特集≫ 地球温暖化対策·環境対策·環境対策工

生分解性作動油

次世代脂肪酸エステル系作動油

小 川 仁

建設機械より漏洩した油圧作動油は、河川や土壌等に混入し自然環境に影響を及ぼす可能性がある。 ISO14001 に代表されるよう、環境に対する企業の取組姿勢が問われており、生分解性作動油の検討、使 用は不可欠の課題である。

本稿では、環境保護の観点から生分解性作動油の技術的課題および次世代脂肪酸エステル系作動油の特徴を紹介する。

キーワード:脂肪酸エステル、油圧作動油、環境保護、生分解性、建設機械、次世代油

1. はじめに

近年,地球環境問題が注目されており,潤滑油の河川,海水および土壌への漏洩対策も重要な課題となっている。機械に使用される潤滑油の多くは鉱油を基油として製造されているが,一般的に鉱油は自然界で分解されにくく,長期間にわたり残存する。漏れないように対策をとることが一番望ましいが,万が一,自然界に流出してしまった際のことを考え,自然界の微生物に分解されやすい生分解性潤滑油に対する要望が高まりつつある。

建設機械においても、施工時の突発的な油圧作動油 の漏れや拡散が起こった際、環境汚染の観点から環境 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が注目されている。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^{1)~4)}。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高粘 度油は生分解性が乏しい 3), 4)。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 5)。

表-1 主な生分解性試験

試験法		生分解度の算出方法		
	OECD 301B	二酸化炭素の生成量を測定		
OECD法	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 $^{1)~~4)}$ (CEC-L-33-T-82 法 *)

基材名	生分解度,%
鉱油	$15 \sim 35$
ホワイトオイル	$25 \sim 45$
PAO ① (100℃動粘度が 4 mm²/s 以下)	50 ~ 80
PAO ② (100℃動粘度が 6 mm²/s 以上)	5 ~ 30
植物油	$70 \sim 100$
合成エステル① (ポリオールエステル)	$70 \sim 100$
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)	$70 \sim 100$

※ 現在は, CEC-L-33-T-94 法

以上のように、生分解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、今後も環境保護の観点から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。後述、次世代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。

2. 生分解性潤滑油

(1) 建設機械用生分解性作動油

生分解性潤滑油の開発・使用は、特に多数の国が水源を一緒にする欧州で活発であり、ドイツやスイス等では条例により、郊外・森林等特定地域での作業には生分解性潤滑油の使用が義務づけられている。現在、日本国内においては生分解性潤滑油の使用は義務づけられていないが、(社)日本建設機械化協会規格(JCMAS)では建設現場における油の漏洩対策の一環として、建設機械用生分解性作動油の品質・性能を追究した規格(HKB)が制定されている。環境や生態系保護に対する意識がさらに強くなっており、油圧作動油の漏洩は機械ユーザーにとって無視できる問題ではなくなっている。必然的に生分解性作動油の使用がますます普及すると思われる。

(2) エコマーク

エコマークは「第三者認証による自主的な環境ラベル」であり、側日本環境協会が ISO14024 の規定に則って運営されている。日常生活に伴う環境への負荷の低減などを通じて、環境保全に役立つと認められる商品に「エコマーク」を付けることにより、商品の環境的側面に関する情報を広く社会に提供し、環境に優しくありたいと願う消費者による商品の選択を促すことを目的としている。

3. 脂肪酸エステル系作動油における課題

(1) 脂肪酸エステル系作動油の特徴

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。基油の脂肪酸エステルは、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

表一3 脂肪酸エステル系作動油の主な特徴

長所	短所
・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	・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

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 6 。

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、生分解性等に優れるが、鉱油に比べて酸化安定性、耐摩耗性および金属適合性などが劣るため、管理を怠るとトラブルに至る可能性があった。

(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。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。)、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適用されている。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。)。

(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、欧州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

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	×	0	0	
粘度特性・低温流動性	0	0	0	
入手性・コスト	0	0	×	
分類	植物油	合成エステル	合成エステル	

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^{7).8)}。

(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⁹。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る。

4. 次世代脂肪酸エステル系作動油

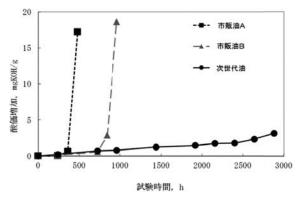
上述のとおり、従来の脂肪酸エステル系作動油では酸化安定性、耐摩耗性および金属材料との適合性に課題があった。これらの課題を克服するためには適切な基材(エステル)の選定と新規な発想に基づく添加剤処方が必要である。そこで、生分解性を有した次世代脂肪酸エステル系作動油を開発したので、その各種性能を紹介する。

(1) 次世代脂肪酸エステル系作動油の酸化安定性

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。

次世代脂肪酸エステル系作動油(以下,次世代油という)および市販脂肪酸エステル系作動油(以下,市販油という)を用いて,酸化安定性試験(Dry-TOST)を実施した。酸価増加を図—1,きょう雑物量の推移を図—2に示す。次世代油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、次世代油は従来の市販油よりも寿命が 長く、油圧作動油の交換時間の延長が期待できる。



図— 1 Dry-TOST における酸価増加

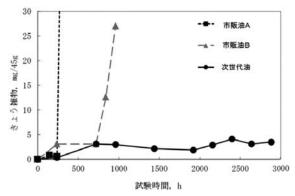
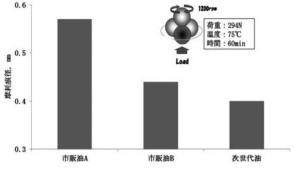


図-2 Dry-TOST におけるきょう雑物の推移

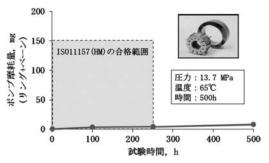
(2) 次世代油の耐摩耗性

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。次世代油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。図—3に次世代油の耐摩耗性を四球試験で評価した結果を示す。従来の市販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、次世代油を用いて、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



図一3 四球試験における耐摩耗性の評価結果



図―4 V104 ベーンポンプ試験における耐摩耗性評価結果 (合格基準:250 h 後のポンプ摩耗量が 150 mg 以下)

150 mg 以下であることを合格基準としている。次世代油での試験結果は図—4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、次世代油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。

(3) 次世代油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、次世代油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─5は、亜鉛材料(エルボ)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。従来の市販油では顕著な亜鉛の溶出が確認されたが、次世代油では亜鉛の溶出が

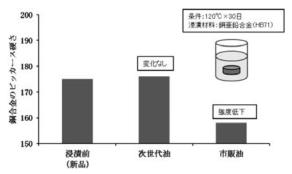
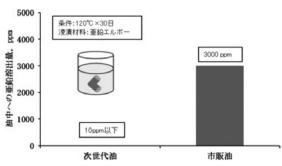


図-5 浸漬試験後の亜鉛溶出量



図―6 浸漬試験前後における黄銅の強度変化

表—5	次世代油の代表性状	

	我 5 水區	て油の代表性状		
項目	種類	単位	次世代油	建設機械用生分解性作動剂 (HKB)性能基準 ¹⁰⁾
切口				常温用 低温用
粘度区分			ISO VG46	VG46 VG46L
密度	15℃	g/cm ³	0.921	報告
色相	ASTM		L1.0	報告
引火点	C.O.C	$^{\circ}$	300 以上	報告
動粘度	40℃	mm ² /s	46.8	41.4 以上 50.6 以下
	100℃	mm ² /s	9.37	6.8 以上
低温粘度	−20°C	mPas	1300	- 5000 以下
流動点		$^{\circ}$	- 37.5	-30以下
酸価		mgKOH/g	0.37	報告
水分		ppm	200 以下	1000 以下
銅板腐食			1	1 以下
さび止め性	蒸留水		さびなし	さびなし
	24℃		0/0	50/0
泡立ち性	93.5℃		0/0	50/0
	93.5℃後の 24℃		0/0	50/0
FZG 試験		不合格ステージ	12	8以上
V104C ベーンポンプ試験	リング摩耗量	mg	3.5	120 以下
(250 時間)	ベーン摩耗量	mg	0.7	30 以下
A 0 D . 18 2 2 - 2 A T A	粘度変化率	%	3	10 以下
A2F ポンプ試験 (35MPa, 500 時間 , 80℃)	酸価増加	mgKOH/g	0.45	2.0 以下
(35MPa, 500 時间, 80 C)	きょう雑物	mg/100 ml	0.9	10 以下
	銅の質量変化	mg/cm ²	-0.02	報告
加水分解安定性	銅変色		1	報告
	油層酸価値増加量	mgKOH/g	0.28	報告
耐荷重試験(シェル4球式)	融着荷重	N	1569	1235 以上
耐摩耗試験(シェル4球式)	294N, 1200rpm, 60min, 75℃	mm	0.47	0.6 以下
摩擦特性	SAE No.2 (µs)		0.08	0.07 以上
理性に対すて其准	生分解度 (OECD 301B)	%	60 以上	60 以上
環境に対する基準	急性毒性 (96h LC50)	mg/L	100 以上	100 以上

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—6に示す。図—5で亜鉛の溶出が確認された従来の市販油では、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、次世代油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、次世代油は黄銅に含まれる亜鉛の溶出 を抑制することで、従来の市販油よりも黄銅との適合 性を向上させている。

(4) 次世代油の性状

以上のように、次世代油では酸化安定性、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。また、次世代油の一般性状を表一5に示すが、一般社団法人日本建設機械施工協会(JCMAS)が定めている建設機械用生分解性作動油(HKB)の性能基準 10 を満足している。更に、次世代油は公益財団法人日本環境協会によるエコマークの認定基準 11 も合格しており、エコマーク認定商品として登録されている。

5. 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¹²⁾。さらに、これらの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作動油を紹介した。

欧州の建設・工事現場で使われる建設機械では、早くから生分解性の油圧作動油を採用されるなど環境対応への取組みがなされてきた。世界共通で環境保護という大きな課題がある中、日本の建設・工事現場で使用される建設機械に、次世代脂肪酸エステル系作動油を適用することによって、地球環境に貢献できれば幸いである。

J C M A

《参考文献》

- 1) Honald, S: Review of the Current Situation, The Lubrizol Corporation (1993)
- 2) Lou A.T Honary·Erwin Richter; Biobased Lubricants and Grease, WILEY 編. 2001 年, p.188
- 3) J.f.Carpenter; Lub.Eng, 50, 5, 359 (1994)
- 4) J. F. カーペンター・山内弘(訳);トライボロジスト, 39, 4, 330 (1994)
- 5) 落合正巳・波多野和弘;トライボロジスト, 45, 4, 286, (2000)
- 6) 川本英貴・吉川文隆;トライボロジスト,59,7,407,(2014)
- 7) I.Mnami&S.Mitsumine; Tribology Letters, 13, 2, 95 (2002)
- 8) 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)
- 9) 武田健吾;油空圧技術, 12, 36, (2008)
- 10) 社団法人日本建設機械化協会;建設機械用生分解性油圧作動油 ICMAS P 042 (2004)
- 11) 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)
- 12) 置塩直史; ENEOS technical Review 57, 1, 33 (2015)



[筆者紹介] 小川 仁 (おがわ ひとし) JX 日鉱日石エネルギー(株) 潤滑油カンパニー 潤滑油販売部 工業用潤滑油グループ 担当マネージャー