

研究室配属 実験レポート

# 自動酸化反応に注目した潤滑油管理方法の検討

平成13年3月

高知工科大学

工学部 物質・環境システム工学科

1010001 飯塚 宏平

## 目次

概要	1ページ
1. はじめに	2ページ
2. 実験方法	3ページ
2-1. 過酸化物価 POV測定	
2-2. 全酸価 TAN測定	4ページ
2-3. 四球摩擦試験	
2-4. 酸化試験	
3. 結果	5ページ
3-1. 菜種油	
3-2. TMP-C7	6ページ
3-3. 実機オイル分析	7ページ
3-4. 酸化防止剤の効果	8ページ
4. まとめ	
5. 謝辞	
6. 参考文献	

## 概要

潤滑油は徐々に劣化し消耗する。この劣化の要因のひとつである酸化反応に注目し、オイルの性能変化をトレースした。自動滴定装置を用い、過酸化物価と全酸価の追跡を行った。過酸化物価はオイルの性能が低下する前に増加した。また全酸価もしだいに増加している。そのため定期的にオイル採取し、過酸化物価を追跡することでオイルの性能が低下する前に検知出来ることがわかった。そして初期の過酸化物価の上昇からオイルの変質を診断した。

キーワード：自動酸化反応、オイル分析、劣化モデル、パーオキサイド、  
メンテナンストライボロジー

## 1. はじめに

潤滑油は機械、設備、機器などの運動部分の摩擦、摩耗を減少させるために使われる。自動車のエンジンオイルは身近な例であるが、永久に使用することはできない。エンジンオイルは酸化反応などを起こし劣化するので、交換が必要になる。この交換時期はマニュアルに 5000km 走行毎と記されている。しかし実際の劣化は運転状況や周辺環境により異なる。

潤滑油の劣化する要因は自動酸化反応、熱分解による分解物の堆積、異物混入による分解促進などが文献によって知られている。実際の反応はこれらのファクターは複雑に絡み合っており起こるとされる。本研究はその中の酸化による因子を取り上げて解析した。

図 1 に走行試験に用いた車のエンジンオイルの性能トレースを示す。

各走行距離でサンプリングした油の性能を四球摩擦試験で評価した。劣化の進行度は車によって異なり、A 車、C 車は走行距離 5000km で著しく劣化が進行している。一方 B 車は走行前とほとんど変わらず、性能低下は A、C 車ほど顕著ではない。このことから

オイル劣化は、走行距離よりも運転条件などの要因に依存することがわかる。故障などトラブルを起こさないために、油の劣化をトレースし適正に管理する必要がある。本研究では劣化の大きな要因である酸化反応に注目した。オイル分析による診断で潤滑油の酸化の過程を追跡する。そして使用限界に至る前、初期段階の劣化を検知できるようにした。

酸化は潤滑油の寿命を作用する原因になる。図 2 に酸化反応による一般的な劣化モデルを示す。潤滑油は初期の早い段階で過酸化物の増加が起こり、その後酸化物が増加する。その後徐々に粘度の上昇が起こる。この変化は各測定法で追跡することができる。過酸化価測定で過酸化物の増加を、全酸価測定でカルボン酸などの酸化物の増加を測定できる。さらに粘度上昇や縮重合物の生成による潤滑油の性能低下を、四球

式摩擦試験で評価する。このモデルに基づきオイル分析を行い、潤滑油が劣化し機械の故障が起こらないように経時変化を追跡し、オイルの状態を診断する。その注目点は過酸化物の増加である。性能劣化の起こる前の初期段階から潤滑管理を行う。

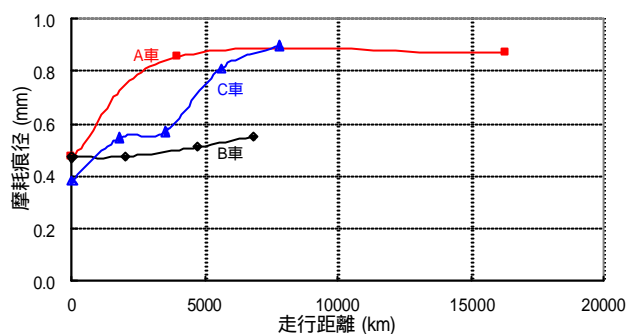


図1 実車走行とオイル劣化の相関

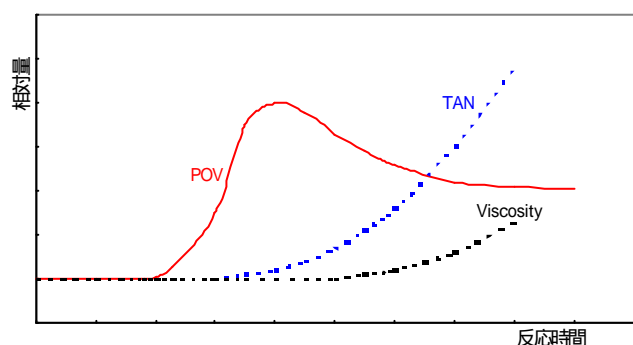


図2 酸化に伴う劣化モデル

潤滑油が使用中に酸化されるメカニズムはすでに文献で明らかになっている。酸化反応は基油の炭化水素が自動酸化することである。自動酸化反応は有機物が空気中の酸素と反応して酸化物になることをいう。人為的に酸化物を加えずに反応が進行するので「自動酸化」と称される。これまでに反応機構は詳しく解

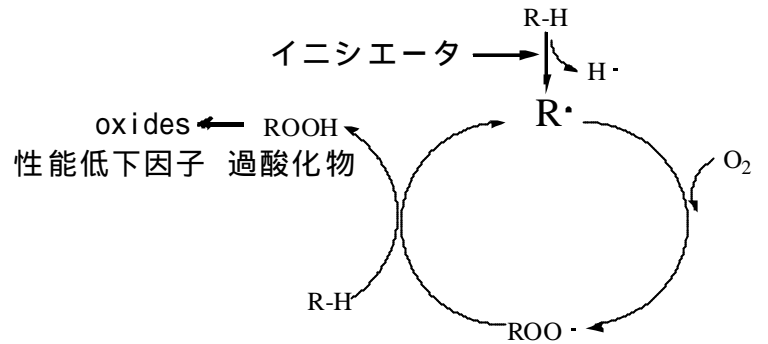


図3 自動酸化反応

析されている。文献 1 を引用し図 3 に炭化水素をモデルにした自動酸化の過程を記す。

R-H は酸化される炭化水素分子、横に・を付したものはラジカルを示す。炭化水素は酸素の存在下で、熱、金属の触媒作用などのイニシエータによって分子中の結合力の弱い C-H 結合が切れる。そして脱水素が起きて、ラジカル R· になる。ラジカルは酸素と反応し過酸化物ラジカル

ROO· を生成する。ROO·、R· は新たな炭化水素分子を酸化し過酸化物 ROOH となる。この反応は連鎖停止反応が起こるまで起こり、ラジカル連鎖反応によって、酸化反応は加速度的に進行していく。

過酸化物生成の後、これが中間生成物としてさらにアルコール、ケトンへと酸化されていく。そしてカルボン酸、オキシ酸、ヒドロキシ酸などの酸化物となる。これらは二次生成物として、エステル生成やオキシ酸などの重縮合による重縮合物の生成を招く。

酸化生成物の過酸化物やカルボン酸は金属を浸し、腐食を生じさせる。二次生成物は油の粘度上昇や油に不溶性の重合物となる。これらはスラッジなどになって、潤滑系統や潤滑面に堆積し、付着物の形成が起こる。このような過程で酸化生成物がトラブルの原因につながる。

## 2. 実験方法

### 2-1. 過酸化物価 POV測定

炭化水素油などの自動酸化の過程で生ずる過酸化物の濃度を示す。過酸化物価の測定にヨウ素還元滴定法を使用した。反応式を図 4 に示す。ヨウ化カリウム

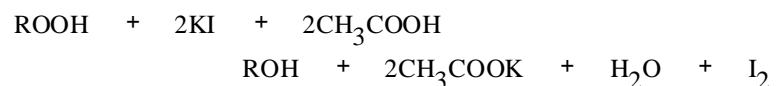


図4 ヨウ素還元滴定の反応

(KI) は過酸化物 (ROOH) で酸化されヨウ素 (I<sub>2</sub>) となる。さらに生じたヨウ素はチオ硫酸ナ

トリウム ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) で還元する二段階反応である。

試料を酢酸と 2-プロパノールを 1:1 に調製した滴定溶剤 30ml に溶解させる。そこにヨウ化カリウム水溶液 150g/100ml を 2g 加える。すると過酸化剤で酸化され溶液は赤褐色に呈色する。滴定試薬 0.01mol/l のチオ硫酸ナトリウムで滴定すると、還元され溶液が無色になる。この時消費したチオ硫酸ナトリウムの量から過酸化剤中に含まれる活性酸素の含有量が求められる。実験は図 5 に示す電気伝導度で検知する自動滴定装置を使用し、値は ppm で表記した。



図5 自動滴定装置

## 2-2. 全酸価 TAN測定

試料 1g 中の全酸性成分の中和に要する水酸化カリウムの mg 数で表す。油中の酸性物質、使用中に生成する酸化物などを定量する。

試料をトルエン、2-プロパノール、純水を 500:495:5 に調製した滴定溶剤 60ml に溶解させる。そして図 5 に示す自動滴定装置で滴定試薬 0.1mol/l の KOH2-プロパノールで滴定した。

## 2-3. 四球摩擦試験

四球式摩擦試験 (ASTM D 4172) は規格試験で玉軸受用の鋼球を 4 個用いる。試料容器に鋼球 3 個を固定させ、その上の回転軸に鋼球 1 個をのせる。試料容器を下から押し上げて負荷し、3 点の接触部に荷重を加える。そして回転球を回転させ摩擦させる。試験条件を表 1 に示す。試験後に 3 つの摩耗痕の直径を測り、平均値で比較した。

表1 摩擦試験条件	
四球式摩擦試験 (ASTM D 4172)	
回転数 (rpm)	1200
すべり速度 (m/s)	0.8
垂直荷重 (N)	392
接触圧 (GPa)	3.0
油温 ( )	75
試験時間 (min.)	60
試験片 材質	SUJ2
硬度 (HRC)	62

## 2-4. 酸化試験

劣化現象のさまざまなファクターの中で酸化に関する因子のみを抽出して、自動酸化反応から解析するため、フラスコ内で酸化試験を行った。

試験方法は図 6 に示すような装置を組んで行った。セパラブルフラスコに潤滑油を 6 割入れる。加熱温度は 100 で、混合空気の流量は 0.2L/min. 送入了。サンプリングはオイル分析のため必要量の油を採



図6 酸化試験装置

取する。そして採取した量の新油をフラスコへ加え、酸化試験を継続した。なお加熱温度 100 の設定は熱反応の因子を抑えるため、オイル採取のため冷却、再加熱の際は窒素ガスを送入した。採取した油は過酸化価、全酸価の測定と四球摩擦試験を行った。そして酸化試験前のリファレンスを含め、経時変化を追跡した。

### 3. 結果

#### 3-1. 菜種油

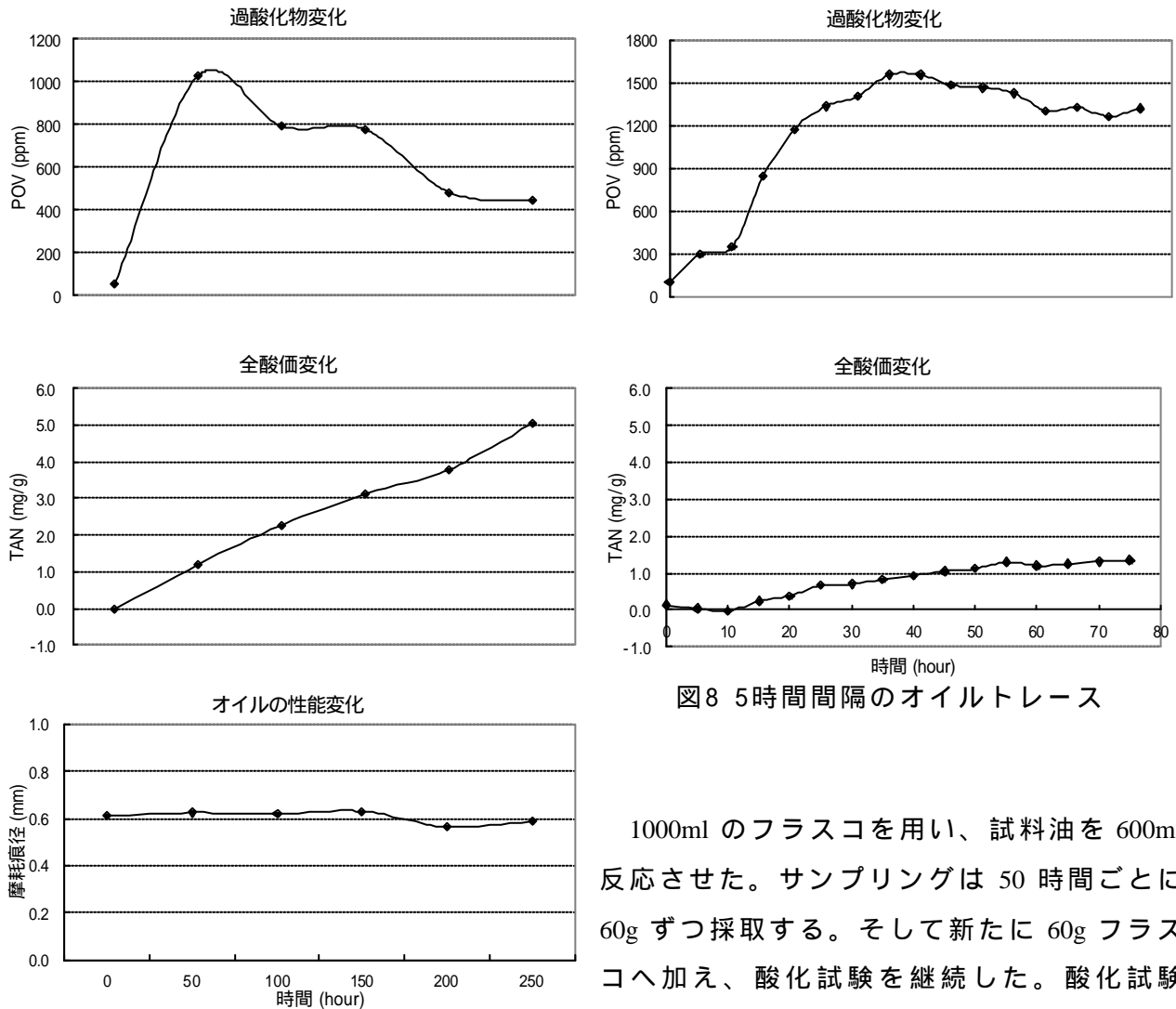


図7 50時間間隔のオイルトレース

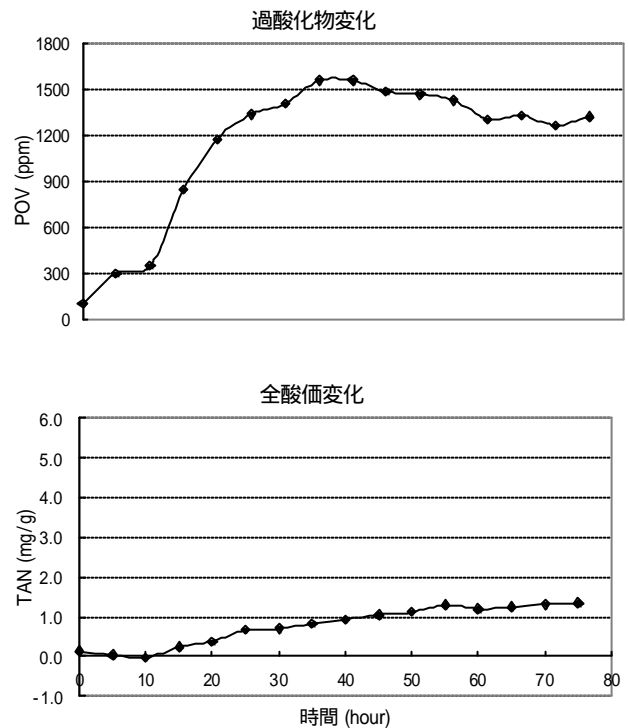


図8 5時間間隔のオイルトレース

1000ml のフラスコを用い、試料油を 600ml 反応させた。サンプリングは 50 時間ごとに 60g ずつ採取する。そして新たに 60g フラスコへ加え、酸化試験を継続した。酸化試験開始後、4 時間程度でオイルの色がオレンジ色に変色した。その後 12 時間程度経過時

にはもとの黄色に戻った。また 150 時間を超えた頃から徐々に粘度上昇が見られた。

ハイエルシン菜種油を用いた 50 時間ごとのオイル変化トレースを図 7 に示す。過酸化物は反応開始後 50 時間で著しく上昇した。測定の過程でヨウ化カリウム水溶液を試料に加えると、試料は濃い赤色に変色するので見た目にも過酸化物の高いことが判断できる。50 時間経過時に変曲点を取り、その後次第に減少した。全酸価は経過時間ごとに増加してい

る。酸化物の生成が時間経過にしたがって起こっている。劣化モデルにあるように過酸化  
物トレースで増加後変曲点をとっているが、これを中間体として酸化物に変化していると  
考える。一方この時のオイル性能を四球摩擦試験で評価した。オイル性能が低下すると摩  
耗痕は大きくなる。このオイルは 250 時間経過サンプルも試験前とほとんど変化してい  
ない。これらのトレースから過酸化物増加時にオイルの性能低下は起こっていない。

次にオイルの変色が見られた過酸化物増加時期の詳細を検討するため、サンプリング間  
隔を細かくした。図 8 はハイエルシン菜種油を 5 時間間隔でオイル採取したトレースであ  
る。この酸化試験でもオイルの変色が反応開始後 4 時間程度で起こり、オレンジ色にな  
った。さらに開始後 11 時間程度でもとの色に戻った。過酸化物は反応開始後すぐに増加し 40  
時間で変曲点をとった。全酸価は緩やかに増加している。この酸化試験より反応開始と共  
に増加している過酸化物の変化を追跡し、変曲点を越えた頃を知ることができる。

### 3-2. TMP-C7

500ml のフラスコを用い、300ml を反応さ  
せた。サンプリングは 50 時間ごとに行い、  
30g ずつ採取する。そして新たに 30g フラス  
コへ加え、酸化試験を継続した。

過酸化物と摩擦試験の測定変化を図 9 に  
示す。TMP-C7 は酸化安定性を向上させたエ  
ステル油である。分子内に不飽和結合をも  
たない構造をとる。一方菜種油などの植物  
油は炭素数 20 以下の飽和または不飽和の炭  
化水素である。ASTM 法で菜種油よりも優  
れた酸化安定性を示すことがすでに報告さ  
れている。過酸化物の上昇は反応開始から  
300 時間後に起こり、実験でも酸化安定性  
に優れていることがわかる。このオイルで  
も摩擦試験によるオイル性能は変化してい  
ない。オイル分析による過酸化物増加の追  
跡はこのオイルでも有望である。

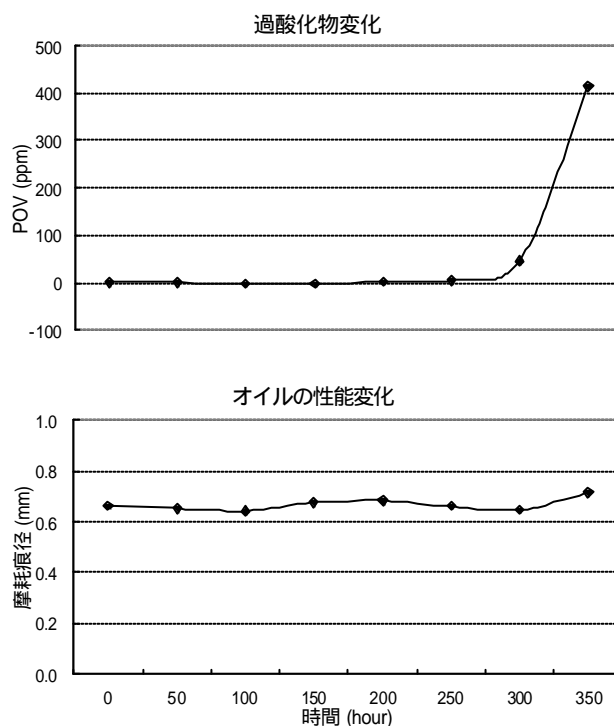


図9 TMP-C7のオイルトレース

### 3-3. 実機オイル分析

酸化試験に基づいて、実際の装置に使用されている油を評価した。実機に供されている  
潤滑油を過酸化物価、全酸価、摩擦試験の性能トレースの各測定法でトレースした。オイ  
ルは提供先で使用されている装置から約 2 ヶ月おきにサンプリングしたものである。

A オイルのトレースを図 10 に示す。過酸化物は 00/05/08 採取サンプルまでは 0ppm 程度で変化していない。00/07/07 採取サンプルになると 30ppm に増加が見られた。また全酸価も同じく 00/05/08 採取サンプルまでほとんど増加していないが、00/07/07 採取サンプルにかけ上昇しておりカルボン酸などの酸化物の生成が起きている。四球試験の性能トレースでは、摩耗痕の大きさは変化していない。

一方 C オイルのトレースは図 11 に示す。このオイルは 00/02/28 採取油で過酸化物が増加している。数値が負の値をとるのは酸化防止剤の影響である。四球摩擦試験の性能トレースは変化していない。このサンプルでも性能低下が起きる前に過酸化物の増加が起こっている。

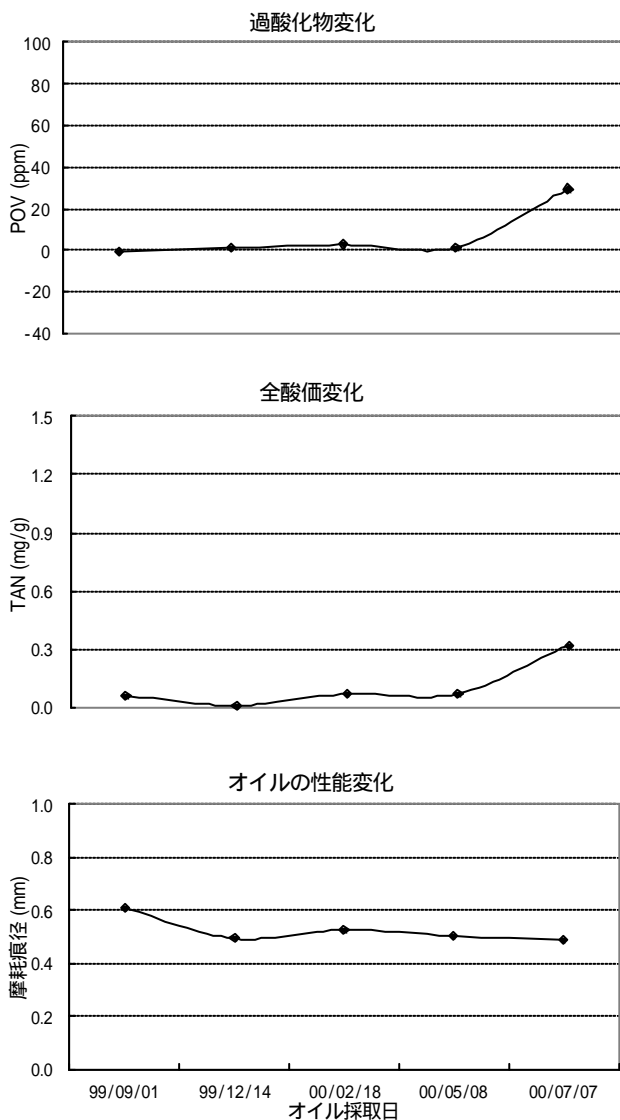


図10 A油のオイルトレース

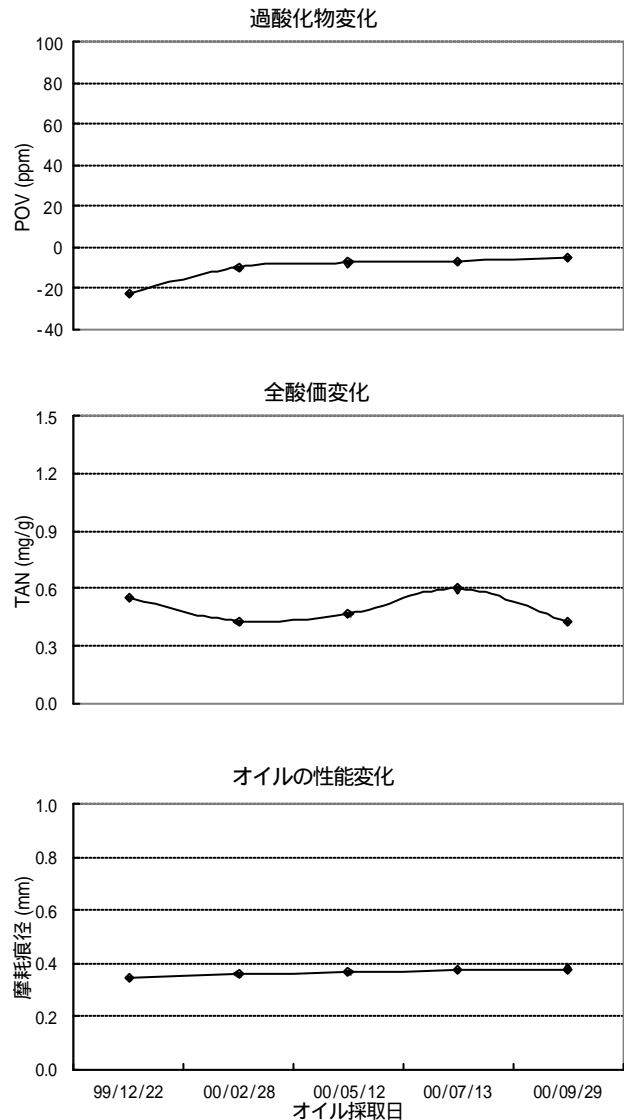


図11 C油のオイルトレース



### 3-4. 酸化防止剤の効果

実用オイルには酸化防止剤などの添加剤が含まれている。文献 1 より引用すると、図 12 に一例として ZnDTP を添加したときの反応を示す。

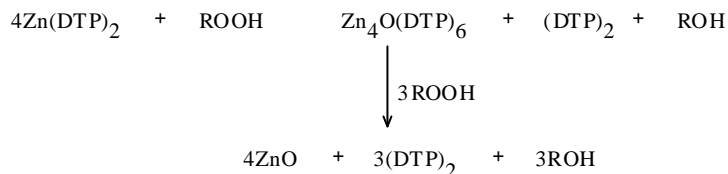


図12 過酸化物和酸化防止剤

過酸化物が增加するとオイル中の酸化防止剤は反応して消費される。図 13 はハイエルシン菜種油 10g に対し、10mmol/kg の ZnDTP を添加した酢酸エチル溶液を 1g ずつ加え、過酸化物の関係をトレースしたものである。POV の値が 0 になる ZnDTP 量で過酸化物を相殺している濃度である。

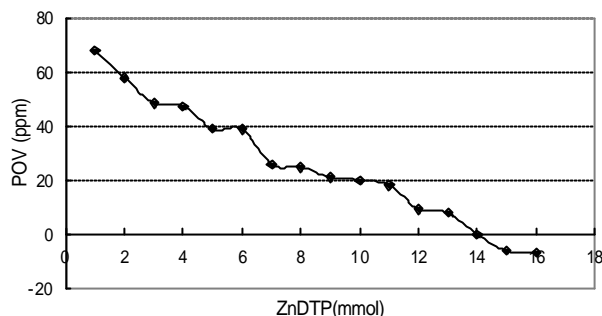


図13 過酸化物の添加剤トレース

## 4. まとめ

潤滑油の劣化現象の大きな要因である酸化反応を抽出し、酸化のメカニズムから検討した。酸化試験させたサンプルと実機からのサンプルの過酸化物価、全酸価、四球摩擦試験でオイルの状態を評価した。酸化反応によって過酸化物価がまず増加した。この過程ではオイルの色の変化が起こり、増加が進行すると過酸化物は変曲点をとることがわかった。その後全酸価が上昇し、オイル性能が次第に低下する。

エンジンオイルの例からオイル劣化は運転時間や走行距離よりも機械の運転状態に依存することがわかる。潤滑油としての性能低下が起こると、機械そのものを損傷する確率が高くなる。そのため早期発見することが重要であり、過酸化物トレース法が有望であることを実験的に示すことができた。本方法は化学プラントのような回転機のように実機でも適応可能であることが示された。

## 5. 謝辞

卒業実験を遂行するにあたり、試料の提供などをいただいた新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO)、日本ルーブリゾール株式会社厚木研究所、日本油脂株式会社油化学研究所、住友化学工業株式会社生産技術研究所に心から感謝申し上げます。最後に終始ご指導ご鞭撻を頂いた高知工科大学物質環境システム工学科南一郎助教授に心から感謝の意を表します。また研究室で実験に協力していただいた研究室のメンバーにも感謝いたします。

## 6. 参考文献

- 1) 南 一郎 : Influence of Aldehydes in Make-up Oil on Antioxidation Properties  
Lubrication Science 7-4, July (1995)