

劣化オイルの添加剤による再生効果とそのメカニズム

松本 正和（技術本部 技術企画部）

佐伯 隆（山口大学 大学院 理工学研究科）

大川 義人（技術本部 エンジニアリング部）

潤滑油や油圧作動油などのオイルが劣化した場合、当社は添加剤と浄油によるオイルの再生をメンテナンスサービスの一つとしてお客様に提供している。添加剤を用いた酸化生成物（オイルスラッジ）の分散、オイルの再生について、これまで分散の状態から浄油による劣化オイル再生へのメカニズムに不明な点が多かったが、山口大学との共同研究によりレオロジー学的見地からそのメカニズムを解明したので紹介する。

1. はじめに

産業用設備や自動車用エンジンなどに用いられる潤滑油や油圧作動油といったオイルは、その使用条件や環境の影響などにより性状が変化、劣化していく。オイルの劣化には、基油自身の劣化（主に酸化）、周囲からの異物（摩耗粉、塵埃、水分など）の混入による汚染および添加剤の劣化・消耗の三つの要素がある^{1,2)}。

酸化による劣化とは、オイルの主成分である炭化水素が酸素と化学的に反応し、部分酸化することである。酸化劣化はいったん反応が始まると、連鎖反応などにより劣化が進行し、最終的にはカルボン酸といった酸化劣化生成物を生成する。それが異物を巻き込みながら重合、縮合を繰り返して粘ちょう性のある塊（以下、オイルスラッジ^{3,4,5)}と呼ぶ）へと成長していく。

オイルスラッジが発生すると、オイルの性能が劣化するばかりでなく、油タンク、配管、電磁弁などの機器内部に固着し、油路の閉塞、電磁弁の動作不良といったトラブルの原因となる。また、機器内部にオイルスラッジが固着すると、更油や酸洗フラッシングだけでは完全に除去することは難しく、残留したオイルスラッジが新しいオイルの汚染源となって、短期間のうちにまたオイルが劣化してしまう。

当社では劣化したオイルに「添加剤」を加え、フィルターによって浄油する再生方法を確立しており、オイル管理技術とともにメンテナンスサービスの一つとしてお客様に提供している。これまで、製鉄業界をはじめとした産業分野において多くの実績をあげている^{3,4,5)}。

しかし、添加剤のオイルスラッジ除去効果については、主に実績から確認できているが、その作用（メカニズム）については、清浄分散剤がオイルスラッジを包み込んで油中に分散するという文献ベースの理論は分かるものの、分散の状態から浄油による劣化オイル再生へのメカニズムの実験による検証が不足していた。

そこで、添加剤による再生のメカニズムについて、以下

の三つの仮説を立てた。

- (a) 酸化したオイルの還元反応によるオイルスラッジの分解
- (b) 重合・縮合体の分散化によるオイルスラッジの早期剥離促進
- (c) 固形異物の凝集化による浄油フィルター捕集の改善

これらの仮説に対し、実際に劣化したオイルに添加剤を投与し、オイルスラッジの除去効果を評価した。さらに再生オイルのレオロジー特性とフィルター浄油したときの可視化実験から、添加剤によるオイルの再生メカニズムについても検討を行った。

2. 実験概要

検証にあたっては、劣化の要素に対する添加剤の効果の違いを明確にするため、実験的に酸化劣化のみをさせたオイルと、異物汚染と酸化劣化が組み合わさって劣化したケースとして実際に油圧設備で使用し、劣化したオイルの二種類の試料を用いた。

添加剤は、某添加剤メーカーによってスラッジを分散させる目的で開発されたものを用いた。金属系と無灰、両系統の清浄分散剤成分を含んでおり、前者は高温スラッジの分散に優れ、後者は低温スラッジの分散に優れていると言われている²⁾。

オイルの劣化状態と添加剤の効果の評価は、性状分析とメンブレンフィルター（材質：セルロース、孔径 $0.8\mu\text{m}$ ）でオイルをろ過しその残渣の観察を行った。また、粘度については二重円筒型回転粘度計（エルクエスト社製、Rheologia A-300）を、オイル中の固形物や凝集物の大きさについては動的光散乱方式粒径測定装置（大塚電子社製、ELS-Z2）を用いて測定を行った。

3. 実験結果

3.1 オイルの酸化劣化

酸素の存在下であれば、オイルは酸化劣化するが、酸化

速度は温度の影響を受けやすく、一般に温度が100℃以下では非常に遅く、200℃以上では著しく進行することが報告されている²⁾。酸化劣化オイルは、新油を大気開放したオイルバス内で120℃に保ち、長期間加熱および攪拌し作製した³⁾。そのときの全酸価の変化を図1に示す。

図1の結果より、新油を120℃で加熱すると、2週間を経過した頃から全酸価は急激に上昇し始め、4週間経つと新油の3倍の数値となった。これを赤外分光分析した結果(表1)、炭素と酸素の二重結合であるカルボニル基が検出されたことから、酸化劣化生成物が発生していると推定された。

同様のサンプルに対する粘度測定の結果を図2に示す。これより、120℃で劣化させたオイルの粘度は、4週間経過した時点で新油に比べ10%程度の上昇となった。100℃以下では全酸価、粘度ともに変化しないことを確認してお

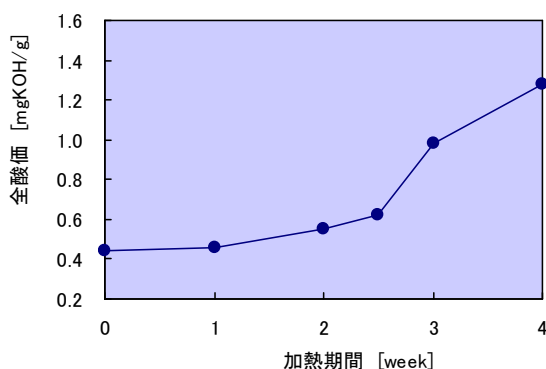


図1 加熱劣化時の全酸価

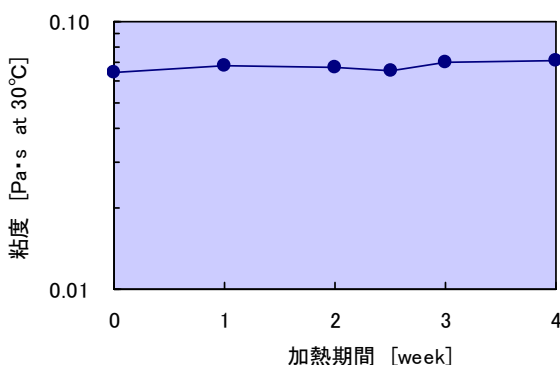


図2 加熱劣化時の粘度

り⁴⁾、酸化劣化した場合は酸化劣化生成物の発生により粘度が上昇する。

3.2 酸化劣化オイルに対する添加剤の効果

酸化劣化したオイルに対する添加剤の効果を検証するため、前項120℃で劣化させたオイルに添加剤を投与し、粘度の測定とオイルスラッジの状況変化を確認するためにメンブレンフィルター残渣の観察を行った。

新油から酸化劣化させた状況を含め、添加剤の投与量と粘度変化との関係を図3に示す。新油から酸化劣化したことにより粘度が上昇し、それに添加剤を投与することでさらに粘度は微増している。これは、添加剤には劣化したオイルを低粘度化する効果が無いことを示しており、粘度が微増したことは添加剤自体が高粘度であることに起因するものと考えられる。

オイルを加熱しながらサンプリングし、これをメンブレンフィルターでろ過してオイルスラッジを観察した。添加剤の量は3, 5, 10%とし、攪拌する場合としない場合を評価した。なお、管理温度は60℃とした。この結果、サンプル間でフィルター残渣の違いは見られなかった。その一例を図4に示す。オイルスラッジが細かく分解されれば、メンブレンフィルターの残渣も無くなっていくと思われるが、図4のように残渣が少なくなるような傾向は見られなかった。

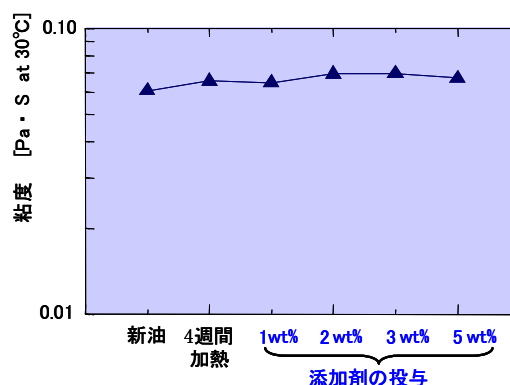


図3 劣化オイルに添加剤を投与したときの粘度

表1 加熱劣化オイルの赤外分光分析結果

120℃の加熱期間		新油	1week	2week	2.5week	3week	4week
吸光度 (Abs)	炭化水素結合のピーク (1376cm ⁻¹)	0.0408	0.0408	0.0411	0.0411	0.0408	0.0408
	カルボニル基のピーク (1715cm ⁻¹ 付近)	未検出	未検出	未検出	未検出	0.0024	0.0030
ピーク強度の割合*1 [%]		—	—	—	—	5.9	7.4

*1: ピーク強度の割合=カルボニル基のピーク Abs/炭化水素結合のピーク Abs×100

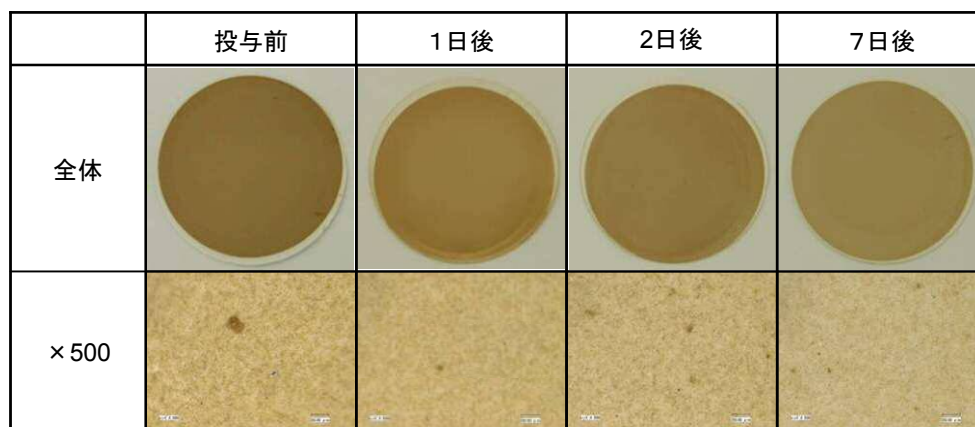


図4 酸化劣化オイルに添加剤を投与したときのメンブレンフィルター

従って、1項の仮説のうち、仮説(a)の効果を添加剤が持つならば、劣化オイルの低粘度化が見られ、メンブレンフィルターの残渣も減少することが予想されるが、前述した実験結果より、この仮説は否定されたことになる。

しかし、仮説(b)については、添加剤がオイルスラッジとなった酸化劣化生成物の集まりを細かく分散できたとしても、残渣を観察する際に細かく分散した酸化生成物が孔径 $0.8\mu\text{m}$ のメンブレンフィルターに捕捉され、あたかも分散化の効果が無かったかのように見えたと考えられる。この場合、フィルター全面に酸化劣化生成物が存在しているように見える。

一方、仮説(c)「固形異物の凝集化による浄油フィルター捕集の改善」については、この試料のオイルスラッジがもとも酸化劣化生成物のみの重合・縮合体であるため、凝集化しても残渣では判別できなかった可能性がある。

従って、さらに仮説(b)と(c)の検証を進めるため、以下の二点について評価を行うこととした。一点目は、試料を単純な酸化劣化したオイルではなく、異物汚染も含んだ劣化オイルを用いて実験を行い評価すること、二点目は、分散状態をさらに違った方法で評価することである。

3.3 実設備の劣化オイルに対する添加剤の効果

実際に油圧設備で使用され、劣化した油圧作動油を試料として使い、添加剤を投与して実験を行った。

この試料における添加剤の投与量と粘度の関係を図5に示す。このときも、酸化劣化したオイルと同様に、粘度は添加剤の投与量の増加によって微増している。

このオイルに添加剤を 5wt%、10wt%それぞれ投与した場合のオイルスラッジの状況変化について、メンブレンフィルター残渣の写真を図6および図7に示す。添加剤投与前は、茶色のオイルスラッジが数 μm 程度の大きさの黒い異物を巻き込んだ凝集体となり、数 $10\mu\text{m}$ 程度の塊となったものが多く見られた。

投与量 5wt% の場合は、2日後までは凝集体の大きさや存在量自体は減少する傾向が見られないが、5日後には凝集体の大きさが小さくなっている。投与量 10wt% の場合は、1日後から凝集体が細かくなっている様子がうかがえ、その後時間経過とともにその傾向は強くなり、5日後には数 μm 程度の異物が凝集することなく散在するようになっている。このことから、酸化劣化だけしたオイルの場合と違って、異物に汚染されその凝集も進んでいるような劣化の場合は、その凝集を分散させる添加剤の効果が明確に現れるものと考えられる。

また、メンブレンフィルターの残渣観察では $0.8\mu\text{m}$ より小さな異物はフィルターを通過してしまい、 $0.8\mu\text{m}$ 以上の大きな異物しか捕捉・観察できない。そこで、粒径計測装置を用いて、劣化オイルと添加剤投与後のオイルについて、オイル中の異物の粒度分布を詳細に測定した。測定には動的光散乱方式粒径計測装置（測定範囲 0.1nm ～ $10\mu\text{m}$ ）を使用した。

測定対象として、実機劣化オイルとそれに添加剤を 5wt%、10wt%それぞれ添加したものをを用いた。

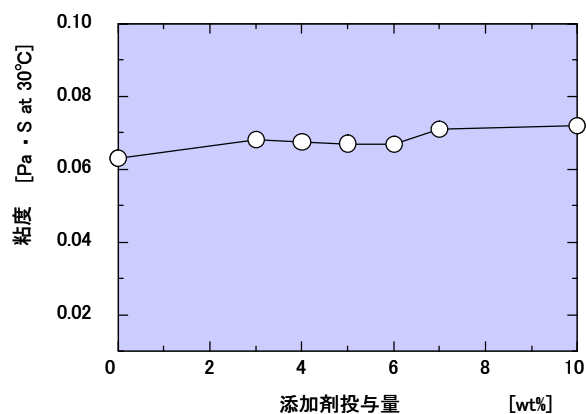


図5 実機劣化オイルに添加剤を投与したときの粘度

その平均径の結果を表 2 に示すが、添加剤の投与量 5wt%および 10wt%のどちらにおいても、凝集物の大きさが 1/5 程度の大きさになっている。この結果からも、添加剤によって凝集物が細かくなっていることが分かり、図 6 および図 7 における残渣の定性的な結果を定量的に裏付けるものとなった。なお、投与量については、5wt%と 10wt%で平均径はそれほど変わらないため、5wt%でも十分にその効果が発揮できることがうかがえる。

また、粒度分布測定結果を図 8 ~ 10 に示す。測定は各試料とも 3 回ずつ測定し、それぞれの粒度分布のラインをグラフに示している。

劣化オイルの粒度分布は 1 μ m 程度の固形物が最も多く、0.5 μ m から 10 μ m 程度までの大きさの固形物が存在している。投与量 5wt%では測定ごとに少しばらつきがあるが、度数のピークが 1 μ m より小さいサイズへシフトしている。投与量 10wt%では、測定ごとのばらつきは無く、5wt%と同様に度数のピークが 1 μ m より小さいサイズへシフトしている。また、投与量 5wt%および 10wt%ともに 10nm と 200nm 程度の 2 つにピークが見られ、その 2 つの大きさに近い固形物が多く含まれているものと考えられる。

残渣の観察状況と粒度分布の測定結果から、オイルが異物汚染を含んだ劣化状態にある場合には、添加剤は酸化生成物および異物の凝集体で大きな塊となっているものを nm オーダーまで小さくすることが確認できた。通常、油圧設備に使われる機器で部品同士のクリアランスは狭小なもので数 μ m レベルであるため、nm オーダーのものになればトラブルの原因になるとは考えにくい。

この実機劣化オイルを用いた実験結果から、本添加剤は仮説 (c) の効果は無く、仮説 (b) 即ち「重合・縮合体の分散化によるオイルスラッジの早期剥離促進」に効果があることが明らかになった。

表 2 実機劣化オイル中の固形物のサイズ

添加剤投与量 [wt%]	平均径 [nm]
0	269.6
5	54.9
10	46.1

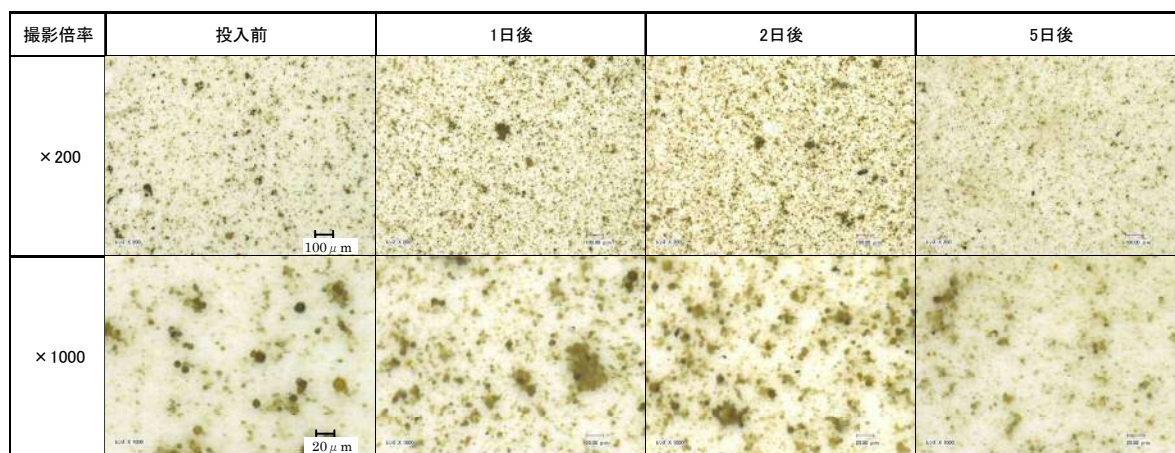


図 6 実機オイルに添加剤投与時のメンブレンフィルター残渣（投与量 5wt%）

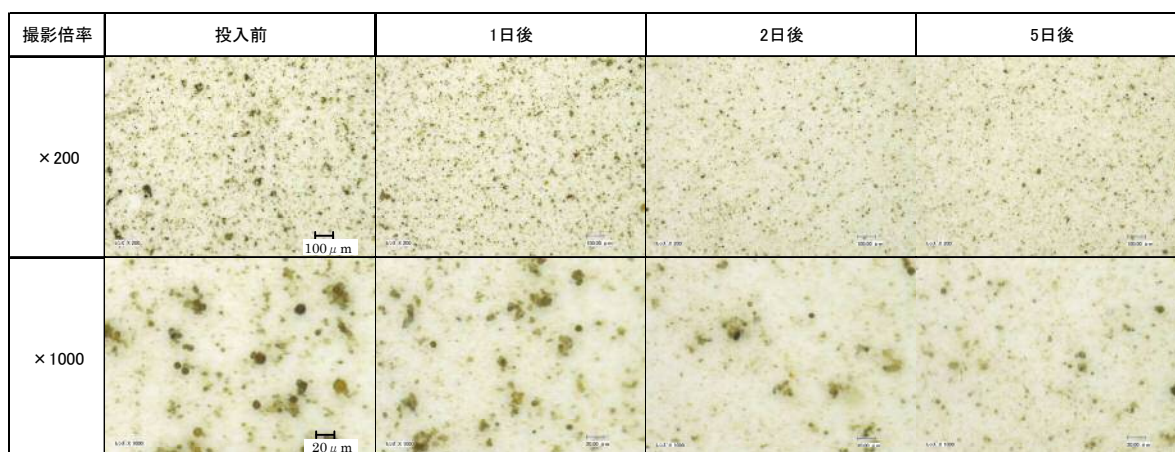


図 7 実機オイルに添加剤投与時のメンブレンフィルター残渣（投与量 10wt%）

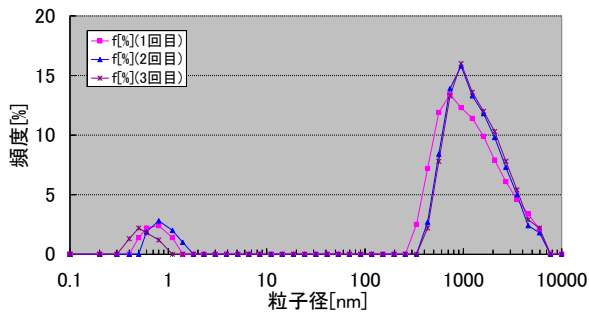


図 8 実機劣化オイル中の粒度分布

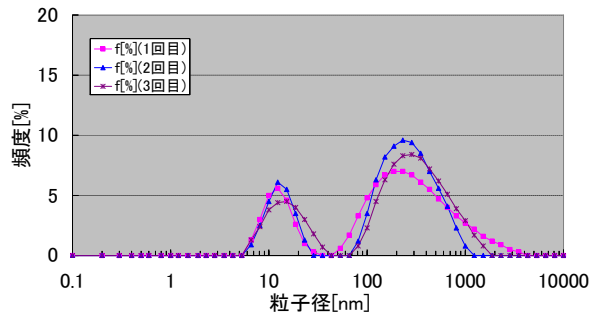


図 9 実機劣化オイル+添加剤 5wt%の粒度分布

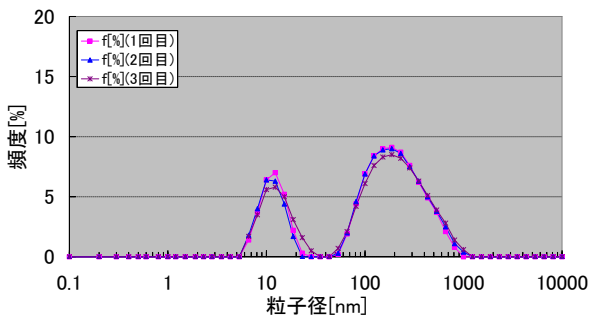


図 10 実機劣化オイル+添加剤 10wt%の粒度分布

3.4 固着オイルスラッジへの添加剤の効果

次に固着したオイルスラッジに対する添加剤の効果を確認するため、投与量 5wt%の添加剤を加えた新油に、油圧設備にて使われ、オイルスラッジが固着した機械部品を浸漬し、固着状況の変化を観察した。実験条件として、油温 60℃、攪拌有りの状態で実験を行った。また、比較対象として、添加剤を投与していない新油に浸漬した実験も行った。その結果を図 11 に示す。

実験開始後 8 日後の状況を見ると、添加剤が無いオイルの場合は固着状況に変化は見られないが、添加剤が入っているオイルの場合は、部分的に金属部が見えるようになり、オイルスラッジが剥離して無くなっていることが分かる。特に液面付近はその傾向が顕著に現れている。これは、攪拌により液面が上下し、その上下動によって液面付近には剥離を助長する力が働いていたものと考えられる。

また、実験後の添加剤入りのオイルについて、メンブレンフィルター残渣を観察した写真を図 12 に示す。実験前



図 11 固着オイルスラッジへの添加剤効果



図 12 浸漬実験後のオイルのメンブレンフィルター残渣

には見られなかった異物が非常に多く観察されており、部品に固着していたものがオイル中に分散されたと考えられる。

4. 考察

はじめに添加剤による再生のメカニズムについて三つの仮説を立てたが、本実験の結果より、添加剤は仮説 (b) 「重合・縮合体の分散化によるオイルスラッジの早期剥離促進」の効果を持つと結論づけられた。具体的にその効果をまとめると、

- (1) 劣化したオイル中において、添加剤は機器に固着したオイルスラッジを剥離する効果がある。
- (2) 剥離したオイルスラッジのうち、大きなものは浄油フィルターにより系外へ除去される。
- (3) 浄油フィルターを通過したオイルスラッジは、添加剤によりさらに微細化し、オイル中に懸濁状態で分散され、トラブルが起きにくい状態となる。

なお、機器のクリアランスを考慮すると、電磁弁で数 μm であり、 nm オーダーのオイルスラッジが直接トラブルの原因になるとは考えにくい。また、オイルに添加剤を加えることで粘性が微増するが、これは摩擦・摩耗性能に影響するレベルのものでは無い。したがって、添加剤はスラッジの早期剥離に有効であり、浄油フィルターで捕集し、一方捕集できないものは nm オーダーまで分散されている状況で、オイルの再生が可能になっていると結論づけられた。

5. おわりに

これまでは施工実績をベースに、施工前後の効果比較で添加剤の効果を確認するしかなかったが、今回の解明により、その効果をもたらすメカニズムを明確にすることができた。

最後に、今回の実験および分析にあたり、山口大学 佐伯先生よりレオロジー学的な見地から現象解明にあたる指導をしていただきましたことを、この場をお借りしてお礼申し上げます。

参考文献

- 1) 日本トライボロジー学会編：トライボロジーに基づくメンテナンス(カテゴリー I), (株)潤滑通信社, pp.242-245, (2011)
- 2) 日本トライボロジー学会編：トライボロジーハンドブック, (株)養賢堂, pp819-822, (2001)
- 3) 松本正和：環境負荷を考慮したオイル管理とトラブル低減技術 - オイル Dr. サービス -, 潤滑経済, 532, pp. 10-14, (2009)
- 4) 松本正和：オイル Dr. サービス, 高田技報, 18, pp. 20-21, (2008)
- 5) 松本正和, 橋本孝文, 炭矢芳男, 石原由浩：油圧設備のオイル管理とその対策, 日本設備管理学会 秋季研究発表大会, pp. 187-190, (2007)
- 6) 松本正和：レーザー光によるオイルスラッジ生成判定方法の開発, 高田技報, 21, pp. 27-28, (2011)



松本 正和 Masakazu Matsumoto
(株)高田工業所 技術本部 技術企画部
企画グループ グループ長