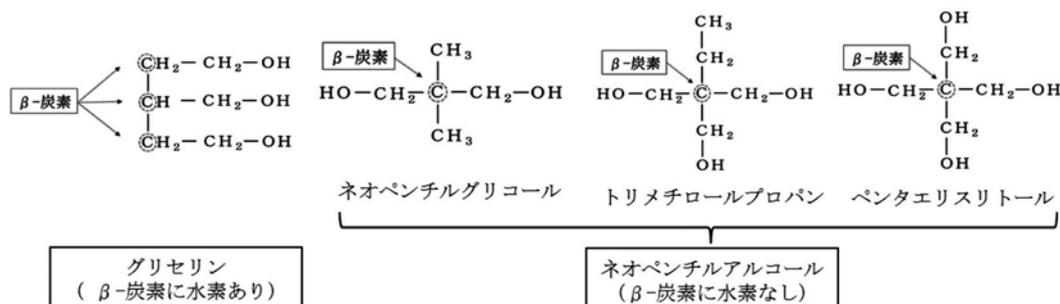


図 3 アルコールの化学構造とβ-炭素

2.2 脂肪酸エステル系作動油の酸化安定性

脂肪酸エステルの酸化安定性は原料のアルコールと脂肪酸の化学構造に影響される。特に、アルコールの化学構造が酸化安定性に大きく影響することが知られている¹¹⁾。β-炭素(アルコール側の酸素から 2 番目の炭素)に水素が結合した脂肪酸エステルでは、図 2 に示すような環状構造を経由して分解するので、劣化が進行し易い¹²⁾。植物油のアルコールはグリセリンであり、図 3 に記載したように β-炭素に水素が結合しているので、酸化安定性が悪い。一方、ネオペンチルポリオールは β-炭素に水素が結合しておらず、図 2 のような分解反応が起こり難いので、植物油よりも酸化安定性に優れている。

また、脂肪酸の化学構造も酸化安定性に影響する。脂肪酸はオレイン酸やリノール酸などの不飽和脂肪酸とラウリン酸やステアリン酸など飽和脂肪酸に大別される。不飽和脂肪酸は分子中に二重結合を有しており、二重結合を含まない飽和脂肪酸よりも酸化安定性に劣る。

アルコールと脂肪酸の違いによって、脂肪酸エステルの特徴を表 4 にまとめた。ネオペンチルポリオールと飽和脂肪酸を原料にした飽和脂肪酸エステルは、酸化安定性に最も優れるが、厳選した原料を使用するために高価であり¹⁰⁾、限られた用途でしか使用されない。一方、不飽和脂肪酸エステルは飽和脂肪酸エステルより酸化安定性は劣るが、低温流動性や粘度特性、コスト面で優れており、市場に流通しているほとんどの脂肪酸エステル系作動油に採用されている。しかしながら、酸化安定性に課題がある場合が多く、建設機械メーカーでは作動油の交換時間を鉱物油の半分程度に設定しているのが現状である⁸⁾。よって、脂肪酸エステル系作動油の長寿命化が望まれている。

表 4 アルコールと脂肪酸の違いによる脂肪酸エステルの特徴

種類	菜種油など	不飽和脂肪酸エステル	飽和脂肪酸エステル
アルコールの種類	グリコール	ネオペンチルポリオール	ネオペンチルポリオール
脂肪酸の種類	不飽和脂肪酸	不飽和脂肪酸	飽和脂肪酸
熱・酸化安定性	×	○	◎
粘度特性・低温流動性	○	◎	○
入手性・コスト	◎	○	×
分類	植物油	合成エステル	合成エステル

2.3 脂肪酸エステル系作動油の耐摩耗性

油圧作動油には油圧ポンプの破損を防ぐため、摩耗防止剤などの添加剤が配合されている。鉱油系ではジアルキルジチオリン酸亜鉛 (ZnDTP) などの添加剤が使用されており、優れた耐摩耗性を発揮する。しかしながら、ヨーロッパの生分解性潤滑油の規格 (EU エコラベル) では ZnDTP などの金属化合物の使用が禁止されており、添加剤の選定に注意が必要である。また、脂肪酸エステル中では従来の鉱油で使用されている添加剤を加えると、効果が不十分な場合や過剰反応による摩耗促進が起こる場合が報告されている^{13),14)}。

2.4 脂肪酸エステル系作動油の金属適合性

油圧ポンプの摺動部には黄銅などの非鉄金属が使用されているが、脂肪酸エステル系作動油はこれら金属材料との適合性が低いと言われている¹⁵⁾。脂肪酸エステル系作動油を使用する場合には黄銅を使用しない別仕様の油圧ポンプを使用することもあり、黄銅に適合する脂肪酸エステル系作動油が求められていた。

3. 次世代脂肪酸エステル系作動油・ハイランドジネン TX

上述のとおり、従来の脂肪酸エステル系作動油では酸化安定性、耐摩耗性および金属材料との適合性に課題があった。これら課題を克服するためには適切な基材 (エステル) の選定と新規な発想に基づく添加剤処方が必要である。当社では次世代脂肪酸エステル系油圧作動油として「ハイランドジネン TX」を開発したので、以下にハイランドジネン TX の各種性能を紹介する。

3.1 ハイランドジネン TX の酸化安定性

脂肪酸エステル系作動油の酸化安定性を向上させるには、酸化防止剤の選定が重要である。ハイランドジネン TX では、脂肪酸エステルに最適な酸化防止剤を配合することで酸化安定性の向上を検討した。

ハイランドジネン TX および市販脂肪酸エステル系作動油を用いて、図 4 に示した酸化安定性試験 (Dry-TOST) を実施した。酸価増加を図 5、きょう雑物量の推移を図 6 に示した。ハイランドジネン TX は酸価増加やきょう雑物量の生成量が少なく、従来の市販脂肪酸エステル系油

圧作動油よりも酸化安定性が向上していることがわかる。

このように、ハイランドジネン TX は従来の脂肪酸エステル系油圧作動油よりも寿命が長く、油圧作動油の交換時間延長が期待できる。

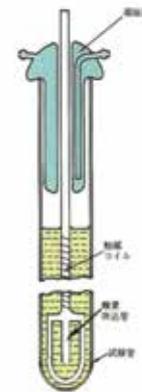


図 4 Dry-TOST の試験概要 (ASTM D7873 準拠, 95°C, Cu-Fe触媒)

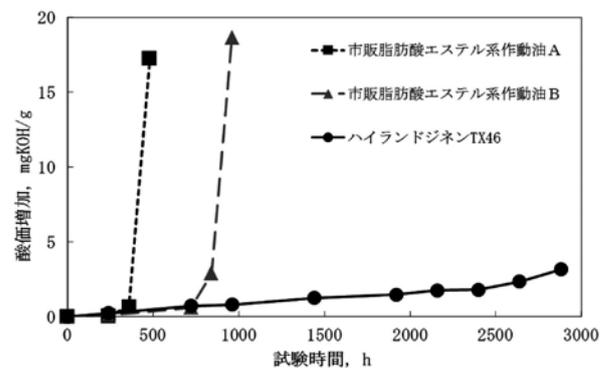


図 5 Dry-TOST における酸価増加

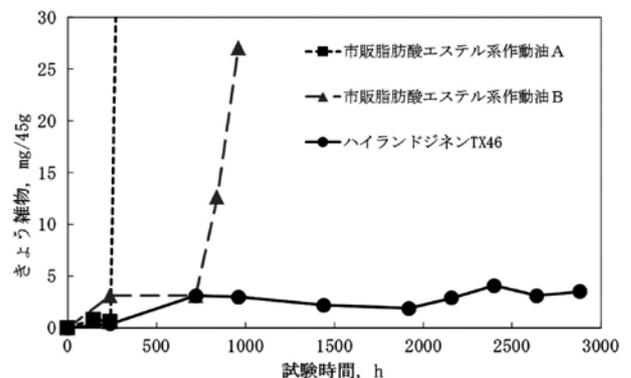


図 6 Dry-TOST におけるきょう雑物の推移

3.2 ハイランドジネン TX の耐摩耗性

脂肪酸エステル系作動油の耐摩耗性を向上させるには、摩耗防止剤の選定が重要である。ハイランドジネン TX では脂肪酸エステルに最適な摩耗防止剤を配合することで、耐摩耗性の向上を検討した。ハイランドジネン TX の耐摩耗性を四球試験で評価した(図7)。ハイランドジネン TX は従来の脂肪酸エステル系作動油よりも摩耗痕径が小さく、優れた耐摩耗性を有していることがわかる。

また、ハイランドジネン TX を用いて、実際の油圧ポンプでの耐摩耗性を評価した。評価は ASTM D7043 に規定されている V104C ベーンポンプ試験を実施した。本試験は油圧ポンプを用いて油圧作動油の耐摩耗性を評価する試験であり、耐久試験前後のポンプの摩耗量(ベーン+リング)を評価する。ISO 規格(ISO 11158, HM)では、250 時間後におけるポンプの摩耗量が 150mg 以下であることを合格基準としている。ハイランドジネン TX での試験結果は図8のとおりであり、ISO 規格を満足するだけでなく、500 時間後でもポンプの摩耗量が少ないことを確認した。

このように、ハイランドジネン TX シリーズは四球試験だけではなく、実際の油圧ポンプでも優れた耐摩耗性を実証している。一部のポンプメーカーからリコメンドを取得し、展開を拡大しつつある。

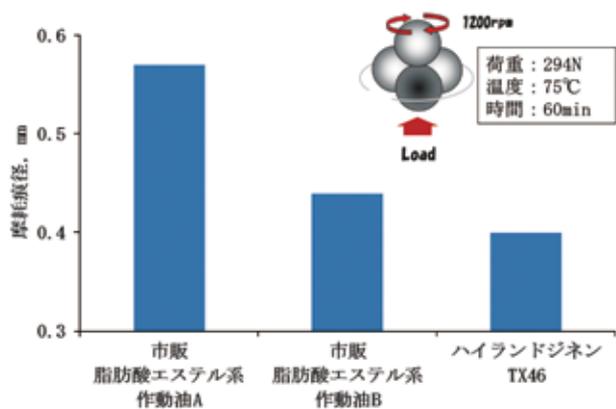


図7 四球試験における耐摩耗性の評価結果

3.3 ハイランドジネン TX の金属材料との適合性

油圧ポンプで使用される黄銅には、亜鉛などの両性金属が含まれているが、両性金属は酸に溶解しやすい性質がある。脂肪酸エステルは脂肪酸が原料であるため、未反応の脂肪酸が残存した場合、黄銅から亜鉛などの金属が溶出し、黄銅を脆化させてしまう場合がある。このことから、ハイランドジネン TX では亜鉛の溶出を抑制することで、黄銅との適合性向上を検討した。

図9は、亜鉛材料(エルボー)を脂肪酸エステル系作動油に120℃で30日間浸漬させて、亜鉛の溶出量を測定した結果である。従来の脂肪酸エステル系作動油では顕著な亜鉛の溶出が確認されたが、ハイランドジネン TX では亜鉛の溶出がほとんどないことがわかる。また、実際の油圧ポンプに使用されている黄銅を用いて、同様の浸漬試験を実施した。浸漬試験前後における強度変化(ビッカース硬さ)を図10に示す。図9で亜鉛の溶出が確認された従来の脂肪酸エステル系作動油では、浸漬後にビッカース硬さの値が小さくなっており、黄銅の強度低下が確認された。一方、ハイランドジネン TX に浸漬した場合では、黄銅の強度低下は確認されなかった。

このように、ハイランドジネン TX は黄銅に含まれる亜鉛の溶出を抑制することで、従来の脂肪酸エステル系作動油よりも黄銅との適合性を向上させている。

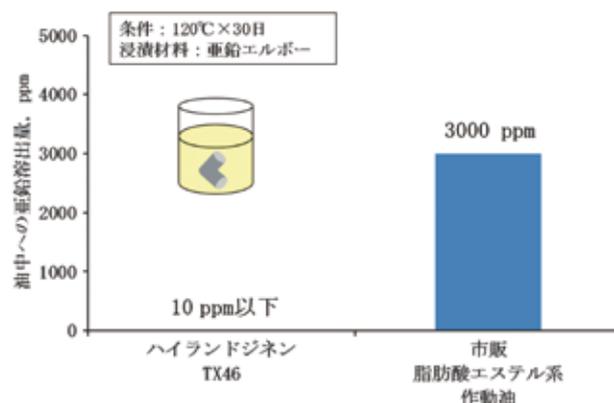


図9 浸漬試験後の亜鉛溶出量

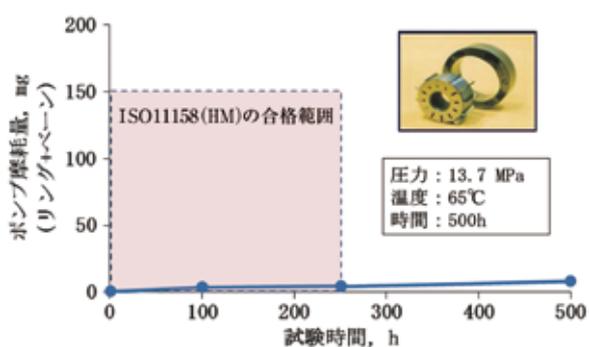


図8 V104C ベーンポンプ試験における耐摩耗性評価結果 (合格基準: 250h後のポンプ摩耗量が150mg以下)

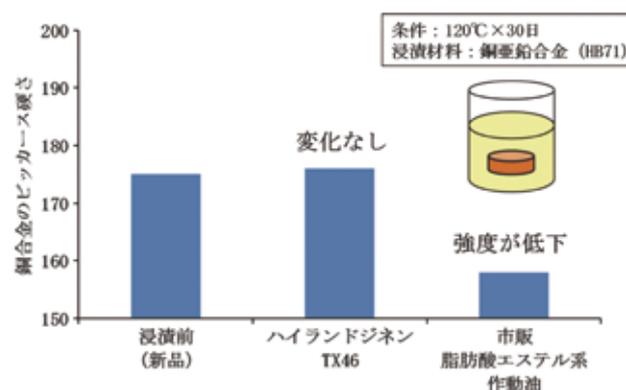


図10 浸漬試験前後における黄銅の強度変化

3.4 ハイランドジネン TX の一般性状

以上のように、ハイランドジネン TX では酸化安定性、耐摩耗性および非鉄金属との適合性の改善に成功している。ハイランドジネン TX の一般性状を表 5 に示したが、従来の脂肪酸エステル系作動油と同様、優れた生分解性や難燃性を有しており、粘度特性や低温流動性にも優れている。また、ハイランドジネン TX は (財) 日本環境協会によるエコマークの認定基準¹⁶⁾ に合格しており、エコマーク認定商品として登録されている。

表 5 ハイランドジネン TX シリーズの代表性状

試験項目	単位	VG46	VG56	
色 (ASTM)		L1.0	L1.0	
密度 (15℃)	g/cm ³	0.921	0.920	
動粘度	(40℃)	mm ² /s	46.8	51.4
	(100℃)	mm ² /s	9.37	10.3
粘度指数		189	194	
流動点	℃	-37.5	-27.5	
引火点 (COC)	℃	320	320	
燃焼点	℃	368	368	
さび止め性 (蒸留水, 60℃, 24h)		さびなし	さびなし	
生分解性 (OECD 301B)	%	60以上	60以上	
エコマーク認定番号		14 110 001		

4. おわりに

脂肪酸エステル系作動油の特徴を解説し、課題として酸化安定性、耐摩耗性および非鉄金属との適合性に課題があることを説明した。さらに、これら課題を克服するための具体案として、次世代脂肪酸エステル系油圧作動油・ハイランドジネン TX を紹介した。ハイランドジネン TX は 2014 年 4 月に発売を開始したが、既に風力発電装置での生分解性作動油、圧延設備での難燃性作動油として採用されている。ハイランドジネン TX の適用によって、環境負荷の低減および設備の安全操業に貢献できれば幸いである。

－ 引用文献 －

- 1) 三本信一・小西徹・齋藤正典；石油学会第 47 年会受賞講演, 14 (2004)
- 2) 安倍川利治・広沢敦彦；石油製品討論会, 111 (2009)
- 3) 置塩直史；トライボロジスト, 59, 7, 400 (2014)
- 4) Honald, S；Review of the Current Situation, The Lubrizol Corporation (1993)
- 5) Lou A.T Honary・Erwin Richter；Biobased Lubricants and Grease, WILEY 編, 2001 年, p.188
- 6) J.f.Carpenter；Lub.Eng, 50, 5, 359 (1994)
- 7) J. F. カーペンター・山内弘 (訳)；トライボロジスト, 39, 4, 330 (1994)
- 8) 落合正巳・波多野和弘；トライボロジスト, 45, 4, 286, (2000)
- 9) 菅原常年；フルードパワー, 24, 3, 49, (2010)
- 10) 川本英貴・吉川文隆；トライボロジスト, 59, 7, 407, (2014)
- 11) V.N.Bakunin & O.P.Parenago；J.Synth.Lub, 9, 2, 3073 (1992)
- 12) 稲葉恵一・平野二郎；新版 脂肪酸化学 第 2 版, 幸書房, 1990 年, p169
- 13) I.Mnami&S.Mitsumine；Tribology Letters, 13, 2, 95 (2002)
- 14) 平尾佳二・長谷川敏晃・木寺洋介・目見田通政・南一郎；トライボロジスト, 48, 9, 734 (2003)
- 15) 武田健吾；油空圧技術, 12, 36, (2008)
- 16) 公益財団法人 日本環境協会 エコマーク事務局；エコマーク商品類型 No.110, 生分解性潤滑油 Ver.2.6 認定基準書 (2012)