

論文 / 著書情報  
Article / Book Information

題目(和文)	回転機械の使用温度限界向上のための潤滑油およびグリースの劣化起因事象の解明
Title(English)	
著者(和文)	横山 文彦
Author(English)	Fumihiko Yokoyama
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:乙第4114号, 授与年月日:2015年3月31日, 学位の種類:論文博士, 審査員:益子 正文,久保内 昌敏,関口 秀俊,青木 才子,和田 雄二, 京極 啓史,若林 利明
Citation(English)	Degree:, Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:乙第4114号, Conferred date:2015/3/31, Degree Type:Thesis doctor, Examiner:,,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

# 回転機械の使用温度限界向上 のための潤滑油およびグリース の劣化起因事象の解明

株式会社 **IHI**

技術開発本部 R&D テクノセンター

基盤技術部 横山文彦

<b>第一章 「序論」</b>	
1.1. 緒言	1
1.2. 回転機械の開発動向	2
1.2.1. ガスタービン	2
1.2.2. 車両用過給機	8
1.2.3. 船用大型ディーゼルエンジン用過給機	10
1.2.4. 圧縮機	10
1.3. 潤滑油およびグリースの技術課題	12
1.4. 本研究の目的と内容	14
<b>第二章 「示差熱天秤を用いた潤滑油の化学安定性評価手法の確立」</b>	16
2.1. 緒言	16
2.2. 実験	18
2.2.1. TG-DTA	18
2.2.2. TG-DTA の分析過程における残留物の分析	18
2.3. TG-DTA/IR 同時分析	18
2.4. 評価油種	19
2.5. 試験結果	21
2.6. 鉱油系タービン油についての TG-DTA 過程における潤滑油の劣化 進行過程	21
2.6.1. TG-DTA 曲線	21
2.6.2. TG-DTA の分析過程における容器内残留物の分析	22
2.6.3. TG-DTA の分析過程における発生ガスの分析	24
2.6.4. TG-DTA の雰囲気の影響	26
2.7. 各種合成潤滑油についての TG-DTA 過程における潤滑油の劣化 進行過程	28
2.7.1. エステル系ガスタービン油(POE)	28
2.7.2. ポリフェニルエーテル系潤滑油(PPE-R4P2E)	30
2.7.3. パーフルオロポリアルキルエーテル系潤滑油(PFPE-FZ)	32
2.8. 考察	34
2.8.1. TG-DTA における潤滑油の特性評価指標の検討	34
2.8.2. 各種合成潤滑油の TG-DTA 曲線と化学安定性の指標値	37
2.8.3. TG 曲線による酸化寿命予測, 適用可能温度域の推定	41
2.8.3.1. TG 曲線を基にした反応速度の算定	41
2.8.3.2. TG 曲線を基にした反応率およびオイル寿命の算定	45
2.9. 結言	47

<b>第三章「高温用潤滑油の適用温度限界の解明」</b>	48
3.1 緒言	48
3.2 評価油種	49
3.3 実験	50
3.3.1 化学安定性評価	50
3.3.1.1 酸化安定性の評価	50
3.3.1.2 デポジット形成傾向の評価	51
3.3.1.3 蒸発特性の評価	52
3.3.2 潤滑性能評価	53
3.3.2.1 境界潤滑領域での潤滑特性(耐摩耗性と焼付き荷重)の評価	53
3.3.2.2 流体潤滑領域での潤滑特性(油膜形成能)の評価	54
3.4 試験結果	56
3.4.1 化学安定性	56
3.4.1.1 酸化安定性	56
3.4.1.2 デポジット形成傾向	59
3.4.1.3 蒸発特性	60
3.4.2 潤滑性能	61
3.4.2.1 境界潤滑領域での潤滑特性(耐摩耗性と焼付き荷重)の評価	61
3.4.2.2 流体潤滑領域での油膜形成能の評価	63
3.4.2.2.1 エステル系ガスタービン油(POE)の油膜形成能	64
3.4.2.2.2 ポリフェニルエーテル系潤滑油(PPE)の油膜形成能	65
3.4.2.2.3 ポリオールエステル(POE)とポリフェニルエーテル(PPE)との混合油の油膜形成能	66
3.5 考察	70
3.5.1 化学安定性の観点での適用限界	70
3.5.2 潤滑性能の観点での適用限界	71
3.5.2.1 境界潤滑領域での潤滑特性の観点での適用限界	71
3.5.2.2 流体潤滑領域での潤滑特性の観点での適用限界	71
3.6 結言	72
<b>第四章「高温用グリースの寿命に及ぼすグリース諸特性の影響 の明確化と長寿命化」</b>	73
4.1 緒言	73
4.2 実験	74
4.2.1 グリースからの潤滑油の染み出し特性評価	74

4.2.2	遠心力による潤滑油の分離性評価	75
4.2.3	酸化安定性および蒸発特性の評価	76
4.2.4	グリース寿命の評価	77
<b>4.3</b>	<b>評価グリース</b>	<b>78</b>
<b>4.4</b>	<b>試験結果</b>	<b>79</b>
4.4.1	グリースからの潤滑油の染み出し特性	79
4.4.2	遠心力による潤滑油の分離性	80
4.4.3	酸化安定性および蒸発特性	81
4.4.4	グリース寿命	83
<b>4.5</b>	<b>考察</b>	<b>85</b>
4.5.1	グリースの緒特性とグリース寿命の関係	85
4.5.2	長寿命化のための最適グリース特性	89
<b>4.6</b>	<b>結言</b>	<b>91</b>
<b>第五章</b>	<b>「油の劣化を起因とするデポジットの発生条件および形成機構の解明」</b>	<b>92</b>
<b>5.1</b>	<b>緒言</b>	<b>92</b>
5.1.1	高温デポジット	93
5.1.2	気化成分由来デポジット	93
5.1.3	低温デポジット	94
5.1.4	油中不溶解分デポジット	95
<b>5.2</b>	<b>実験</b>	<b>96</b>
<b>5.2.1</b>	<b>デポジットの分析・比較</b>	<b>96</b>
5.2.1.1	高温デポジットと低温デポジットの分析	96
5.2.1.2	気化成分由来デポジットの分析	96
5.2.1.3	油中不溶解分デポジットの分析	96
<b>5.2.2</b>	<b>油の劣化起因事象への温度の影響</b>	<b>97</b>
<b>5.2.3</b>	<b>高温デポジットの剥離事象の再現と油極性の影響</b>	<b>98</b>
5.2.3.1	極性の高い油中でのデポジットの剥離事象	98
5.2.3.2	潤滑油極性のデポジットの形成傾向への影響	100
<b>5.2.4</b>	<b>気化成分由来デポジットの形成再現</b>	<b>101</b>
5.2.4.1	L0 および F0 の気化成分の分析	101
5.2.4.2	形成されるデポジット組成への温度の影響	102
5.2.4.3	気化成分由来デポジットの形成再現	103
<b>5.2.5</b>	<b>低温デポジットの形成再現</b>	<b>105</b>
<b>5.2.6</b>	<b>油中不溶解分デポジットの形成再現</b>	<b>106</b>
5.2.6.1	デポジットの前駆体である油中酸化劣化物の観察	106

5.2.6.2	基油タイプによる油中酸化劣化物の生成傾向の違い	107
5.2.6.3	油中不溶解分デポジットの形成再現	108
<b>5.3</b>	<b>試験結果</b>	<b>110</b>
<b>5.3.1</b>	<b>デポジットの分析・比較</b>	<b>110</b>
5.3.1.1	高温デポジットと低温デポジットの組成	110
5.3.1.2	気化成分由来デポジットの組成	112
5.3.1.3	油中不溶解分デポジットの組成	113
<b>5.3.2</b>	<b>油の劣化起因事象への温度の影響</b>	<b>114</b>
<b>5.3.3</b>	<b>高温デポジットの剥離事象の再現と油極性の影響</b>	<b>116</b>
5.3.3.1	極性の高い油中でのデポジットの剥離事象	116
5.3.3.2	潤滑油極性のデポジットの形成傾向への影響	119
<b>5.3.4</b>	<b>気化成分由来デポジットの形成再現</b>	<b>122</b>
5.3.4.1	L0 および F0 の気化成分の分析	122
5.3.4.2	形成されるデポジット組成への温度の影響	125
5.3.4.3	気化成分由来デポジットの形成再現	127
<b>5.3.5</b>	<b>低温デポジットの形成再現</b>	<b>128</b>
<b>5.3.6</b>	<b>油中不溶解分デポジットの形成再現</b>	<b>131</b>
5.3.6.1	デポジットの前駆体である油中酸化劣化物の観察	131
5.3.6.2	基油タイプによる油中酸化劣化物の生成傾向の違い	134
5.3.6.3	油中不溶解分デポジットの形成再現	135
5.3.6.4	油中不溶解分デポジットの形成への影響因子検討	136
<b>5.4</b>	<b>考察</b>	<b>140</b>
5.4.1	デポジットの発生条件	140
5.4.2	デポジット形成の低減策	141
5.4.2.1	高温デポジットの形成機構とその低減策	141
5.4.2.2	気化成分由来デポジット形成機構とその低減策	147
5.4.2.3	低温デポジットの形成機構の解明とその低減策	148
<b>5.5</b>	<b>結言</b>	<b>154</b>
<b>第六章</b>	<b>「総括」</b>	<b>156</b>
<b>参考文献</b>		<b>160</b>

# 第1章 序論

## 1.1 緒言

ガスタービン，圧縮機，車両用および船用過給機等の回転機械を構成する，軸受や歯車等の機械要素の潤滑状態を確保することが，潤滑油およびグリースの主たる役割である。潤滑状態が十分確保できなければ，機械要素が機能不全となり，健全に回転機械を運用できなくなる。あるいは，短期的には運用できても，機械要素の疲労寿命が短命化するため，回転機械の耐久性を担保出来なくなる。潤滑油およびグリースは，回転機械の健全な運用の鍵を握っている。

潤滑油およびグリースを含めた潤滑剤の使い分けについては，さまざまな考え方があるが，図 1\_1 に例示している目安の通り，潤滑油とグリースの使い分けは，適用する機械要素および回転機械の運用条件で決まる。潤滑油には，流動性があり，潤滑状態の確保だけでなく，冷却効果もある特徴があり，幅広い運転条件域で適用されることが多い。一方，潤滑油に増ちょう剤を配合し半固体化したグリースには，流動性がなく，冷却効果は期待できないために，適用範囲が限定的になる。しかし，グリースの場合，油タンク・循環ポンプ・給油システム等の付帯設備が不要になるメリットがあるために，多用される傾向にある。

また，潤滑油もしくはグリースに要求される性能は，回転機械の種類や用途によって異なる。したがって，潤滑油もしくはグリースの適正な選択に加え，機械要素および雰囲気等の使用環境を含めた回転機械の運用条件に応じた油剤の適用も重要である。適正な油剤の選択が回転機械の健全な運用の鍵を握る。

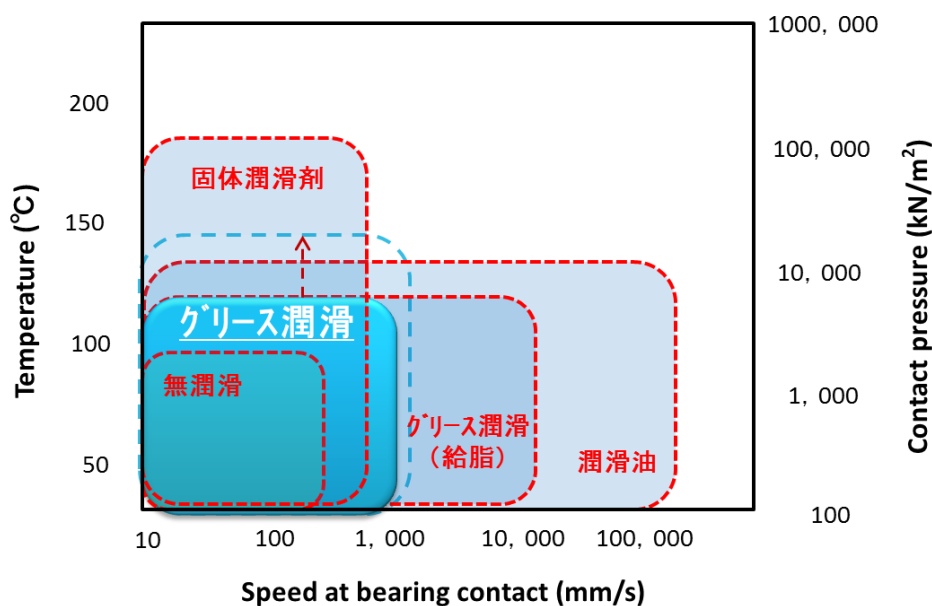


図 1\_1 潤滑剤の使い分けについての目安例

## 1.2 回転機械の開発動向

回転機械の開発のドライビングフォースは、産業競争力の強化、環境負荷・省エネルギー、規制等の変化の3つで決まると考えられる。最近の開発動向のキーワードは、“高温化”と“グリース潤滑”である。以下に、代表的な回転機械について、開発動向、油剤の技術動向および課題を記述する。

### 1.2.1 ガスタービン [1-8]

ガスタービンは、圧縮機、燃焼器、タービンで構成され、吸気した空気を圧縮し、燃焼させ、後方段にあるタービンにて回転力を取り出す機構をもっている。ターボファンエンジンと呼ばれる航空エンジンの場合、圧縮機の前段にファンがあり、ファンでの大量の低速排気ジェットと後方段のタービンでの排気にて推力を得ている。ガスタービンの実用運転開始は1936年とされ、19世紀から実用化されている蒸気タービン、ガソリンエンジン等の各種原動機と比し、比較的新しいエンジンといえる。発電用途としてのガスタービンは1980年代から市場に登場し、歴史はさらに浅い。ガスタービンの技術開発は高温化との戦いであり、さまざまな材料の技術革新があったことが広

く知られているが、潤滑油についても潤滑、冷却、シール作用等の機能を確保・維持する重要な役割をもち、高温化に対応した技術開発が進められてきた。

ガスタービンには、主軸を支える転がり軸受、主軸から駆動力を補機に取り出す PTO (POWER TAKE OFF) 用の種々の歯車、補機にも、潤滑油給油用の油循環ポンプを駆動するための減速機等、トライボロジー技術に関わる機械要素が多数ある。主軸受は高温かつ高速 (2~3 万 rpm) 条件であり、高速せん断による発熱を抑制するために潤滑油は低粘度である必要があるために、低粘度 (VG32 相当) ながら高温での安定性に優れていて、潤滑性能に優れることが潤滑油の要件である。第二次世界大戦の末期から使用され始めたガスタービンでは、当時、航空機 の速度はマッハ 0.7 程度で、エンジン自体の出力は小さく、潤滑油の温度は 90°C 程度で、鉱油系ガスタービン油であった。しかし、ガスタービンが高速化、大型化、高出力化するにしたがい、潤滑油の使用環境温度の上昇、主軸にかかる負荷の増大など、鉱油系タービンオイルでは対応できなくなった。そのため、TYPE1 合成潤滑油といわれ、熱安定性、低温流動性、潤滑性などが優れるジエステルに酸化防止剤、防錆剤、減摩剤等からなるパッケージ添加剤が 5~10% 添加されている合成潤滑油が開発された。1951 年に米軍規格 MIL-L-7808 (現在は MIL-PRF-7808) で制定され、軍用機に始まり、民間機にも使用されるようになった。しかし、TYPE1 合成潤滑油でも、熱・酸化安定性が十分でなく、減速機 (歯車) を有するヘリコプター、ターボプロップに使用される場合には、耐荷重能 (耐焼付性) が要求を満たすことができなかった。そして、1963 年に米軍が PRATT & WHITNEY とモービル (現在の EXXON-MOBIL) に次世代の潤滑油を開発させるに至った。開発された潤滑油が TYPE2 合成潤滑油といわれるエステル系のガスタービン油であり、米軍規格 (MIL SPECIFICATION) である MIL-L-23699 (現在は MIL-PRF-23699) に定められ、現在の主流の潤滑油である。同油は、産業用ガスタービン発電設備の主機である航空転用型ガスタービンにも使用されている。さらに 1983 年以降、高温での安定性を改善したタイプの潤滑油も開発され、MIL-PRF-23699 は STD:STANDARD と HTS:HIGH THERMAL STABILITY と区別するように改訂されている。ただし、HTS タイプ油につい

ては、STD タイプ油と比し、性能が格段に優れるわけでもなく、耐シール性(油との適合性)の課題もあり、開発・市販化されては製造・販売中止と、苦戦を強いられてきた。半世紀前に開発された STD 油を凌駕する潤滑油開発の困難さを多くの技術者が実感しているのが現状であり、実際、STD 油がいまだに主流である。

航空エンジンにおいて、超音速 Hypersonic Transports(HST)あるいは亜音速 Supersonic Transports (SST)を狙う、あるいは性能、効率をより向上させるため、図 1\_2に示す通り、タービン入口温度はさらに高くなる傾向にある。その結果、潤滑油の温度および潤滑油が接触する配管・壁面(潤滑油ライン、軸受サンプ室等)の温度も高くなる傾向にある。さらには、従来よりも高速、高負荷仕様のエンジンとなるため、発熱が多くなり、潤滑油の温度がより高くなる見込みである。従来、潤滑油の使用温度(給油温度)は通常 100℃程度であり、排油温度でも 140℃程度に抑えるのが一般的であるが、高温化が進み、今後は、排油温度が 200℃を越える場合も想定しなければならない。ガスタービン油の排油温度の制限は機械要素の材料の上限でなく、潤滑油の耐熱に関わる特性や酸化安定性・油寿命、劣化生成物によるデポジット形成等の劣化起因事象で決まっており、航空機エンジンの設計・開発において、ガスタービン油がまさに鍵を握っているのである。ただし、ガスタービン油の場合は、技術障壁が高いだけでなく、安全運航のための承認プロセスが多く、投資リスクが大きいこともあり、開発障壁が高いのが実情である。航空エンジンを開発・設計する側にとっては、より高温域で使用可能なガスタービン油が開発されるのを待っているのではなく、使用温度限界向上のために新規のガスタービン油の開発方向性の糸口を見出すこと、既存ガスタービン油の適用限界の把握を含む高温域での適用技術を確立することが課題になっている。

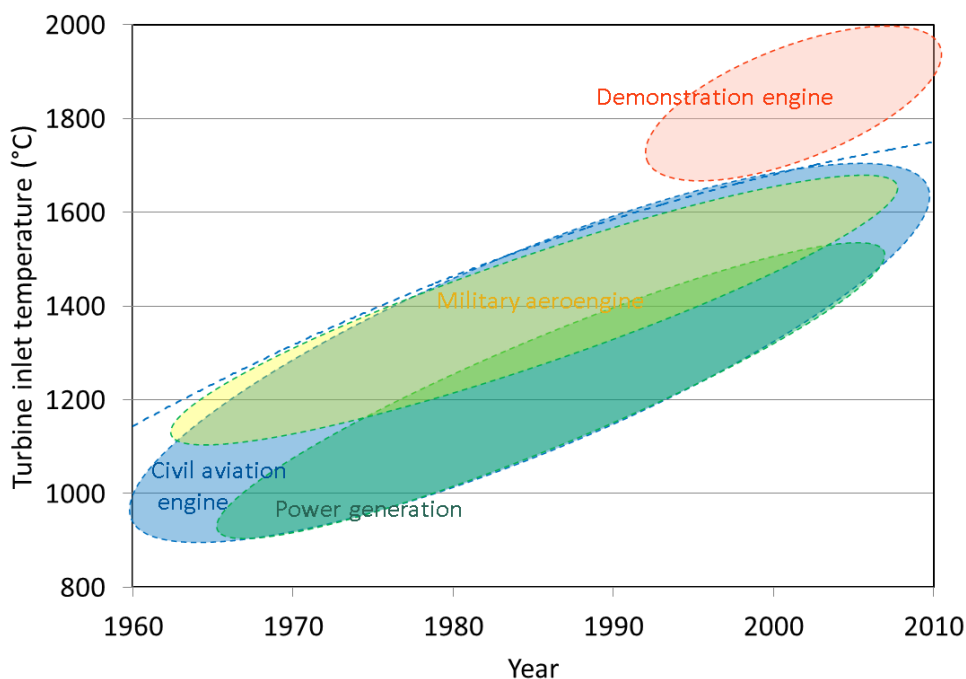


図 1\_2 ガスタービンのタービン入口温度のトレンド

航空エンジン転用型の産業用ガスタービン発電設備(航空エンジン転用型 GT 発電設備, IHI の場合, 1~40MW をラインナップしている)については, 高い熱効率, 低振動, 低騒音, 低  $\text{NO}_x$  等の最近の環境問題に十分対応できる発電設備であり, 既存のディーゼルエンジンやガスエンジンを活用した発電設備と比較して, 小型, 軽量, 冷却水が不要と構造が簡単であるだけでなく, 保守, 点検や工事が容易であることなど多くの利点を有し, 常用および非常発電用として広く適用されている. また, 排熱, 蒸気を使用したガスタービンコジェネレーションシステムとしても多く採用されている. 航空エンジン転用型 GT 発電設備の場合, 実績のある数十年前の仕様の航空エンジンを転用するのが一般的であり, 給油温度も  $60^\circ\text{C}$  程度でもあり, 潤滑油温度としては高くない. しかし, 離陸時のみ負荷が高く, 巡航時には負荷が少ない航空エンジンの場合と異なり, 負荷が高い状態で運用されるため, 潤滑油が接触する配管・壁面(潤滑油ライン, 軸受サンプ室等)の温度が高い状態(場所によっては  $300^\circ\text{C}$  以上)を常時維持している. そのため, 油劣化起因で形成する系内のデポジットによる油路閉塞, 潤滑油供給不全のリスクがあり, 正常運

転の確保のためには定期的なメンテナンスが重要になっている。

機種によるが、ガスタービンの主軸は一般的には 4 つの転がり軸受で支えており、潤滑油を強制給油することにより潤滑されている。潤滑油は排油ラインを経由して戻るが、一部の潤滑油はシール部(ラビリンスシール)からのもれ、空気逃げライン(ベントラインと称する)からミストあるいは蒸気として排出されることにより消費される。そのため、油タンク内の潤滑油を一定量に保つために、適宜、新油を補充して運用されている。IM400ガスタービン発電装置に使用しているRR製501Kエンジン(航空エンジンをベース)を例にとり、市場で運用中の発電用ガスタービンでの補充量の実績データから算定した油タンク内の新油、劣化油の含有率を算定した結果を図 1\_3,4 に例示する。航空エンジンの場合、オイルタンク容量が数十リットルと比較的小さいため、新油補充により、短時間でオイルタンク内の潤滑油が新油に置き換わり、図 1\_3 に示す通り、常に新油で潤滑していることが多い(シール性能に優れた航空エンジンの場合にはこの限りではない)。それに対し、航空エンジン転用型 GT 発電設備の場合、ガスタービン本体以外に大型の減速機への給油が多量に必要なため、オイルタンクが 800 リットル以上と大きくなるため、図 1\_4 に示す通り、新油を補充したとしても、その比率は小さく、経年的に酸化劣化した潤滑油が大半を占めることとなる。航空転用型ガスタービンの場合、経年的に酸化劣化したガスタービン油を使用していることが特徴である。

したがって、航空エンジン転用型 GT 発電設備の場合、高温域での潤滑油の劣化起因事象の考察に基づいた適用技術が課題になっている。

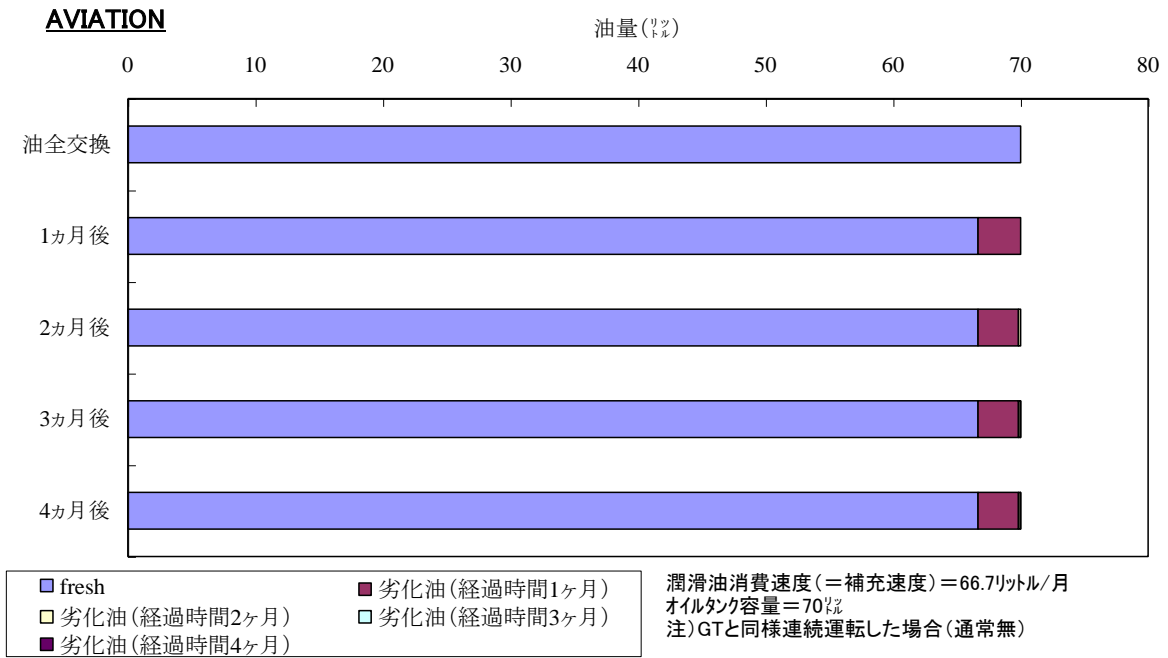


図 1\_3 航空エンジンの場合のガスタービン油の劣化状態

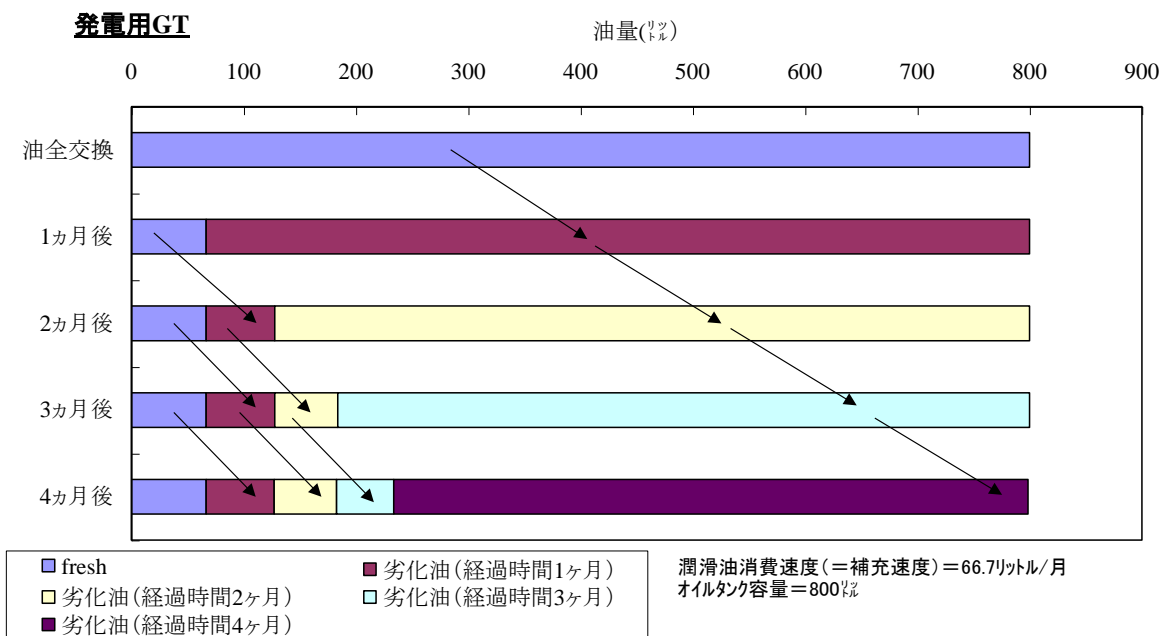


図 1\_4 航空エンジン転用型 GT 発電設備の場合のガスタービン油の劣化状態

### 1.2.2 車両用過給機[9-13]

昨今の地球温暖化等の環境問題に連動し、自動車産業では低燃費化実現による二酸化炭素排出の低減、酸化寿命の延命による廃油量の削減(ロングドレーン化)に取り組んでいる。低燃費化のためには、損失の原因となる摩擦、流体攪拌ロスの低減に着目しており、エンジン油の基油を低粘度化する、二硫化モリブデン等の固体潤滑作用のある添加剤により摩擦係数を低減する等の研究が盛んに行われている。

また、燃費改善を狙って、自動車エンジンから発生する排ガスによりタービン翼を回転させ、同軸上のコンプレッサー翼を駆動することで圧縮空気をエンジンに供給する過給機を搭載する自動車も増加傾向にある。過給機を搭載することで、燃費改善効果だけでなく、排ガス規制をクリアする効用もあり、環境規制が厳しい欧州では 9 割以上のディーゼル車には過給機が搭載されている。ガソリン車についても、小型エンジンを使って高出力を実現するダウンサイジング化も進行しており、過給機搭載車が着実に増えている。自動車エンジンに搭載される過給機(車両用過給機)は、概略、タービン翼、コンプレッサー翼と軸、軸受で構成され、軸受(浮動ブッシュ軸受)の潤滑は、自動車エンジンと共用のエンジン油にて油膜を確保・維持して成立している。境界潤滑領域、混合潤滑領域の二固体間の接触形態が多い機械要素から構成される自動車エンジンとは異なり、車両用過給機の軸受は回転数数十万 rpm 程度と桁の異なる高速域で使用され、流体潤滑領域にて運用されている。高分子量のポリマーからなる粘度指数向上剤(VII)が配合されたエンジン油は、高速(高せん断)条件では分子の配向により粘度が低下するので、同特性を考慮しつつ軸受の潤滑を確保・維持するように車両用過給機の軸受は設計されている。

車両用過給機における課題は、潤滑油および潤滑油が接触する配管・壁面(潤滑油ライン、軸受周辺部等)の高温化に伴う、油由来のデポジットの形成である。自動車エンジンの高温度の排ガス(ディーゼルエンジンの場合 500~800℃、ガソリンエンジンの場合、約 1000℃)が導入されるタービン側が特に高温になるが、エンジンから駆動力を得て稼働する油循環ポンプにて供

給されるエンジン油による冷却によって、潤滑油が接触する部位の温度は 150°C 以下程度となる。しかし、エンジンを停止させると、エンジン油による冷却がなくなり温度上昇(ヒートソークと呼ばれる)があり、潤滑油が接触する部位は、300~500°C の高温となり表面にデポジットを形成することになり、最悪、油路閉塞、潤滑油供給不全が懸念される状態になる。また、学会、論文等での報告事例は皆無であるが、比較的低い雰囲気温度(180°C 程度)のコンプレッサー側の翼車ハウジング内に形成されるデポジットも最近顕在化してきた課題である。いずれも高温化に伴い発生する劣化起因事象であり、デポジット形成を抑制するために、性能を犠牲にしながら、温度の設計値を抑制するのが現状である。また、エンジン油のトレンドは低燃費のための低粘度化であるが、低粘度のエンジン油は低分子基油から構成されるため、デポジットが形成しやすい、さらには境界潤滑域での潤滑性を補うために配合された添加剤もデポジット形成を促進することがわかっている。したがって、車両用過給機においては、劣化起因事象、特にデポジットの課題を解決することが最大の課題になっている。

一方、車両用過給機での環境問題に連動した取り組みとして、過給機の効率化を狙って、回転をアシストする機能を有する補機(アシストターボと呼ばれる)の開発、さらには、エンジンの廃熱を利用して気化させた媒体でタービンを駆動し、発電させる機能を有する補機(原理はランキンサイクル)の開発も進められている。後者については、バイナリー発電と称し、温泉地等で先行して商用化されている。いずれも、課題になるのは、20mm 以下の直径の転がり軸受の潤滑状態の確保と維持である。小型・軽量であることを要求されるため、油供給・循環ポンプが不要なグリース潤滑を適用することが一般的であるが、グリース寿命 [14-15]と言われる耐久性が課題になる。潤滑油で潤滑する転がり軸受の場合、疲労寿命のみ着目すればよいが、グリース潤滑の場合、グリースの劣化事象による枯渇による潤滑不良が起因となる寿命、いわゆるグリース寿命に着目しなければならない。回転機械の高温化に伴い、グリース寿命をより長くさせることが望まれており、軸受構造の最適化、長寿命のグリースの開発が課題になっている。しかしながら、増ちょう剤で半固体を維持しているグリースは高温で軟化・液状化する、あるいは高速域では転

動体により押し出されたグリースは流動性がないために転走面上に戻ってこず潤滑不良になりやすい等、グリース潤滑が適用できる温度や回転速度には制限があるように、グリース特性およびグリース寿命への影響を解明できていないと、開発は容易ではない。

### 1.2.3 船用大型ディーゼルエンジン用過給機 [16-19]

長い歴史をもつ船用の大型ディーゼルエンジンについては、過去、シリンダライナー間の接触部でスカuffingと言われる焼き付き事象が多発したことがあるが、燃料の粗悪化がその一因とされていた。アブレッシブ摩耗を促進する触媒残渣や硫酸腐食摩耗を促進する硫黄分が多いため、当時、粗悪燃料と呼ばれていた。しかし、最近の燃料は、硫黄分が低減され、潤滑の確保・維持という観点では良好ではあるものの、芳香族系の成分が多いため、内燃機関系内に潤滑油が残留する、未燃分が増加する等、燃焼性不良起因につながる可能性が増え、依然として、燃料は粗悪である。現在においても、エンジンの技術的課題は粗悪燃料が背景にあることが多い。

粗悪燃料による影響はエンジン本体だけでなく、排ガスを導入する過給機にとっても深刻である。高温度の排ガス中に含まれる燃焼未燃分や燃料、潤滑油の気化成分が、系内の各部に導入され、タービン側のタービンハウジング、ノズル、翼表面の排ガス流路内でデポジットが形成されている。同デポジットの低減は、長年、課題のままであり、燃料の粗悪化が進むと、より顕在化した課題になると考えられ、潤滑状態には影響しない事象ではあるものの、回転機械機器としての機能(クリアランスの低下による接触・破損)を阻害する油劣化起因事象であり、解決策の早期展開が求められている。

### 1.2.4 圧縮機 [20-37]

圧縮機には、レシプロ型、遠心型ターボ、ガスタービンに適用されている軸流型など様々あるが、構成する機械要素の軸受は機種の使用用途、負荷あるいは狙いに応じて使い分けられている。一般

的に、比較的大型の圧縮機には遠心型ターボの構造が多いが、比較的負荷が大きいこともあり、有限寿命の転がり軸受を適用せずに、油潤滑のすべり軸受で構成されることが多い。HIではプロセス圧縮機用途の大型圧縮機には、ティルティングパッド軸受を使用している。一方、小型の汎用圧縮機の場合には、機械的損失を最小化して、高効率を実現することを優先するため、潤滑油で潤滑する転がり軸受が使用されることが多い。また、小型・軽量化を狙い、グリース潤滑の転がり軸受を適用する例も増えている。

油潤滑のすべり軸受を適用する大型圧縮機においては、高負荷化・高速化およびその結果として的高温化が課題であるが、現状、実績のあるホワイトメタル系のすべり軸受を適用することが多く、同材の耐熱温度を考慮し、軸受表面の最高温度を120℃以下に設定して設計している。潤滑油としては、熱的な負荷は少ないため、通常、潤滑油には鉱油系の工業用タービン油が使用されている。また、市場の潤滑油の大半を占める自動車用エンジン油の場合、省燃費化、ロングドレーン化に対応すべく高品質な鉱油あるいは合成油等の熱・酸化安定性に極めて優れた基油を使用しているのに対し、工業用タービン油には、熱・酸化安定性に優れた基油を使用していないのが一般的である。ただ、潤滑油バルクとしての熱的な負荷は少ないものの、実際には、断熱圧縮による局所的な酸化劣化の進行は避けられず、潤滑油の酸化劣化による不具合が報告されているのが実情である。大型圧縮機においても、劣化起因事象が課題になっており、クリアランスが小さい軸受表面に、油に不溶な劣化生成物のデポジット形成により、異常振動、温度発熱を引き起こす事象が確認されている。同デポジットの形成メカニズムの解明と解決策の早期展開が急務となっている。

昨今の小型圧縮機においては、グリース潤滑転がり軸受を適用することで、油給油のためのタンクおよびポンプ等の付帯設備が不要となり、装置の小型化が進行している。さらには、グリースの給脂装置不要なシステム、あるいはグリースアップという定期的メンテナンスを最低限にすることを実現するには、車両用過給機での環境問題に連動した開発機種同様、長寿命のグリースの開発が課題となる。

### 1.3 潤滑油およびグリースの技術課題

ガスタービン，車両用過給機，船用大型ディーゼルエンジン用過給機，圧縮機を始めにした回転機械においては，現在の温度条件でも，油剤の劣化起因事象にかかわる課題がある。さらに，図 1\_1，図 1\_5 に例示する通り，各種回転機械は，より高温域の厳しい条件で使用される傾向にあり，劣化起因事象はより顕在化していくと考えられる。既存の市販潤滑油あるいはグリースでは，満足のいく潤滑性能を発揮できない場面も増える。したがって，潤滑油およびグリースが持つ本来の役割を発揮できる適用温度限界を明確にするとともに，回転機械の使用温度限界を向上させるために，潤滑油およびグリースについての劣化起因事象の解明が不可欠である。

高温域で特に着目すべきは，酸化や蒸発などの潤滑油の劣化進行が早くなるため，潤滑状態の長時間の維持が困難になることである。加えて，系内の配管，ハウジング，軸受等の金属表面に油の劣化由来でデポジット(金属表面への劣化物の堆積)が形成することで，潤滑油のラインの閉塞による潤滑不良，あるいは潤滑状態には影響しないが，回転機械としての機能を低下あるいは阻害する場合もあり，劣化起因の諸事象の考察は必要不可欠である。さらには，図 1\_6 に示す通り，高温域では，潤滑油の粘度(グリースの場合は基油の粘度)が小さくなるため，潤滑状態を確保するために必要な潤滑油膜を形成することが困難になり，結果，焼き付きといわれる異常摩耗が起こり，軸受，歯車等の機械要素が機能不全となることが想定される。また，油膜が薄いために接触面の金属疲労損傷が起こりやすくなり，機械要素の長期間の機能維持が困難に場合も考えられ，高温域での潤滑特性の考察も必要不可欠である。

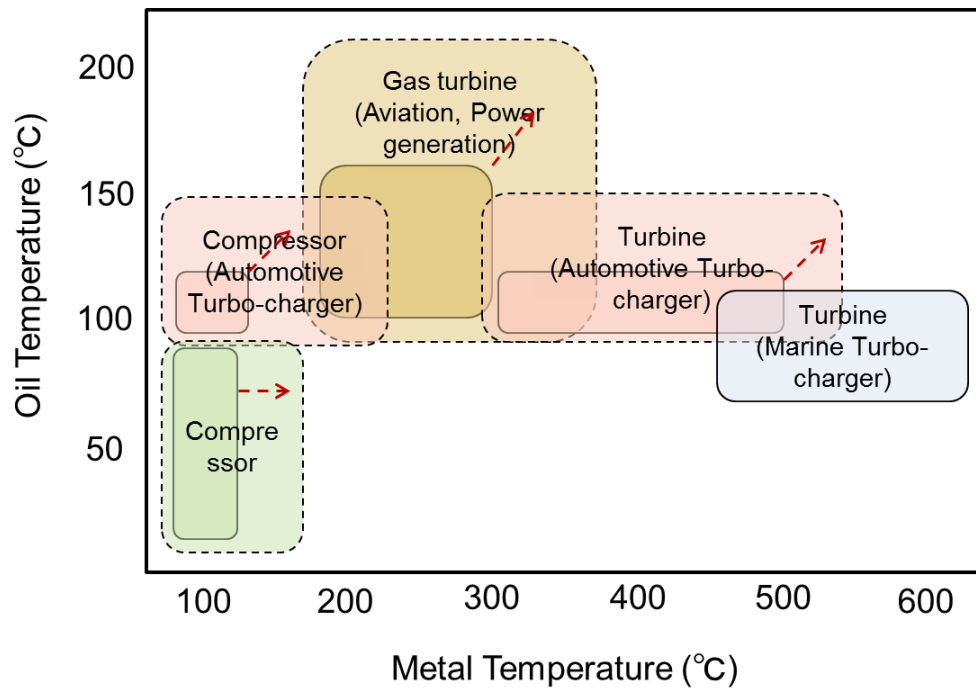


図 1\_5 各種回転機械の温度仕様の要求

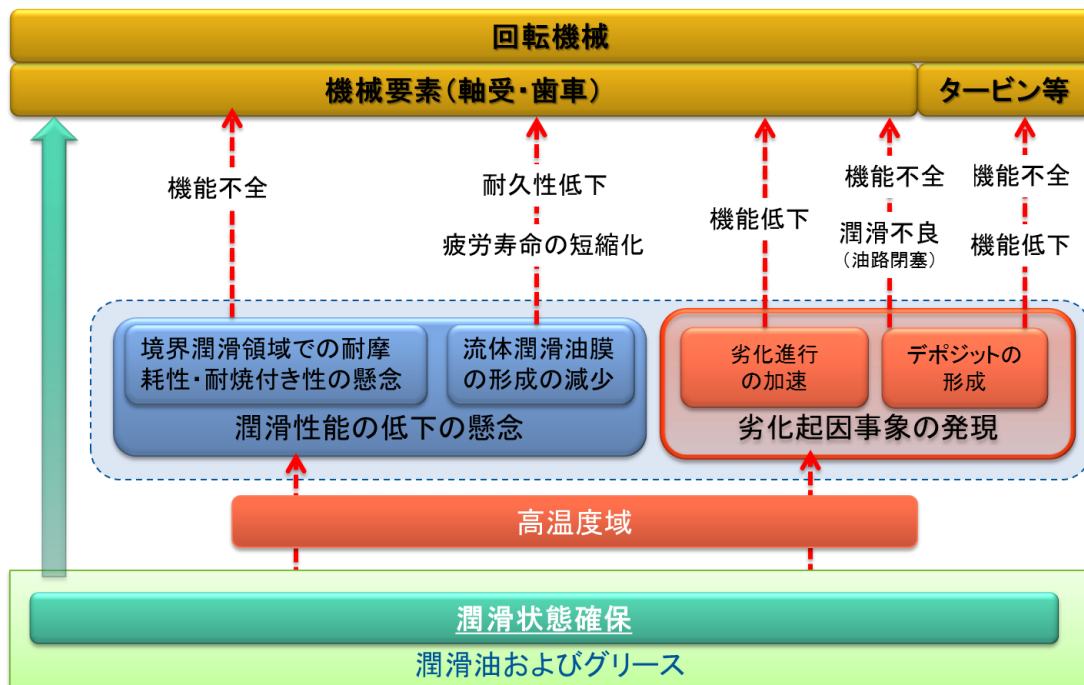


図 1\_6 回転機械における潤滑油およびグリースの機能と高温領域での課題

#### 1.4 本研究の目的と内容

図 1\_7 に示す通り，本研究では，潤滑油およびグリースについて，劣化起因事象の解明に  
取り組み，回転機械の使用温度限界向上のために必要な基礎的知見を得ることを目的と  
した。

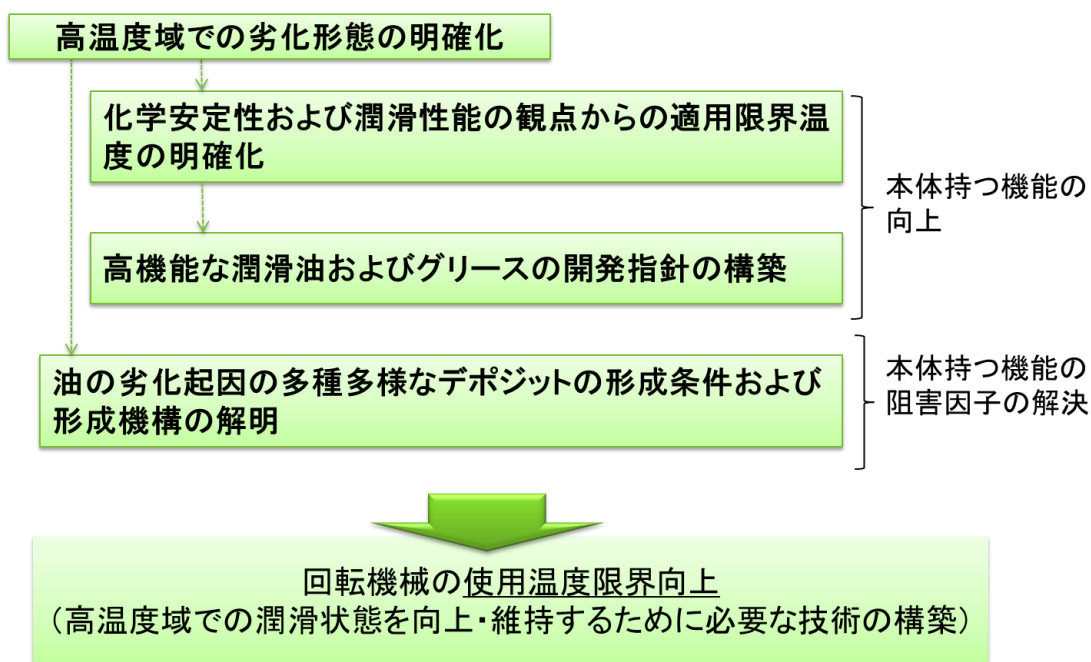


図 1\_7 本研究の目的と内容概略

なお，本論文の構成は以下の通りである。

第一章「序論」では，回転機械における開発動向に合わせた潤滑油およびグリースの技術課題について述べ，本研究と目的と本論文の構成を示した。

第二章「示差熱天秤を用いた潤滑油の化学安定性評価手法の確立」では，潤滑油およびグリースの化学的安定性の評価あるいは油の劣化由来の多種多様なデポジット形成を考察するための手段として，短時間かつ少量の油量で評価可能な熱分析に着目し，示差熱天秤

(TG-DTA)と赤外分光分析との同時分析による潤滑油の劣化反応の形態の把握ならびに活用方法について検討した。

第三章「高温用潤滑油の適用温度限界の解明」では、エステル系ガスタービン油について、高温度域での化学的安定性評価に加え、境界潤滑領域および流体潤滑領域での潤滑特性の評価を実施し、適用温度限界について検討した。

第四章「高温用グリースの寿命に及ぼすグリース諸特性の影響の明確化と長寿命化」では、劣化起因により潤滑状態が喪失されるまでの時間を意味するグリース寿命へのグリース特性の影響を明らかにするために、多変量解析に基づく考察を試み、グリース諸特性の影響の明確化を図るとともに、長寿命グリースの開発指針を検討した。

第五章「油の劣化を起因とするデポジットの発生条件および形成機構の解明」では、さまざまな機種 of 金属表面で確認される多種多様なデポジットについて、熱分析等による組成分析や考案した再現試験を通じて、発生条件や形成機構について考察した。また、これらの各デポジットの低減方法についても検討した。

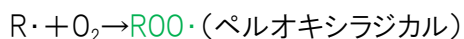
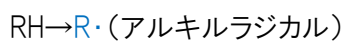
第六章「総括」では、本論文で得られた結果をまとめた。

## 第 2 章 示差熱天秤を用いた 潤滑油の化学安定性評価手法の確立

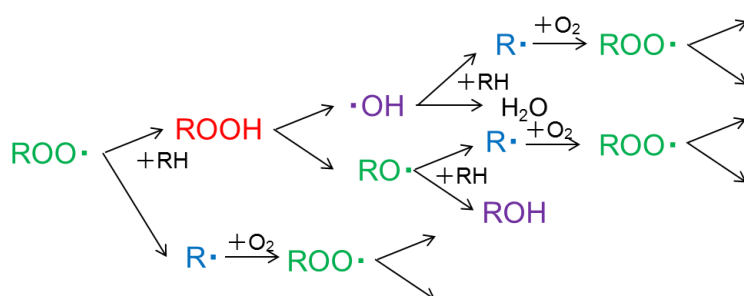
### 2.1 緒言

高温度域において、化学的に安定でない場合、劣化起因事象を発現しやすくなり、潤滑油のもつ潤滑機能の不全あるいは回転機械の機能不全に陥りやすくなる。高温度域では、空気中の酸素によって、一般的に下記に示す反応がより顕著に進行し、各種カルボニル化合物、アルコール等の酸化生成物や高分子の縮重合物が生成しやすくなる。これらが、金属の腐食、スラッジやデポジットの形成、油の粘度や酸の増加等の劣化起因事象を引き起こし[38-43]。潤滑油のもつ潤滑機能の不全あるいは回転機械の機能不全に陥ることにつながる。

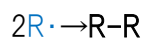
#### ① 開始反応



#### ② 連鎖反応



#### ③ 停止反応



劣化起因事象の発現し易さの傾向把握のためには、化学安定性の中でも、特に酸化安定性の評価が必要になる。同評価の方法としては、JIS-K2514の内燃機関用潤滑油酸化安定度試験、JIS-K-2540の潤滑油熱安定度試験の他に独自の評価法がある[44-49]。航空機用ガスタービン油については、MIL-PRF-23699およびFEDERAL-STD-791に規定される腐食・酸化安定度試験がある。これらの試験は、空気を吹き込みながら、一定温度で所定時間(数十時間から数百時間程度)試験を行い、酸化による変質に伴い増加する全酸価、動粘度等の変化から酸化安定性を評価するものであり、多くの時間と試料量を要する。

一方、物質の温度を制御しながら、その応答を分析する手法である熱分析は、プラスチックなど材料の特性を知るため等、材料科学・材料工学分野で多用されているが、少量の油量(約10mg)で簡便かつ迅速に分析できるため、潤滑油の化学安定性の評価に有効と考えられている。実際、潤滑油の酸化安定性の評価に適用した報告が多数ある。熱分析にはさまざまな手法があるが、走査示差熱量分析(DSC)の反応開始温度を指標とした潤滑油の酸化安定性の評価、示差熱分析(DTA:Differential Thermal Analysis)の反応開始温度あるいは一定温度で発熱ピークが検出されるまでの時間を指標として潤滑油の酸化安定性の評価、高圧走査示差熱量分析(DSC)を利用した酸化安定性、炭化傾向の評価、熱重量分析(TG:Thermo-Gravimetric Analysis)による酸化安定性及び蒸発特性の評価等の研究例がある[50-70]。

本研究では、酸化安定性だけでなく蒸発特性等多くの情報を得ることができると考えられる示差熱天秤(TG-DTA:Thermo-Gravimetric-Differential Thermal Analysis)に着目し、潤滑油の化学安定性の評価手法の研究を進めることとした。また、熱分析を利用した潤滑油の評価の研究例では、酸化による劣化の反応速度を検討した例はほとんどないが、潤滑油の適用限界の把握には、反応速度解析に基づく寿命の算定および可能温度領域の推定が有効と考え、材料科学・材料工学分野で反応速度解析にTGを利用した例[71-76]が多いことも着目した背景にある。

TG-DTAによる潤滑油の評価例には、上述の通り、DTAでの発熱ピークあるいはTGでの一定の昇温速度条件で重量が半減するときの温度等に注目して、酸化安定性を評価する例が多いが、実際、TG-DTAの分析過程で潤滑油にどのような変化がおこっているのかが不明確であり、酸化安定性等の化学安定性の指標としては何が適当なのか等を詳細に検討した報告例はない。そこで、本章では、TG-DTAと赤外分光分析(IR:Infrared Analysis)の同時分析を試み、昇温条件下でのTG-DTAにおける潤滑油の反応過程を明らかにするとともに、TG-DTAで得られる情報を基に潤滑油の化学安定性を評価および劣化起因事象を考察するための手法を検討した[77-78]。また、昇温条件下でのTGから比較的簡便に算定できるFreeman-Carroll法[71]を

用いた潤滑油の酸化による劣化・変質の反応速度解析も試み、化学安定性の観点での潤滑油の適用限界について、より定量的に考察した[79-80].

## 2.2 実験

### 2.2.1 TG-DTA

TG-DTA により、温度上昇に伴う重量変化量、発熱に伴う熱電対の電圧変化(リファレンス( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )との差)を計測した(以下、前者を TG 曲線、後者を DTA 曲線と称する)。標準条件は表 2\_1 に示す通り、昇温条件とした。なお、評価試料油の重量、昇温速度条件についての影響を事前に確認し、それぞれ、5-15mg, 5-20°C/min の範囲内であれば、計測データに差異がないことを確認した。

表 2\_1 TG-DTA の標準条件

Test sample cup	Pt
Test temperature	RT~600°C
Rate of temperature rise	10°C /min
Sample amount	5-10mg
Atmosphere gas	$\text{O}_2/\text{Ar}(1:4)$
Gas flow rate	250ml/min

### 2.2.2 TG-DTA の分析過程における残留物の分析

一定の昇温条件下での TG-DTA における潤滑油の反応過程を明らかにするため、分析の過程での試料容器内の残留試料について IR 分析を行った。常温から所定で昇温させ、所定温度(20°C刻みで 100~500°C)に達したところで分析(昇温)を中断させ、温度毎で試料容器内に残っている試料について、IR 分析を実施した。なお、400°C未満の試料は液状であり、液膜状態で分析し、400°C以上の試料は粘着性のある固体であり、錠剤法によって成型したものを分析した。

### 2.2.3 TG-DTA/IR 同時分析

一定の昇温条件下での TG-DTA における潤滑油の反応過程を明らかにするため、分析の過

程で発生するガスについて、図 2\_1 に示す TG-DTA と IR を同時測定できる装置を製作し、分析を行った。本装置では、トランスファーチューブを介して、TG-DTA の試料容器から発生したガスを赤外分光分析のガスセルに導入させることで、各温度で発生したガスが分析できる。なお、配管等での発生ガスの凝縮をさけるため、トランスファーチューブとガスセルは 250°C で保持した。

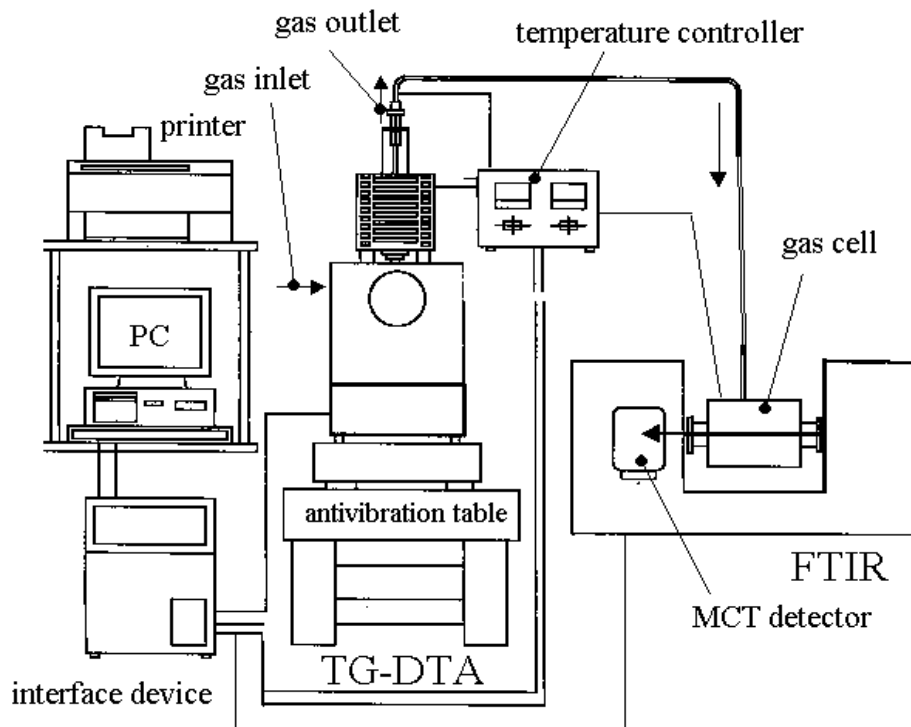
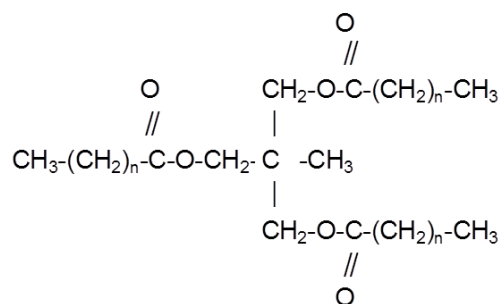


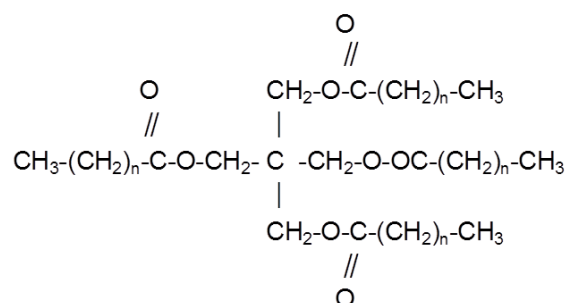
図 2\_1 TG-DTA と IR の同時分析装置の概略図

### 2.3 評価油種

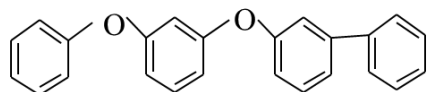
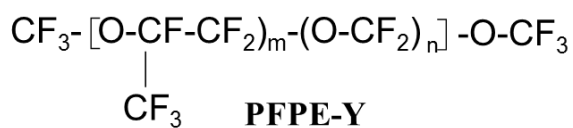
工業用潤滑油として多く使用されている ISO-VG32 鉱油系タービン油(MO), エステル(POE)系ガスタービン油である MIL-PRF-23699 適合油, 高温用途で有望とされるパーフルオロポリアルキルエーテル(PFPE)系合成潤滑油, ポリフェニルエーテル(PPE)系合成潤滑油を評価対象とした。各種合成潤滑油の化学構造例を図 2\_2, 代表的な性状を表 2\_2 に示す。なお, POE は酸化防止剤, 極圧添加剤等が配合された市販油であるが, PFPE および PPE については, 添加剤を含まない基油のみで構成されている。



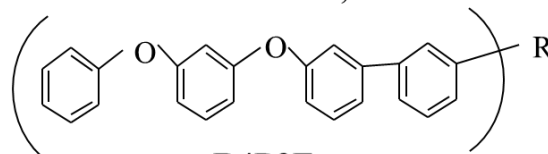
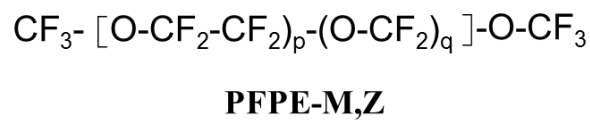
**Trimethylolpropane ester  
(TMP)**



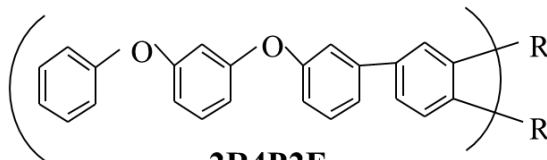
**Pentaerythritoltetravalerate ester  
(PE)**



**4P2E**



**R4P2E**



**2R4P2E**

図 2\_2 各種合成潤滑油の化学構造例

表 2\_2 評価油種の代表的な性状

Fluid	Viscosity (mm <sup>2</sup> /s) at 40°C	Density at 15.6°C	Pour point (°C)	Remarks
Ester based gas turbine oil (POE)※ POE-1	26.5	1.008	-60	MIL-PRF-23699-approved
POE-2				
POE-3				
POE-4				
Perfluoropolyether (PFPE) Y06	22	1.88	-50	Mw=1800/branched
M15	85	1.83	-75	Mw=8000/liner
Z03	18	1.82	-90	Mw=4000/liner
Z15	92	1.84	-80	Mw=8000/liner
Z25	159	1.85	-75	Mw=9500/liner
Polyphenyl ether(PPE)				
4P2E	120	1.17	2.5	
R4P2E	240	1.02	-15	with alkyl group
2R4P2E	410	0.95	-20	with alkyl groups

※添加剤処方市販油, その他は添加剤処方のない基油.

## 2.4 試験結果

### 2.4.1 鉱油系タービン油(MO)についての TG-DTA 過程における潤滑油の劣化進行過程

鉱油系タービン油(MO)を例に, 一定の昇温条件下での TG-DTA の分析過程での試料容器内の残留試料および発生ガスについて IR 分析を行った結果を以下に示す.

#### 2.4.1.1 TG-DTA 曲線

TG-DTA の分析結果を図 2\_3 に例示する. TG 曲線では, 250~270°C から急激な低下がみられ, DTA 曲線では, 反応進行に伴ういくつかの発熱ピークが見られる. DTA 曲線において, 最初の大きな発熱ピークが約 240°C が出現し, 420~490°C では, いくつかの発熱ピークが出現し,

490℃以上で大きな発熱ピークが出現している。なお、それぞれの発熱ピークが出現する際の温度は、DTA 曲線の接線の交点にて求めている。

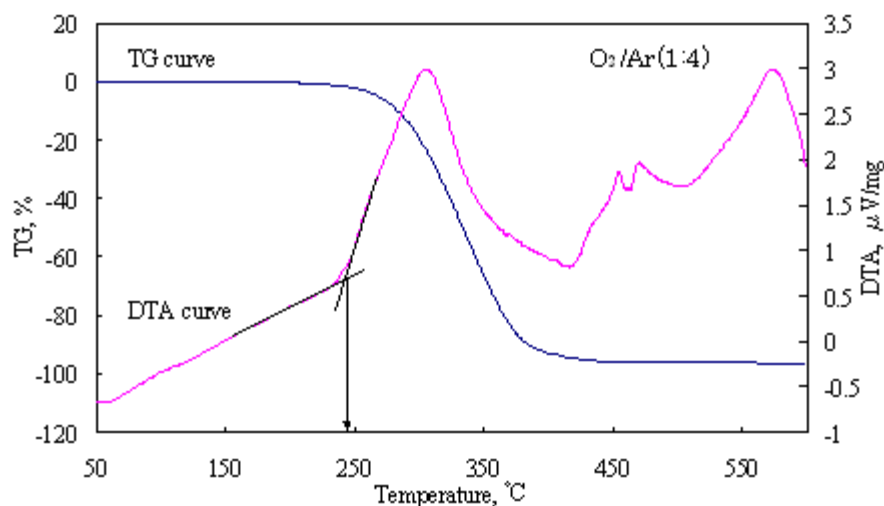


図 2\_3 TG-DTA の結果例(MO@ O<sub>2</sub>/Ar(1:4))

#### 2.4.1.2 TG-DTA の分析過程における容器内残留物の分析

室温から昇温させ、100～400℃の間の所定の各温度に達したところで分析(昇温)を中断させ、試料容器中の残留試料(液体)をIR分析した結果を図 2\_4 に、400～500℃間での残留試料(固体)の IR スペクトルを図 2\_5 に示す。なお、100℃では油の劣化が進行していないため、同温度での IR スペクトルと新油の IR スペクトルと差異はない。

TG-DTA の分析過程での残留試料に検出される特徴的な結合は、 $3300\text{cm}^{-1}$  の OH 結合、 $2970$ ,  $1390$ ,  $1470\text{cm}^{-1}$  の CH 結合、 $1720\text{cm}^{-1}$  の C=O 結合である。OH 結合および C=O 結合は潤滑油の劣化により生じた含酸素化合物由来と考えられ、TG-DTA の分析過程で、温度上昇に伴い、酸化反応が進行していることがわかる。

各結合の強度変化を図 2\_6 に示す。約 260℃から、C=O 結合の IR の吸収ピークが検出され始めていることがわかる。C=O 結合が検出され始めた温度は、DTA 曲線の最初の発熱ピークが出現する温度とほぼ一致することから、この温度域で酸化反応が開始されているといえる。以降、DTA 曲線の最初の発熱ピークが出現する温度を酸化反応開始温度と呼ぶ。また、400℃以上では、OH 結合の IR の吸収が顕著に検出され、CH 結合はほとんど検出されないことがわかる。図 2\_5 を見ると、厳密には CH 結合が完全に消失するのは 480℃以上である。400～480℃では、潤滑油の酸化反応生成物が炭素に変化する反応(炭化反応と称す)が進行しており、同温

度域で確認された DTA 曲線のいくつかの発熱ピークはこの炭化反応由来と考えられる。さらに高温の 480°C 以上では炭素が二酸化炭素に変化する反応(灰化反応と称す)が進行しており、490°C 以上で大きな発熱ピークの出現は灰化反応由来と考えられる。

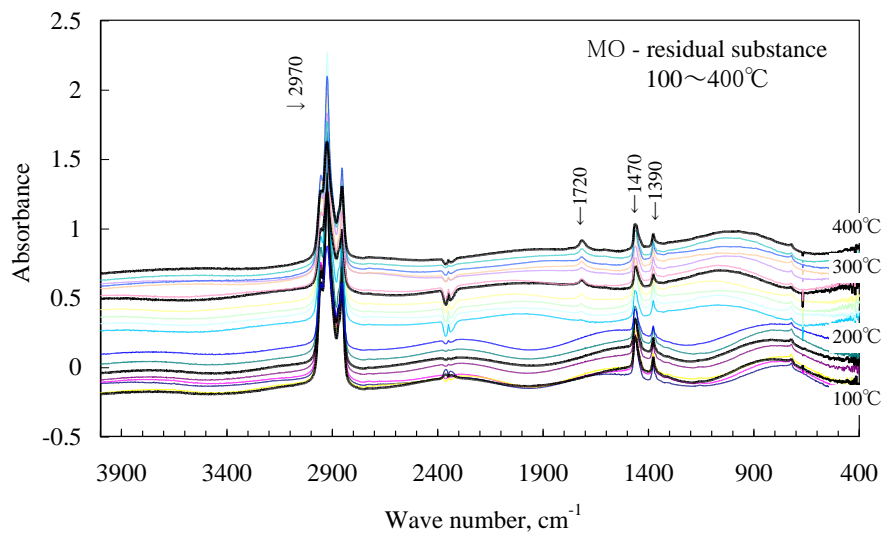


図 2\_4 各温度での残渣物(液体)の IR スペクトル(MO@100~400°C)

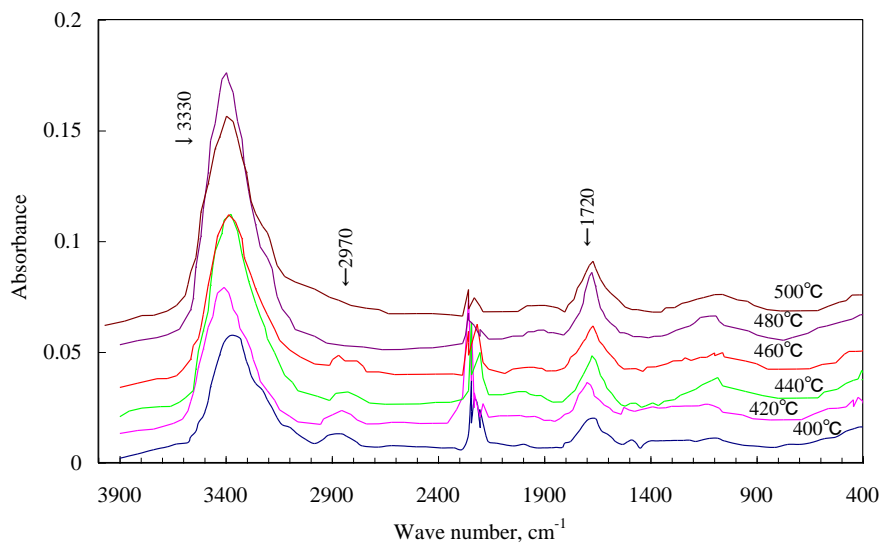


図 2\_5 各温度での残渣物(固体)の IR スペクトル (MO@400~500°C)

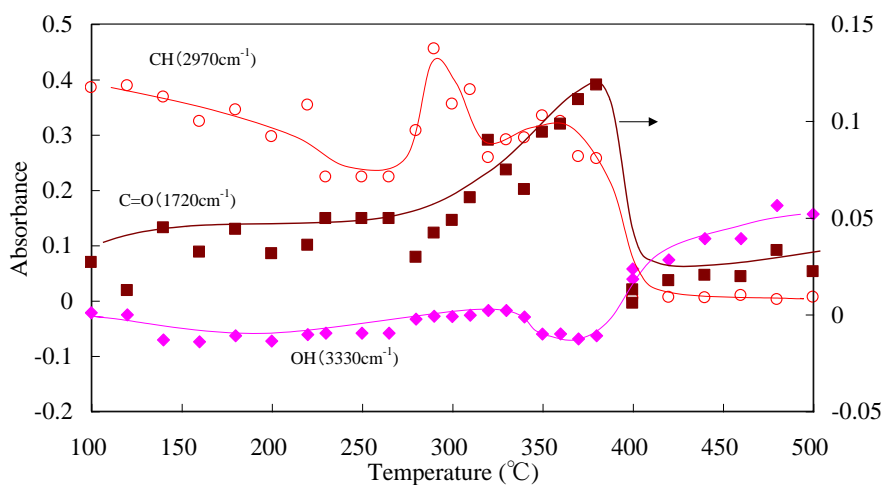


図 2\_6 温度上昇に伴う残渣物(固体)の IR スペクトル強度変化(MO)

### 2.4.1.3 TG-DTA の分析過程における発生ガスの分析

昇温条件下での TG-DTA の分析過程で、常温から 600°C までの温度範囲で発生したガスの IR スペクトルを図 2\_7 に示す。発生ガス中に検出される特徴的な結合は、2970, 1390, 1470 $\text{cm}^{-1}$  の CH 結合, 1800, 1720 $\text{cm}^{-1}$  の C=O 結合ならびに 2360 $\text{cm}^{-1}$  の  $\text{CO}_2$  である。発生ガスの分析結果からも、TG-DTA の分析過程で、温度上昇に伴い、酸化反応が進行していることがわかる。

各結合の吸収強度変化を図 2\_8 に示す。C=O 結合の IR の吸収が検出される温度は、約 245°C であり、残留試料の場合に IR の吸収が検出される温度より若干低い、酸化反応開始温度と一致する。発生ガス中から比較的低い温度から C=O 結合が検出されたのは、酸化反応により揮発しやすい低分子成分が生成されていたためと考えられ、潤滑油の酸化反応の検知は、残留試料分析よりも発生ガスの分析の方が敏感に検知している。実際、ケトン等の比較的低分子の含酸素化合物由来と考えられるが、残留試料の分析では検出されなかった 1800 $\text{cm}^{-1}$  の C=O 結合も検出されていた。また、残留試料の C=O 結合の IR 吸収の強度は、約 400°C まで増加傾向にあるのに対し、発生ガス中の C=O 結合の IR 吸収の強度は 320°C をピークとし減少していき、約 400°C 以上でほぼ消失する。320~400°C では、揮発し難い高分子の含酸素化合物が主に生成されているためと考えられ、酸化による縮重合反応が進行していると推察される。

発生した  $\text{CO}_2$  ガスの IR 吸収(2360 $\text{cm}^{-1}$ )の強度変化をみると、酸化反応開始温度から徐々に増加し、400°C 以上で比較的大きくなっている。残留試料の分析結果から、400~480°C では潤滑油の炭化反応、480°C 以上では灰化反応が進行していると考えられたが、400~480°C でも少なからず灰化反応も同時に進行していると推察される。

TG-DTAでの残留試料および発生ガスの以上の分析結果から、標準条件では、TG-DTAの分析過程で酸化反応、酸化縮重合反応、炭化反応、灰化反応が進行していることがわかった。各反応の進行とDTA曲線での発熱ピークの対が確認できたとともに、評価したMOについては、酸化反応は245~260°C、酸化縮重合反応は320~400°C、炭化反応は400~480°C、灰化反応は約400°Cで開始し、顕著な灰化反応は480°C以上で進行することがわかった。

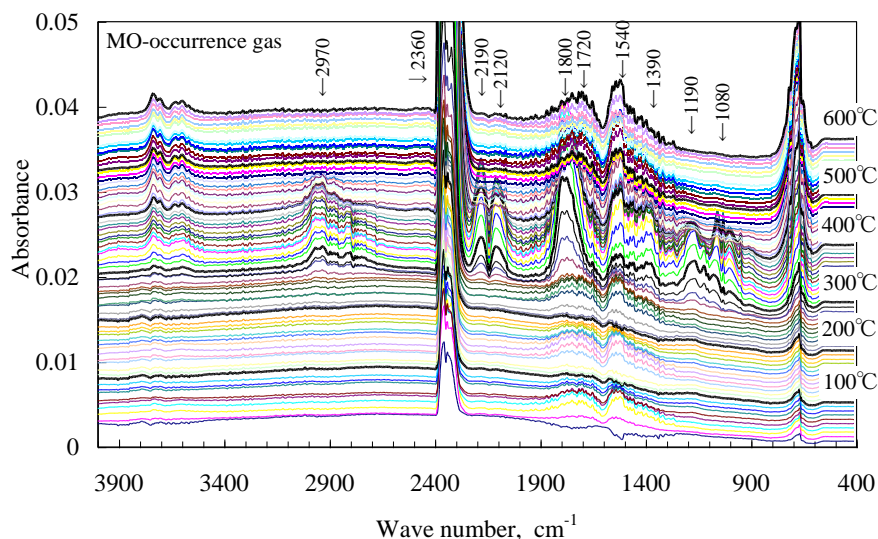


図 2\_7 各温度での発生ガスの IR スペクトル (MO@O<sub>2</sub>/Ar (1:4))

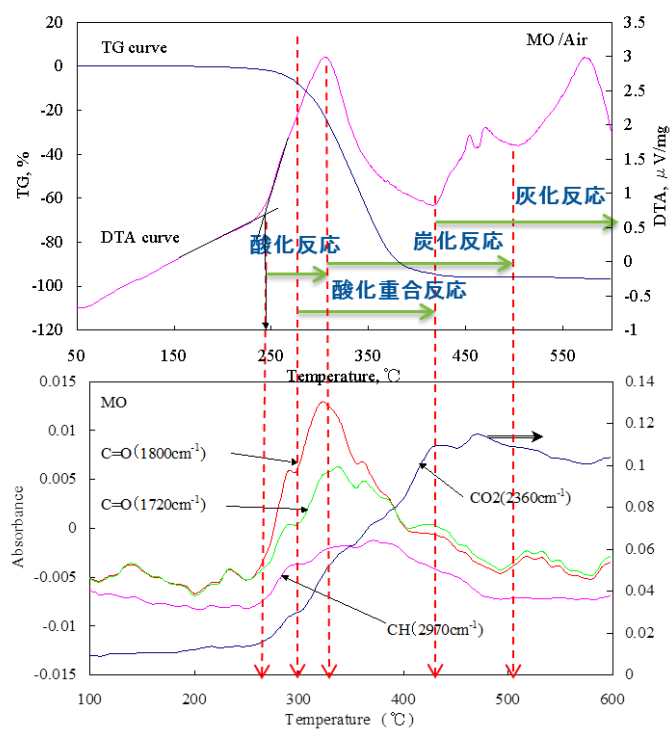


図 2\_8 温度上昇に伴う発生ガスの IR スペクトル強度変化 (MO@O<sub>2</sub>/Ar (1:4))

#### 2.4.1.4 TG-DTA の雰囲気の影響

通常の回転機械では、潤滑油は大気下で使用されるので、前項で確認した様な酸化反応、炭化反応が起こることは経験的にも分かっている。しかし、酸素のない不活性ガス中では酸化反応が進行しないので、劣化形態が異なることが予想される。また、高温用途の回転機械で課題となる劣化起因事象を不活性ガス雰囲気にする事で抑制し得る可能性がある。そこで、不活性ガス雰囲気(アルゴン(Ar))での潤滑油の反応過程についても、鉱油系の潤滑油を例に確認するため、TG-DTA/IR の同時分析を実施した。

得られた TG-DTA 曲線を図 2\_9, 昇温条件下での TG-DTA の過程で常温から 600°C までの温度範囲で発生したガスを分析した結果を図 2\_10, 図 2\_11 に示す。DTA 曲線は発熱反応を示さず、吸熱反応を示すこと、発生ガスには C=O 結合を含まないことから、酸化反応ではなく分解反応が進行していることがわかる。同吸熱反応の温度領域において CH 結合が発生していること、発生ガス中の CH 結合は、新油の場合に強く吸収がみられる  $2970\text{cm}^{-1}$  でなく、 $2930\text{cm}^{-1}$  で強く検出されており、CH 結合部位での分解反応が影響しているためと考えられる。また、 $\text{CO}_2$  ガスの IR の吸収強度が弱いことから、灰化反応が起っていないといえる。Ar 雰囲気では、MO の劣化形態は分解反応が主であり、その分解反応の開始温度は  $290^\circ\text{C}$  であった。

Ar 雰囲気においては、評価した MO については、大気雰囲気での反応過程とは異なるが、潤滑油の劣化は避けられない。ただし、酸化開始温度と比し、分解の反応開始温度は若干高く、潤滑油の適用可能温度の上限を多少は広げる効果が期待できると考えられる。

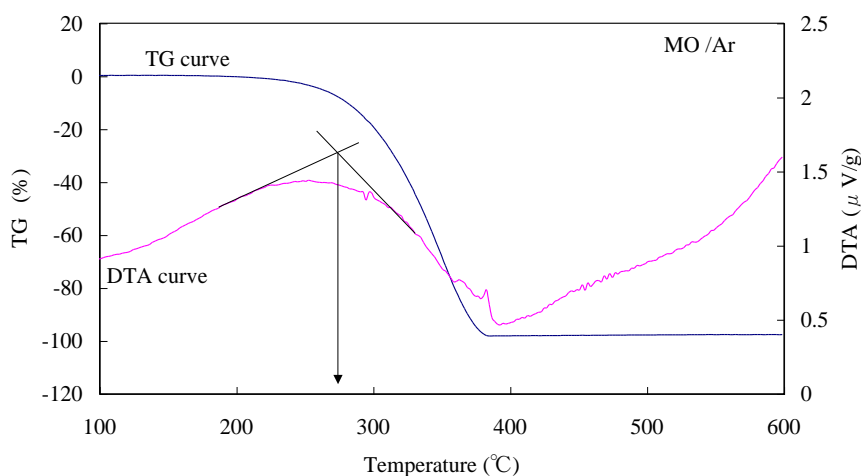


図 2\_9 TG-DTA の結果例 (MO@Ar)

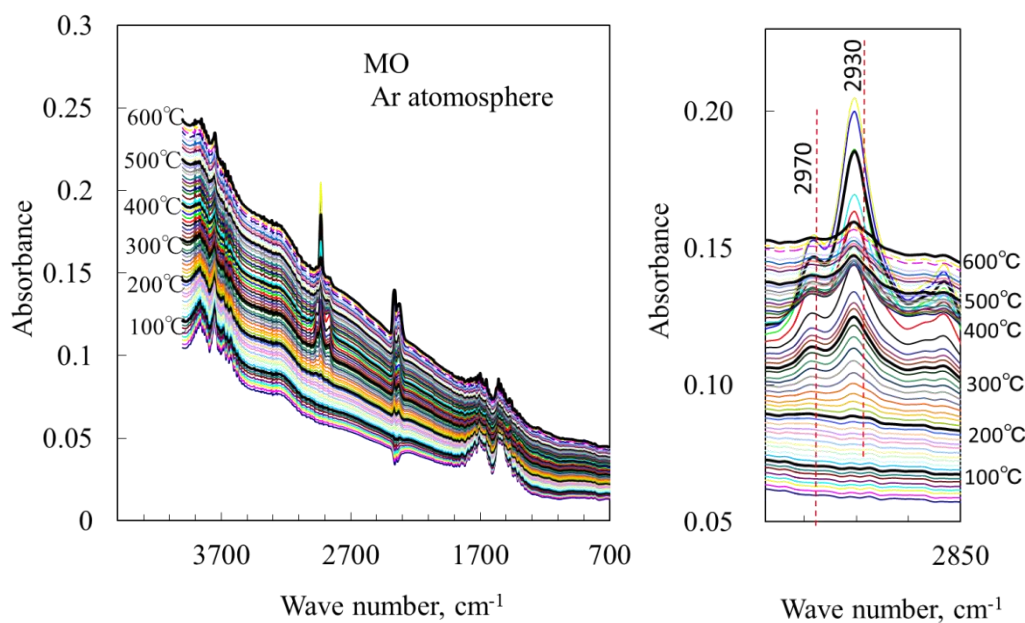


図 2\_10 各温度での発生ガスの IR スペクトル (MO@Ar)

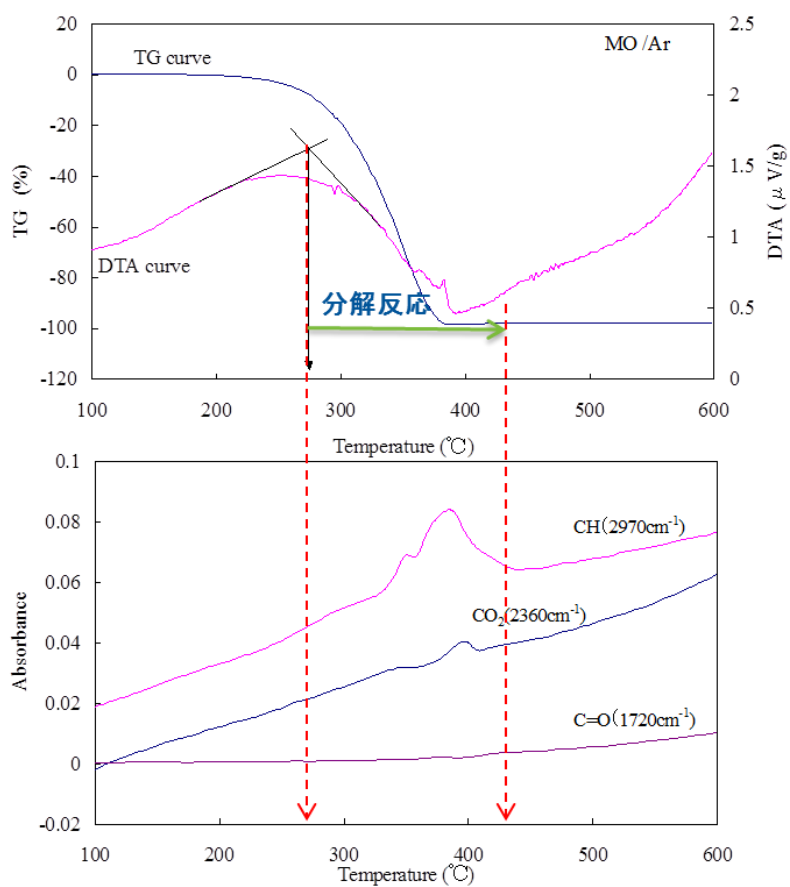


図 2\_11 温度上昇に伴う発生ガスの IR スペクトル強度変化 (MO@Ar)

## 2.4.2 各種合成潤滑油についての TG-DTA 過程における潤滑油の劣化進行過程

前項までに、潤滑油の各反応過程と反応温度領域について、連続的な変化を追跡できる発生ガスの IR 分析にて確認できることがわかった。そこで、他の油種についても TG-DTA の過程で発生するガスの分析を実施し、劣化の過程を検討した。対象は、エステル系の MIL-PRF-23699 適合ガスタービン油(POE)およびアルキル基が 1 つ付加されたフェニルエーテル(R4P2E)、パーフルオロポリエーテル(PFPE)系のタイプ FZ の 4 油種とした。

### 2.4.2.1 エステル系ガスタービン油(POE)

POE 系のガスタービン油の TG-DTA の分析結果を図 2\_12 に示す。

POE の TG-DTA 曲線は、各反応の進行温度域は異なるものの MO 系とほぼ同様な形態を示しており、反応形態は発熱反応である。TG 曲線は約 290°C から急激に低下を示している。DTA 曲線については、反応開始温度が 290°C であり、390~500°C の温度範囲でいくつかの小さな発熱ピークがみられ、さらに 550°C で最大となる発熱ピークがみられた。

100~600°C の温度範囲での発生ガスの IR スペクトルを図 2\_13 に示す。TG-DTA の分析過程で発生ガス中に検出される特徴的な結合は、2970, 1390, 1470 $\text{cm}^{-1}$  の CH 結合、1800, 1720 $\text{cm}^{-1}$  の C=O 結合ならびに 2360 $\text{cm}^{-1}$  の CO<sub>2</sub> であり、スペクトル強度変化を図 2\_14 に示す。

C=O 結合(1720 $\text{cm}^{-1}$  および 1800 $\text{cm}^{-1}$ )の IR 吸収スペクトルは 290°C から出現しており、酸化反応開始温度と一致する。C=O 結合は、約 340°C をピークとし減少していき、約 400°C 以上でほぼ消失する。また、発生した CO<sub>2</sub> ガスの IR 吸収(2360 $\text{cm}^{-1}$ )の強度変化をみると、酸化反応開始温度から徐々に増加し、400°C 以上で比較的大きくなっている。約 270~400°C では酸化反応、約 400°C 以上では炭化・灰化反応が進行していると考えられる。

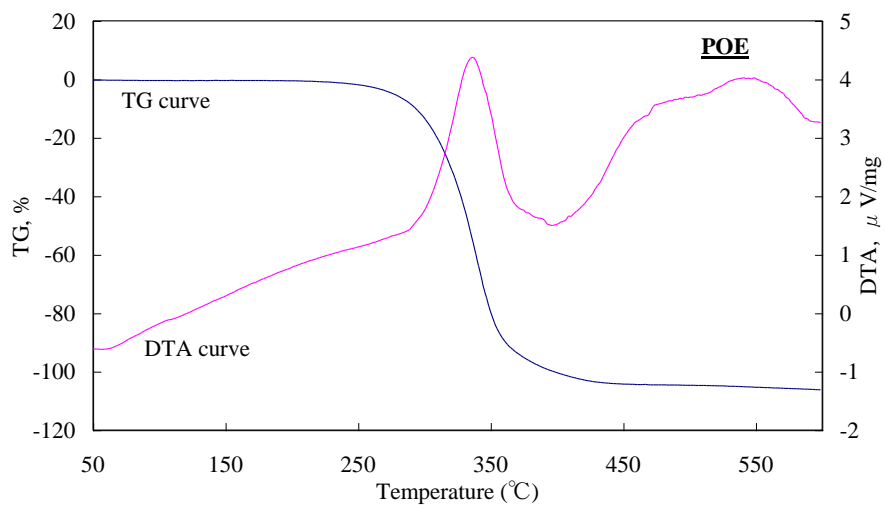


図 2\_12 TG-DTA の結果例(POE@O<sub>2</sub>/Ar(1:4))

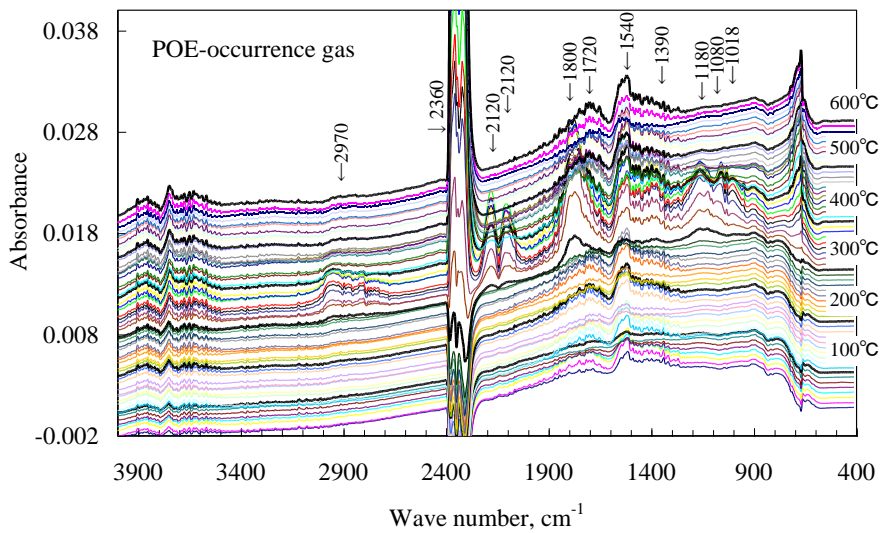


図 2\_13 各温度での発生ガスの IR スペクトル (POE@O<sub>2</sub>/Ar(1:4))

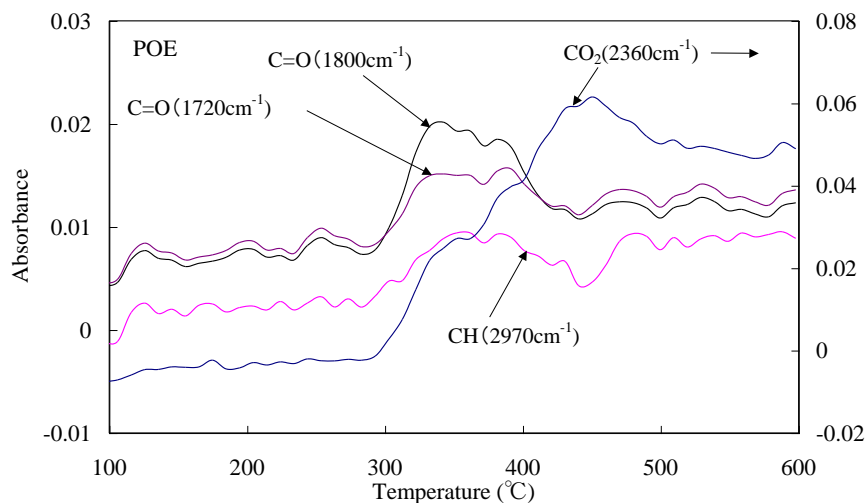


図 2\_14 温度上昇に伴う発生ガスの IR スペクトル強度変化(POE@O<sub>2</sub>/Ar(1:4))

#### 2.4.2.2 フェニルエーテル系潤滑油(PPE-R4P2E)

アルキル基が付加されたフェニルエーテル R4P2E の TG-DTA の分析結果を図 2\_15 に示す。

R4P2E の TG-DTA 曲線は各反応の進行温度域は異なるものの MO 系および POE 系とほぼ同様な形態を示しており、反応形態は発熱反応である。TG 曲線は約 330°C から急激に低下する。DTA 曲線から、酸化反応開始温度が 240~280°C であり、390~500°C の温度範囲でいくつかの小さな発熱ピークがみられ、さらに 550°C 以上で大きな発熱反応が開始されることがわかった。

100~600°C の温度範囲で発生したガスの IR スペクトルを図 2\_16 に示す。TG-DTA の分析過程で発生ガス中に検出される特徴的な結合は、2970, 1390, 1470cm<sup>-1</sup> の CH 結合、1800, 1720cm<sup>-1</sup> の C=O 結合ならびに 2360cm<sup>-1</sup> の CO<sub>2</sub> であり、IR スペクトル強度変化を図 2\_17 に示す。

C=O 結合(1720cm<sup>-1</sup> および 1800cm<sup>-1</sup>)の IR 吸収スペクトルは約 290°C から出現しており、酸化反応開始温度約 240~280°C とほぼ一致する。C=O 結合は、約 420, 480°C をピークとし減少していき、約 500°C 以上でほぼ消失する。また、発生した CO<sub>2</sub> ガスの IR 吸収(2360cm<sup>-1</sup>)の強度変化をみると、酸化反応の反応開始温度から徐々に増加し、約 550°C 以上で比較的大きくなっている。約 270~450°C では酸化反応、約 450~550°C で炭化・灰化反応、約 550°C 以上では灰化反応が顕著に進行していると考えられる。また、R4P2E の場合、各反応が進行する温度域が比較的高温であり、劣化起因事象が発現しにくい特長があると考えられる。

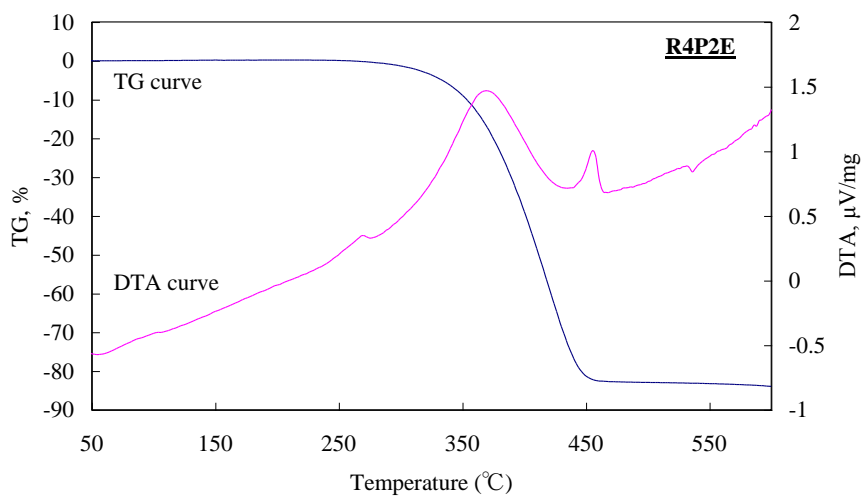


図 2\_15 TG-DTA の結果例(R4P2E @O<sub>2</sub>/Ar(1:4))

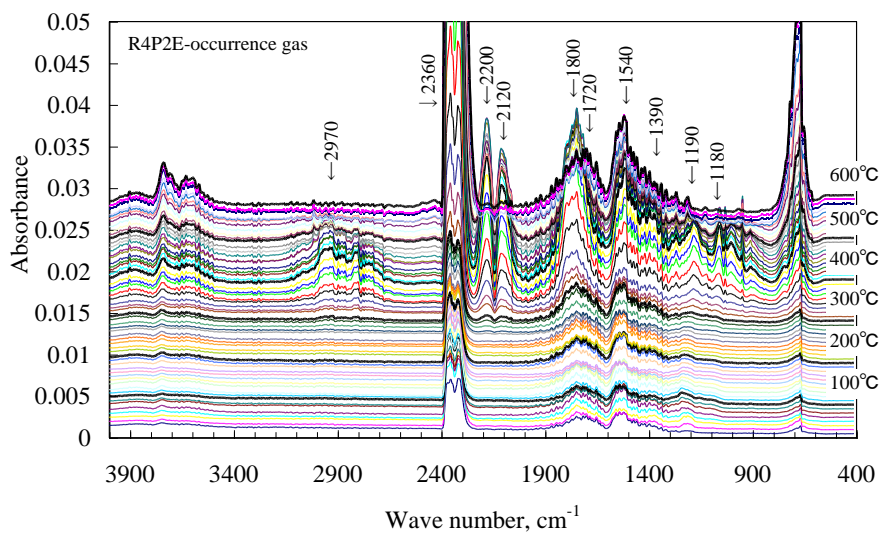


図 2\_16 各温度での発生ガスの IR スペクトル (R4P2E @O<sub>2</sub>/Ar(1:4))

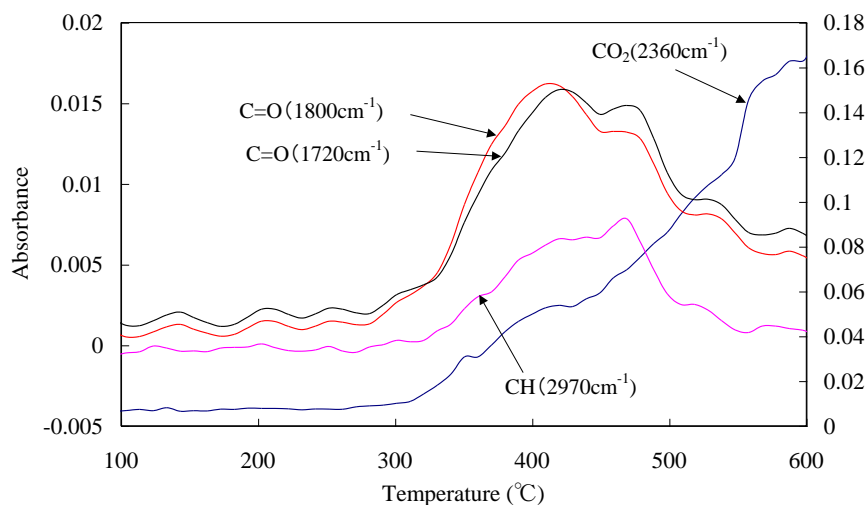


図 2\_17 温度上昇に伴う発生ガスの IR スペクトル強度変化(R4P2E @O<sub>2</sub>/Ar(1:4))

#### 2.4.2.3 パーフルオロポリアルキルエーテル系潤滑油(PFPE-FZ)

直鎖状 PFPE の FOMBLIN-FZ タイプの TG-DTA の分析結果を図 2\_18 に示す。

PFPE の TG-DTA 曲線は他の油種とは異なる形態を示しており、反応形態は吸熱反応であった。TG 曲線は約 390°C から急激に低下し、約 440°C 以上で TG の減量がほぼ 100% となった。また、DTA 曲線の吸熱反応のピークが 275°C 以上でみられ、約 440°C で吸熱反応が終了している。

100~600°C の温度範囲で発生するガスの IR スペクトルを図 2\_19 に示す。TG-DTA の分析過程で発生ガス中に検出される結合は、1040, 1170, 1260 cm<sup>-1</sup> の CF 結合であり、もともと新油が持つ結合以外の構造に起因した吸収は検出されなかった。CF 結合のスペクトル強度変化を図 2\_20 に示す。

IR スペクトルの強度変化を見ると 390°C から CF 結合の IR 吸収強度が増加しており、TG 曲線が急激に減少する温度(約 390°C)と一致する。TG-DTA の分析過程で、特異的に検出される結合は無かったことから、PFPE 系潤滑油の場合、分解反応に起因した構造変化を詳細に特定することができないが、劣化は分解反応に伴う蒸発が支配的であると考えられる。また、炭化・灰化反応は進行しない油種であるといえる。

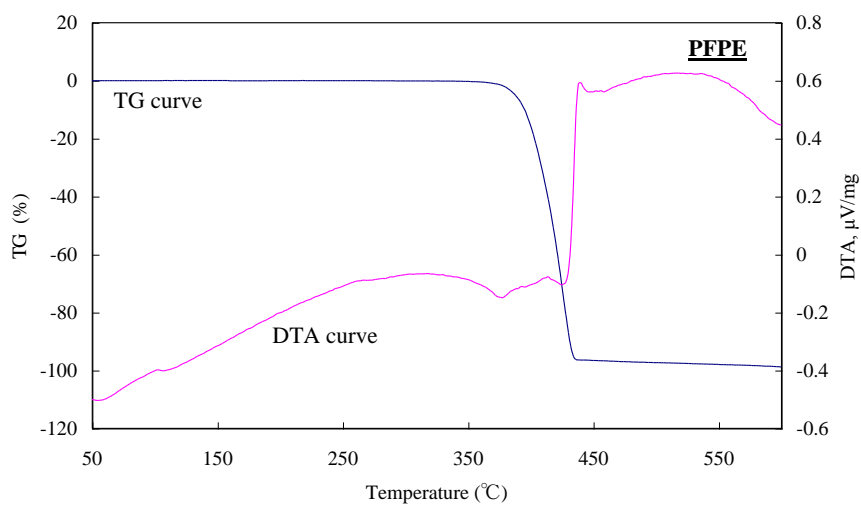


図 2\_18 TG-DTA の結果例(PFPE @O<sub>2</sub>/Ar(1:4))

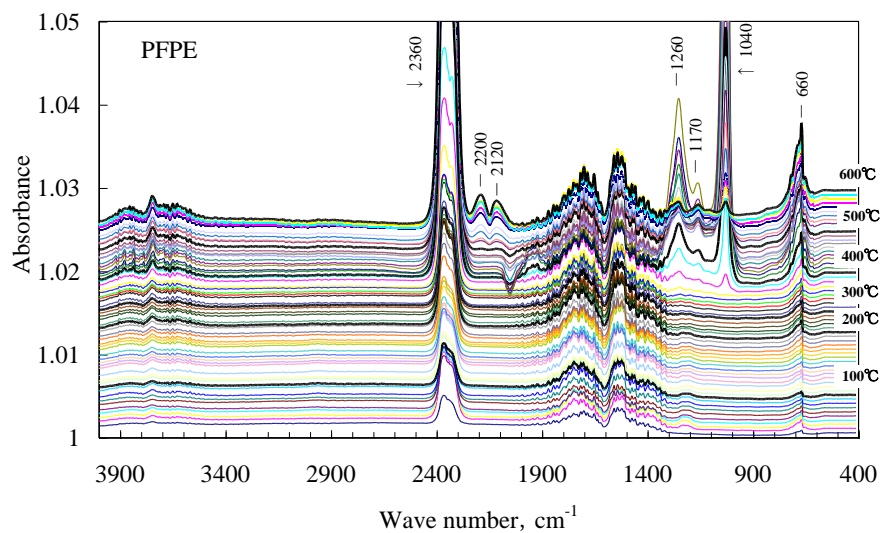


図 2\_19 各温度での発生ガスの IR スペクトル (PFPE @O<sub>2</sub>/Ar(1:4))

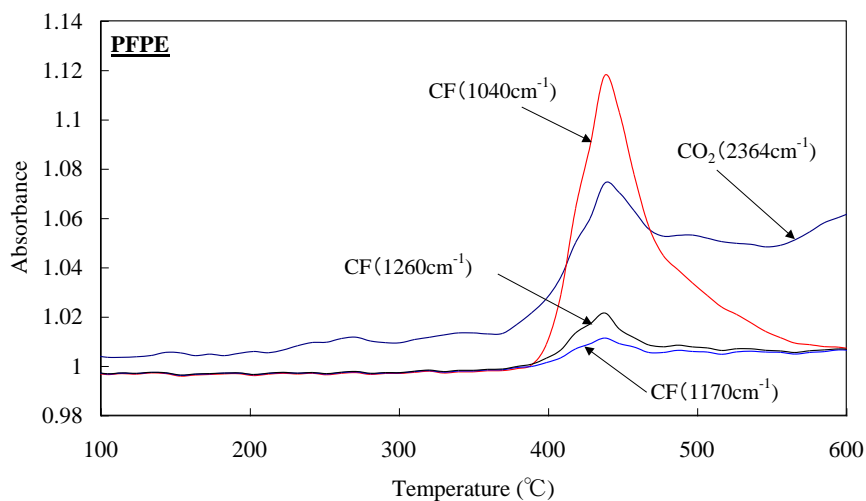


図 2\_20 温度上昇に伴う発生ガスの IR スペクトル強度変化(PFPE @O<sub>2</sub>/Ar(1:4))

## 2.5 考察

### 2.5.1 TG-DTA における潤滑油の特性評価指標の検討

以上までの結果から、TG-DTA の過程における反応形態、つまり劣化の形態、さらにはそれぞれの反応が進行する温度域を DTA 曲線から判断できることがわかった。また、図 2\_21 に例示するように、形成する組成も雰囲気、温度によって、ほぼ決まる。油種、雰囲気によって劣化進行に伴う反応形態は異なるが、各反応が進行する温度域を比較することで、潤滑油の化学安定性に関わる情報を得ることができると考えられる。例えば、DTA 曲線で発熱反応を示し、酸化反応、炭化反応、灰化反応が段階的に進行する油種の場合、酸化安定性の評価については、酸化反応に相当する DTA 曲線における発熱ピークに着目するのが妥当であると考えられる。酸化反応開始温度、もしくは酸化反応の進行温度領域における TG 曲線の変化量がその評価指標と成り得ると考えられる。

潤滑油の使用温度の高温度化に伴い課題になっている油劣化事象の一つのデポジットは、油分、酸化により生成された高分子の劣化物、炭素、添加剤由来の無機残渣から構成される。半固体化した状態であるデポジットであるが、潤滑油同様の有機物であり、同様な TG-DTA 曲線を得ることができ、デポジットの組成の分析にも適用できると考えられる[81-82]。図 2\_22 に例示する様に、昇温過程での TG-DTA では酸化反応、炭化反応、灰化反応が起こるが、各反応の温度領域での重量変化量を着目することで、低分子有機成分(low molecular weight fraction)、油分(oil fraction)、いわゆるスラッジに相当する高分子有機成分(high molecular weight fraction)、炭素分(carbon fraction)、残渣無機物(residues)に相当する量が求められ

る。概略のデポジットの組成を分析する手法としては、簡便で有効と考えられる。なお、有機物の場合、TG-DTA の過程で炭化反応により炭素分を生成するが、もともと含有している炭素分と比し、僅かである。

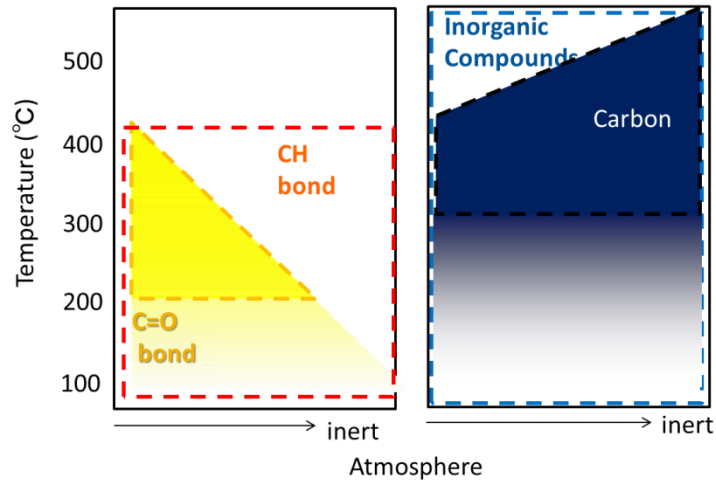


図 2.21 反応生成物への雰囲気および温度の影響

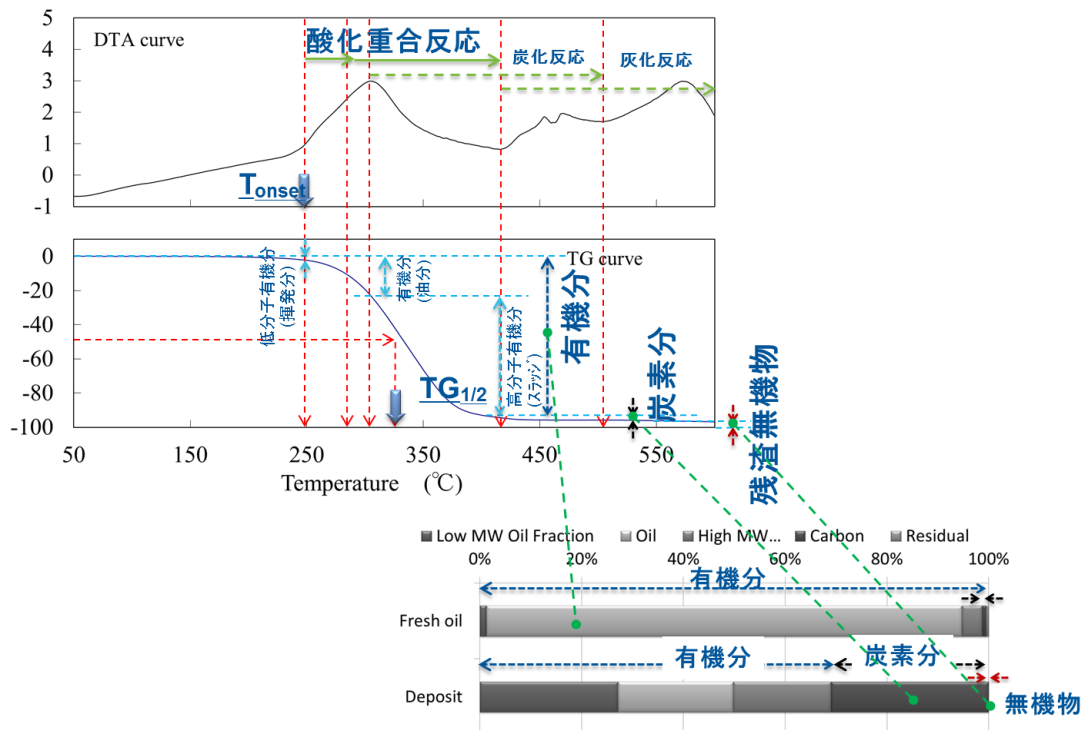


図 2.22 TG-DTA の結果例(各反応の進行温度域)

一方で、PFPE 系潤滑油の様に吸熱反応を示す油種もある。その場合、劣化の形態は、酸化反応や炭化反応ではなく、分解反応が主となる。同タイプの油種の場合には、分解反応に着目し、分解反応の反応開始温度、反応の進行温度領域における TG 曲線の変化量等が熱的な安定性のひとつの評価指標と成り得ると考えられる。

なお、化学安定性の評価に際し、反応の進行温度域を指標にする場合には注意を要すると考える。前述の通り、評価した MO の場合、酸化反応は 245～260℃で開始し、酸化重合反応は 320～400℃、炭化反応は 400～480℃、灰化反応は約 400℃で開始し、顕著な灰化反応は 480℃以上で進行していることを確認した。これらの表記温度は、昇温過程での TG-DTA で得られる値であるが、当該温度でのみ各反応が進行するわけではない。瞬時に反応が進行する温度を示しているものであり、時間の因子が考慮されていない。図 2\_23 に、一定温度を維持する条件での TG-DTA の分析結果の例を示す。鉱油系の油での例であるが、DTA 曲線における酸化反応に相当するピークの出現する温度、酸化開始温度と時間の関係を示している。長時間であれば、低い温度域で酸化反応が進行することがわかる。したがって、昇温過程での TG-DTA から得られる反応の進行温度域を化学安定性の指標にする場合には、相対値としての比較等の定性評価にのみ適用するのが妥当といえる。

従来から熱分析による評価・報告例がある蒸発特性については、TG の減少量が発生ガス、例えば CH 結合の IR 吸収強度の増大と対応していることから、TG 曲線自身が蒸発特性の指標となると考えられる。ただし、酸化や炭化反応が進行する前の温度域での TG 曲線による評価が妥当と考える。

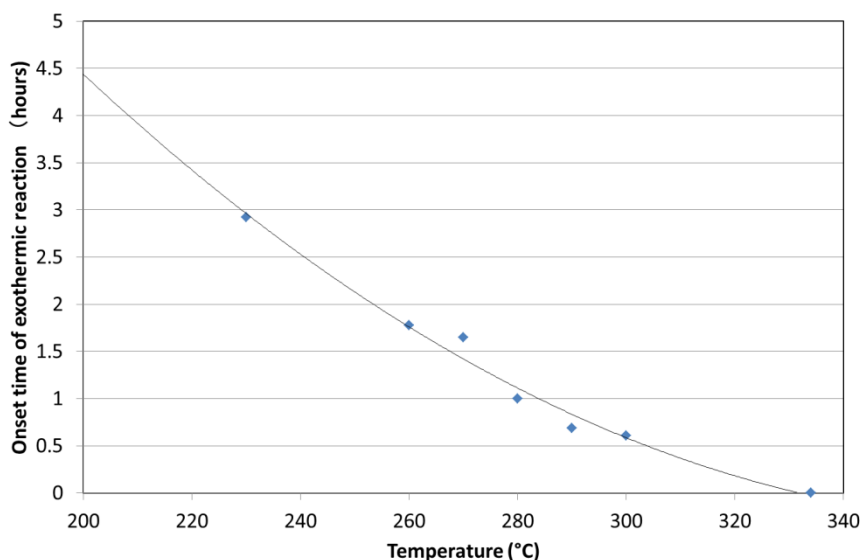


図 2\_23 等温条件での TG-DTA における酸化開始温度と時間の関係

## 2.5.2 各種合成潤滑油の TG-DTA 曲線と化学安定性の指標値

昇温過程での TG-DTA により得られる、各種合成潤滑油の TG 曲線を図 2\_24, DTA 曲線を図 2\_25 に例示する。

TG 曲線を見ると、常温から温度が増加していく過程で、油種によって差異はあるが、比較的低温領域では重量減少がある。その際の減少勾配は、比較的緩やかであり、反応を伴っていない。高温領域に入ると急激な重量減少があるが、DTA 曲線に発熱あるいは吸熱反応に相当するピークが確認でき、酸化もしくは分解等の反応が起こっている。油種によって、反応形態が異なり、MO, POE, アルキル基が付加されている PPE は発熱反応を示し、PPE, PFPE は吸熱反応を示し、劣化・変質進行に伴う反応形態が油種によって異なることがわかる。

例えば、化学的安定性に優れるとされる PFPE については、低分子の構造であるタイプは POE よりも劣化進行が比較的低温域で起こっており、高分子構造のタイプはより高温域で劣化が進行していることが確認できる。また、Y06 の様に分岐構造をもつ PFPE の場合、比較的低い温度域から反応が進行するが、直鎖構造の PFPE の場合、高温域で反応が進行すること、反応し始めると一気に進行する傾向にあることもわかる。

PPE の場合, POE の場合よりも高い温度域で反応が進行するが, アルキル基が付加されると, その温度域はより高くなる傾向にはある. しかしながら, 反応進行時の重量変化の勾配は緩やかあり, 反応の進行は緩やかである特徴をもつことがわかる.

以上の通り, TG-DTA 曲線からだけでも, 各種合成潤滑油の化学安定性に関する情報を得ることができるが, さらに, 前述した潤滑油の化学安定性の指標と考え得る酸化反応開始温度と TG 半減時の温度についても整理した. その結果を図 2\_26-27 に示す. POE に比し, 化学安定性に優れる高温用潤滑油としては, PFPE 系の M15,Z15,Z25 や PPE 系の 4P2E,R4P2E が有望と考えられる. なお, 酸化反応開始温度と TG 半減時の温度の相関性を確認した結果を図 2\_28 に示すが, 両者間の相関性が一致しない油種もあり, 化学安定性の評価は, 両指標を十分精査する必要がある.

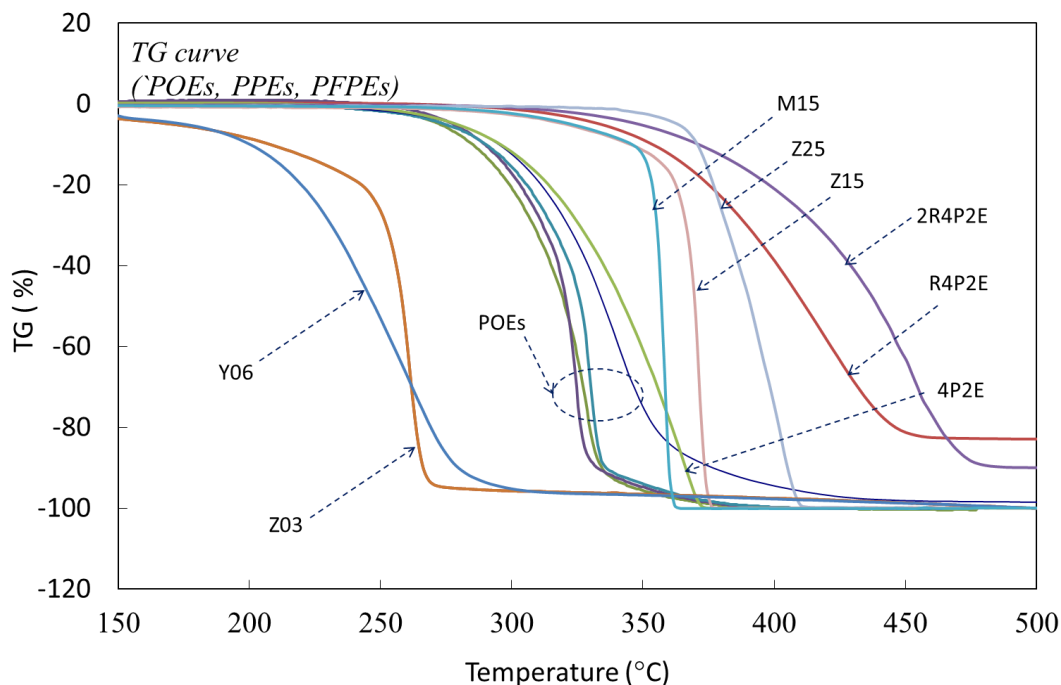


図 2\_24 TG 曲線の結果例(各種合成潤滑油)

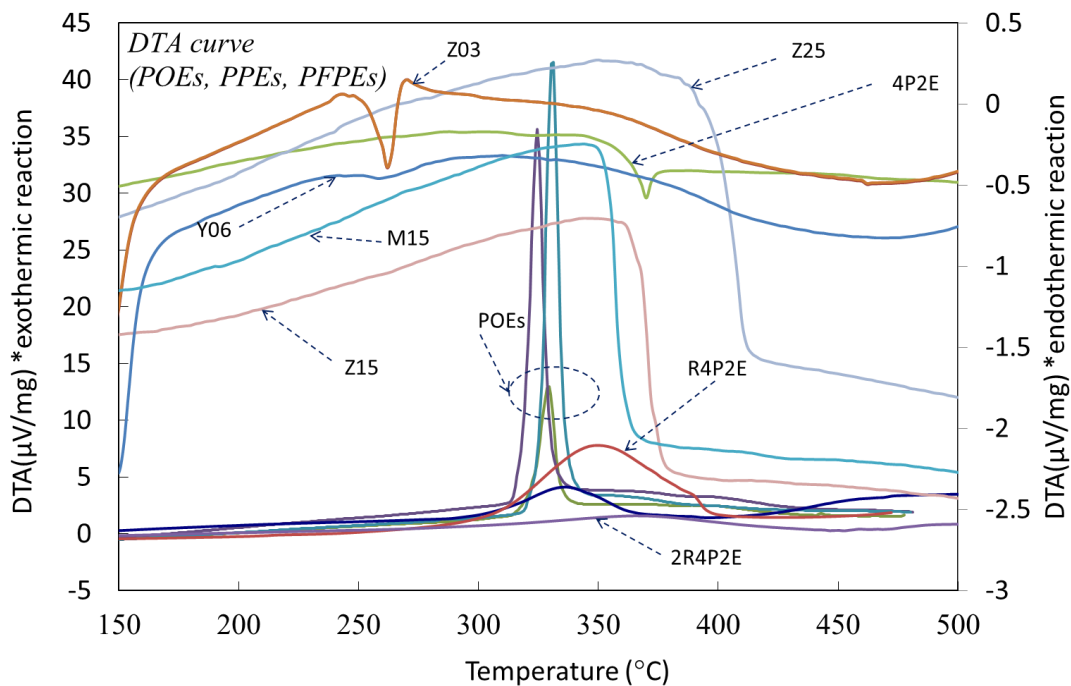


図 2\_25 DTA 曲線の結果例(各種合成潤滑油)

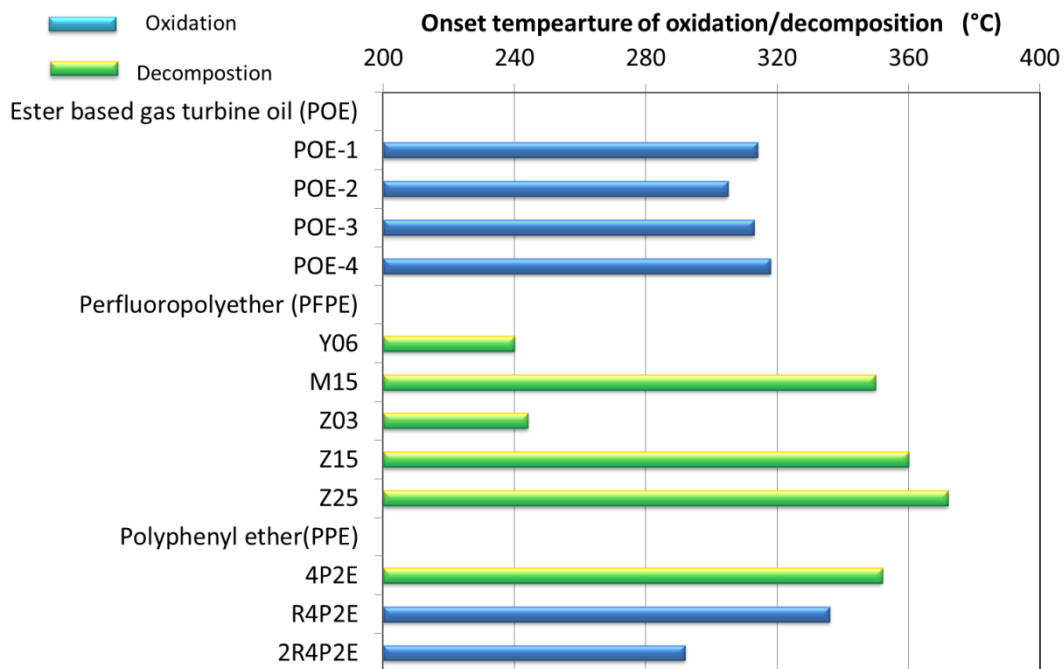


図 2\_26 化学安定性指標値例(反応開始温度)

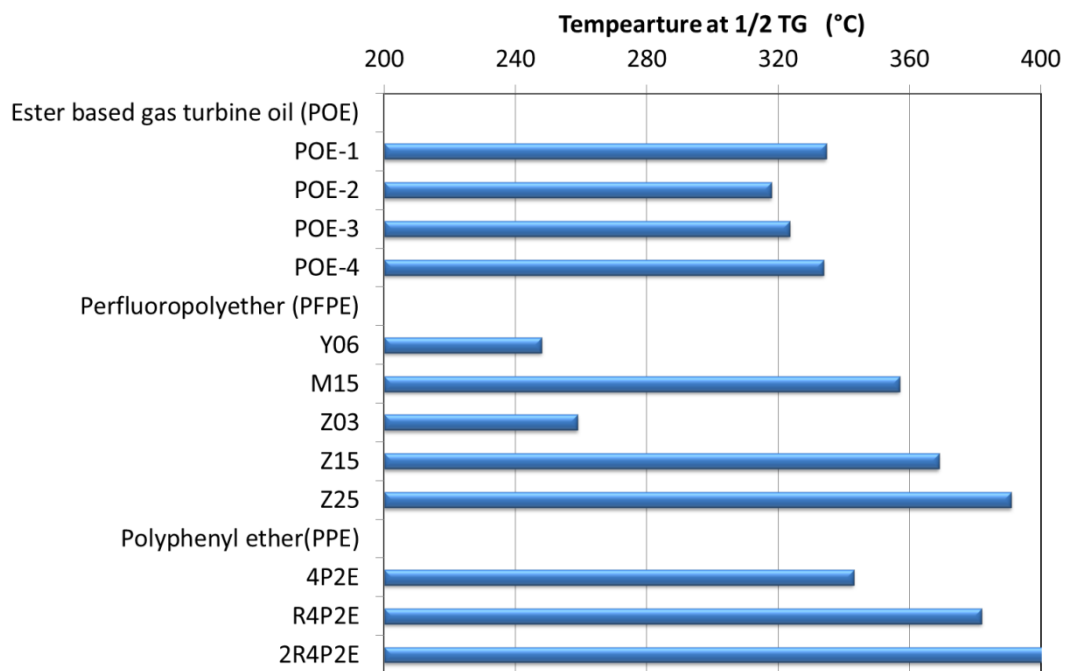


図 2\_27 化学安定性指標値例(TG 半減時の温度)

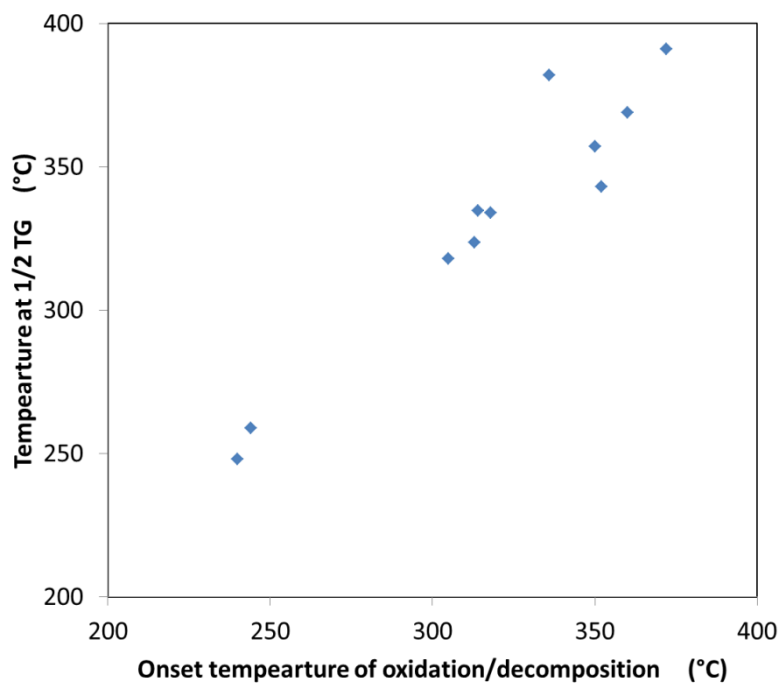


図 2\_28 化学安定性指標値例の相関性

### 2.5.3 TGによる酸化寿命予測, 適用可能温度域の推定

潤滑油の化学安定性および潤滑油の適用限界を定量的に評価する手段として, 昇温条件下で得られるTG曲線から比較的簡便に算定できるFreeman-Carroll法[71]を用いた潤滑油の酸化による劣化・変質の反応速度解析を試みた。

#### 2.5.3.1 TG曲線を基にした反応速度の算定

潤滑油の劣化・変質の反応速度式を式(1)と仮定し, 熱化学因子を算出する。アレニウスの式(2)と式(1)から式(3)を導ける。Xにて表現すると式(4)の通りであり, 両辺の対数を取ると式(5)が得られる。ここで,  $k$  は反応速度定数,  $x$  は反応率,  $X(=1-x)$ は未反応率,  $n$  は反応次数,  $t$  は時間,  $A$ は頻度因子,  $E$  は活性化エネルギー,  $R$  は気体定数,  $T$  は絶対温度である。なお, 反応率はTGの過程で得られる重量減少率とした。ここで,  $\frac{1}{T}$  の微小変位 $\Delta\frac{1}{T}$  に対する各項の変化量を差分で示すと, 式(6)が得られる。ここで,  $\frac{\Delta\frac{1}{T}}{\Delta\log X}$ ”および $\frac{\Delta\log\left(-\frac{dX}{dt}\right)}{\Delta\log X}$ をそれぞれ, 横軸, 縦軸にしてプロットすると, 勾配からE切片からnを求めることが出来る。また, 式(5)よりAも求められる。

$$\frac{dx}{dt} = k(1-x)^n \quad \dots(1)$$

$$k = Ae^{-\frac{E}{RT}} \quad \dots(2)$$

$$\frac{dx}{dt} = Ae^{-\frac{E}{RT}} \times (1-x)^n \quad \dots(3)$$

$$-\frac{dX}{dt} = kX^n = Ae^{-\frac{E}{RT}} \times X^n \quad \dots(4)$$

$$\log\left(-\frac{dX}{dt}\right) = \log A - \frac{E}{2.303RT} + n \log X \quad \dots(5)$$

$$\frac{\Delta\log\left(-\frac{dX}{dt}\right)}{\Delta\log X} = -\frac{E}{2.303RT} \times \frac{\Delta\left(\frac{1}{T}\right)}{\Delta\log X} + n \quad \dots(6)$$

$$X = [(n-1)kt + X_0^{1-n}] \times \frac{1}{1-n} \quad (n \neq 1) \quad \dots(7)$$

ここで、 $X_0$ を初期未反応率とすると、任意の温度における時間に対する未反応率は、式(3)を時間積分した式(7)で表される。そして、 $X=X_1$ となる場合を潤滑油の寿命とすると、各温度での潤滑油の寿命値の関係は、式(8)(以降寿命曲線と称す)で表される。得られた活性化エネルギー $E$ 、反応次数 $n$ 、頻度因子 $A$ を表 2\_4 に示す。

$$t_{X=X_1} = \frac{X_1^{1-n} - X_0^{1-n}}{[(n-1) \times k]} = \frac{X_1^{1-n} - X_0^{1-n}}{[(n-1) \times A e^{-\frac{E}{RT}}]} \quad (n \neq 1) \cdots (8)$$

表 2\_3 TG 曲線から算定した反応速度の各影響因子

Oil	Activation energy [kcal/mol] ( $E$ )	Order of reaction ( $n$ )	Frequency factor ( $A$ )
POE-1	219.6	0.9	2.3E+17
POE-2	205.7	0.8	1.4E+16
POE-3	220.1	0.6	7.0E+17
POE-4	238.7	0.8	4.0E+19
PPE-4P2E	164.2	1.8	1.9E+12
PPE-R4P2E	177.2	1.0	2.7E+12
PPE-2R4P2E	243.9	6.2	4.5E+17
PFPE-M15	227.2	2.2	2.4E+16
PFPE-Y06	89.0	0.01	3.1E+06
PFPE-Z03	157.8	0.6	5.5E+13
PFPE-Z15	465.0	0.7	4.5E+35
PFPE-Z25	336.1	0.3	2.9E+24

ここで、式(9)の  $X_1$ については、次の酸化安定度試験での結果を基に決定することとした。TG 曲線による潤滑油の劣化の反応速度の解析では、反応率を重量減少率としているが、実際の潤滑油の劣化に伴う動粘度等の性状変化との相関性が不明であるためである。POE 系油種を対象に、Federal-standard 791 に規定されている酸化安定性試験(COST: Corrosion and Oxidation Stability Test)を実施した。試験条件は、表 2\_4 に示す通り。潤滑油の酸化が進行すると動粘度や、酸性度を示す全酸価の性状値が増加する傾向にあり、それらの変化

率もしくは変化量が潤滑油の劣化の進行度合いの目安になる。COST にて得られた、各温度での動粘度変化率の経時変化の結果を図 2\_29 に例示する。潤滑油には、歯車や軸受等の機械要素の潤滑を確保・維持するという重要な役割があるが、潤滑油の劣化・変質により、機械要素あるいは機器本体に影響するため、性状値の変化量に閾値を設けて運用する必要がある。対象機器によるが、一般的には、全酸価の変化量は2mgKOH/g、動粘度の変化率は 25%が更油すべき管理基準である。ここで、動粘度変化率が 25%に達するまでの時間を潤滑油の寿命とすると(図 2\_29 中の破線)、COST の試験結果から各油及び各温度での潤滑油寿命を推定できる。ただし、200°C では本試験条件の試験時間では寿命に到達していないので、近似して算定した。POE について、表 2\_4 に示す活性化エネルギー $E$ 、反応次数 $n$ 、頻度因子 $A$ および式(9)を用いて、得られた寿命曲線を実線で、COST の試験結果を基に得られた寿命値が表 2\_5、プロットしたものが図 2\_30 である。ここで、COST の寿命値と寿命曲線が一致する様に、 $X_7$ を 0.89 と設定することとした。具体的には、COST で求まる寿命 $TB_i$ と、式(9)から求めた寿命 $t_i$ として、 $\sum_{i=1}^{16}(TB_i - t_i)^2$ が最小となるときの $X_7$ を決定した。なお、POE の TG 曲線において、 $X_7=0.89$  の温度は、酸化反応の進行温度域の 290°Cに相当した。

表 2\_4 酸化安定性試験(COST)の試験条件

Temperature of sample oil	200, 218, 240, 260 °C
Duration time	6, 12, 24, 48, 72 hours
Dry air flow rate	70±5 ml/min
Metal catalysis	Steel, Ag, Al, Ti
Amount of sample oil	100ml

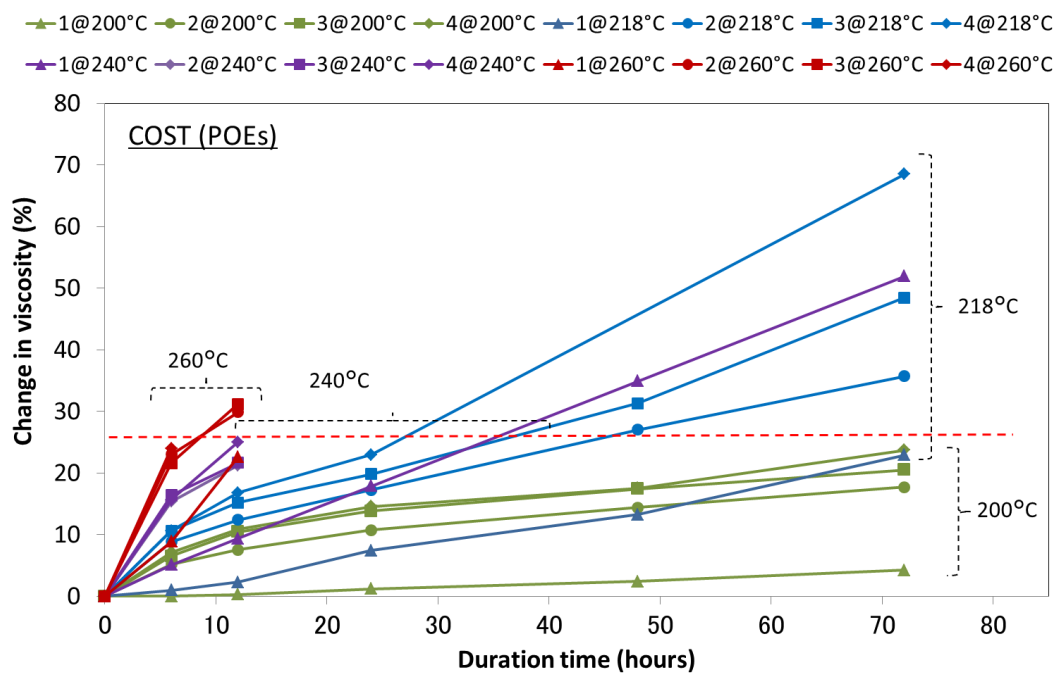


図 2\_29 POE の COST の結果例

表 2\_5 酸化安定性試験(COST)の結果に基づく寿命値

Temperature(°C)	Oil life (hours)			
	POE-1	POE-2	POE-3	POE-4
200	401	90	109	73
218	76	38	44	28
240	34	16	16	12
260	13	8	8	6

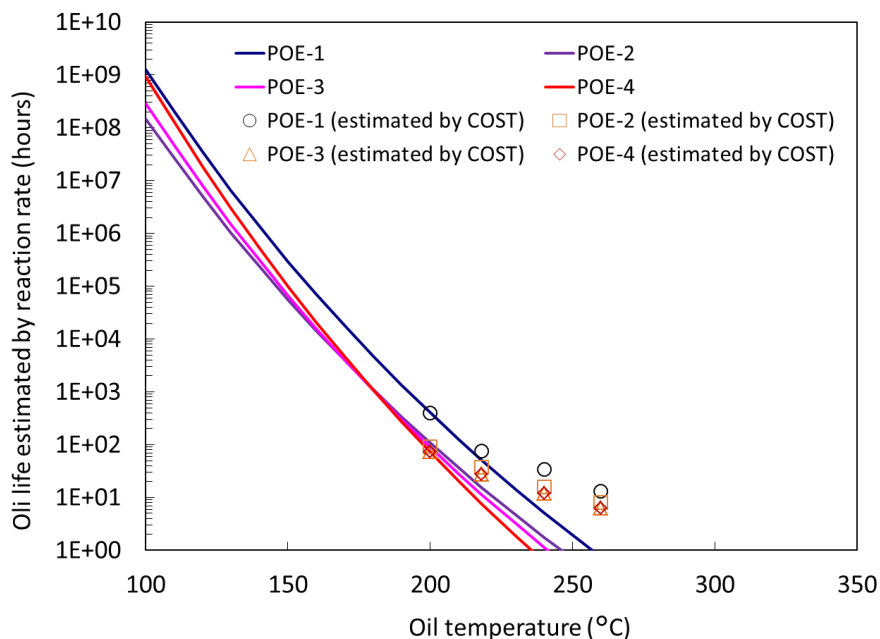


図 2\_30 温度と推定寿命の関係(POE)

### 2.5.3.2 TG 曲線を基にした反応率およびオイル寿命の算定

図 2\_30 の結果から、POE の 200°C での使用を考えると、現行の使用最高温度 140°C に対し、約 1/3300 倍の短寿命と考えられる。140~250°C の温度範囲では、10°C 温度が上昇すると約 3.5 倍反応速度が増加する計算になる。

高温用途で有望とされる PFPE, PPE についても、同様に寿命曲線を作成したものが、図 2\_31-32 である。PFPE については、TG 曲線からも類推できた通り Y06, M03 の様な低分子構造のものは POE よりも短寿命であり、M15, Z25, Z15 の様な高分子構造であれば、POE よりも長寿命が期待できることがわかる。140°C の POE と同寿命になる温度は、M15 で 180°C, Z25 で 240°C, Z15 で 260°C の高温域での適用に有望であると言える。ただし、問題は、高温条件下での金属との反応によるフッ化金属の生成およびフッ化金属の生成による劣化反応への促進である。実際、TG 試験後の試験容器の表面を XPS にて分析したところ、フッ素物が確認された。フッ化鉄を混入させ、TG を実施すると、反応が著しく進行することも確認した。PFPE については、反応を抑制する金属あるいは添加剤処方を見いだせればという条件付きになると考えられる。

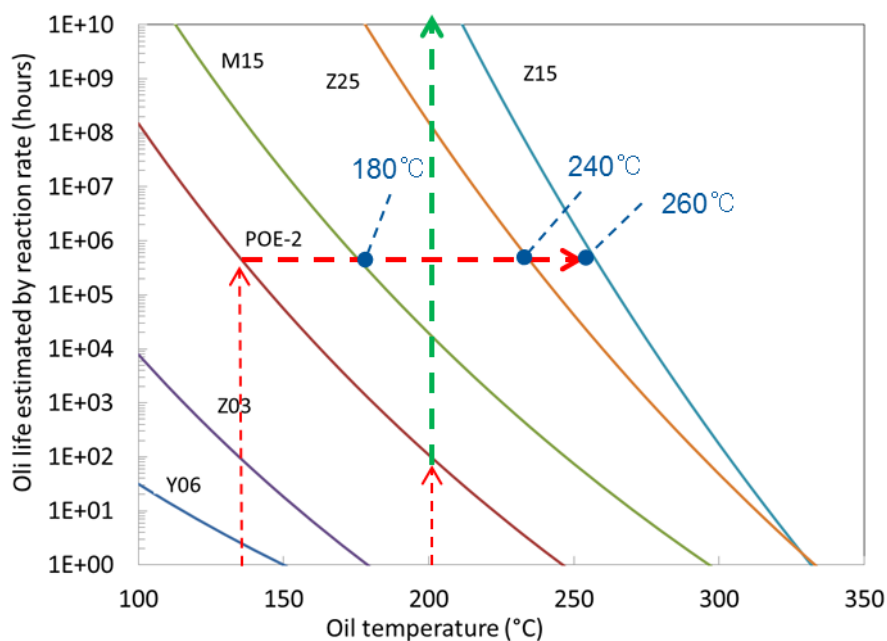


図 2\_31 温度と推定寿命の関係(PFPE)

PPE については、アルキル基が付加されたタイプが POE よりも長寿命が期待できることがわかる。140°Cの POE と同寿命になる温度は、2R4P2E で 190°Cであり、高温域での適用に有望であると言える。POE の場合、立体的に複雑なエステル構造故に酸素による攻撃を受けがたくなることで酸化安定性に優れるのと同様、4P2E を中心にアルキル基が複雑な構造で囲っていることが影響していると考えられる。一方で、付加されたアルキル基の PPE(R4P2E および 2R4P2E)の場合、TG 曲線において 500°Cで比較的残渣が多い傾向にあり、500°C以下の温度域で炭化物を形成していた可能性がある。PPE を高温での適用する際には、酸化安定性以外のデポジットの形成傾向の評価も行い、総合的に判断する必要がある。

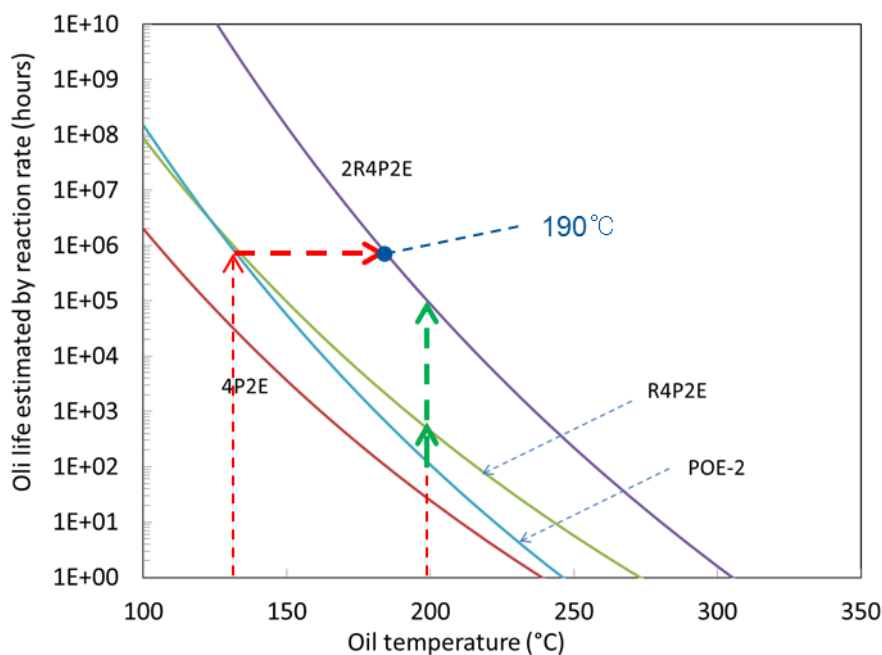


図 2\_32 温度と推定寿命の関係(PPE)

## 2.6 結言

潤滑油およびグリースの化学的安定性の評価あるいは油の劣化由来の多種多様なデポジット形成を考察するための手段として、短時間かつ少量の油量で評価可能な熱分析に着目し、TG-DTA と赤外分光分析との同時分析による潤滑油の劣化反応の形態の把握ならびに活用方法について検討した。

その結果、油種によって劣化反応の形態が異なること、DTA 曲線から、蒸発、酸化、炭化、灰化、分解の各進行温度領域が特定でき、反応開始温度あるいは TG 曲線の変化等に注目することで潤滑油の化学的安定性の評価およびデポジットの組成分析に活用し得ることを示した。また、不活性ガス (Ar) 雰囲気での劣化反応を評価した結果、劣化は避けられないものの、反応開始温度は若干高く、潤滑油の適用可能温度の上限を多少は広げる効果が期待できると考えられた。

そして、熱分析の結果および同結果に基づく反応速度解析によって、パーフルオロポリアルキルエーテル (PFPE) 系およびポリフェニルエーテル (PPE) 系合成油の中には、エステル系ガスタービン油よりも長寿命を期待できる有望な高温用潤滑油があることを示した。

## 第3章 高温用潤滑油の適用温度限界の解明

### 3.1 緒言

超音速あるいは亜音速を狙った推進エンジンを始めとし、ガスタービンが高速化、大型化、高出力化され、性能が飛躍的に向上するにしたがい、潤滑油の使用環境温度が益々増加する傾向にある。エンジン全体が高温になるため、潤滑油の使用環境も従来エンジンの場合よりも高温となり、200°Cを越える場合も想定される。昨今の航空機用エンジンの設計において、使用温度限界向上のために新規のガスタービン油の開発方向性の糸口を見出すこと、既存のエステル（POE）系ガスタービン油の適用限界の把握を含む高温度域での適用技術を確立することが課題になっている。

過去、1970-80年代も亜超音速旅客機のコンコルドや戦闘機の開発の際にも同様の課題に直面していた。その際、NASAを始め、多くの研究者が高温用の潤滑油の調査研究が行われた[83-86]。高温域での使用可能と期待される高温用潤滑油の候補としては、パーフルオロポリアルキルエーテル系合成潤滑油(PFPE)[87-88]とポリフェニルエーテル系合成潤滑油(PPE)[89-90]が有望あると考えられた。PFPEは、炭素とフッ素と酸素だけから成る化学構造の潤滑油であり、一般には宇宙用のグリースの基油として用いられている。高温で極めて化学的に安定かつ蒸発性が低く、流動点が低い、耐摩耗性に優れる等の長所があるものの、高温で毒性のガスを発生する、比重が2に近い、高価である等の理由で実現性は低いとされている。PPEは、フェニル基をエーテルで結んだ構造の潤滑油であり、耐放射線に優れるため原子力設備等に用いられている。流動点が高く、耐摩耗性に劣り、高価である等の欠点があるが、高温で極めて安定であるために、PPEの内、5P4Eについては研究例が多くあり、MIL-PRF-87100の規格にも制定され、米軍戦闘機に適用実績がある。しかし、潤滑油を加温してからエンジンを稼働させるなど、運用面での制約が多い等の課題があり、現在では適用されていない。一方、5P4Eよりも低分子で粘度の比較的低い4P2E、アルキル基を付加したR4P2E、2R4P2Eについては、報告例が全くないのが実情であり、前章では、現有のエステル系ガスタービン油(POE)よりも長寿命が期待できる有望な高温用潤滑油があることが確認できている。

そこで、本章では、エステル系ガスタービン油について、高温度域での化学安定性の

評価[91-93]に加え、境界潤滑領域および流体潤滑領域[92-96]での潤滑特性の評価を実施し、使用温度限界について検討した。

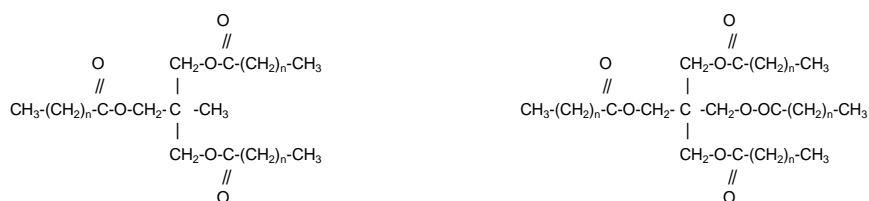
### 3.2 評価油種

評価したPOE, PPE系合成潤滑油の一般性状を表3\_1に例示する。現有のエステル系ガスタービン油は米軍規格MIL-PRF-23699に適合する100%合成油であり、トリメチロールプロパン(TMP), ペンタエリスリトールエステル(PE)等のPOE混合物からなる基油にリン系摩耗防止剤等を配合されている。TMP, PEの化学構造を図3\_1に示す。PPE系合成潤滑油としては、2つのエーテルからなる4P2Eと一部をアルキル基置換したタイプを使用した。化学構造を図3\_2に例示する。また、POEおよびPPEは高温用潤滑油として有望な油種であるものの、一長一短あると考えられ、互いの不足性能を補完することを期待して、POEとPPEの混合油も評価対象とした。

表 3\_1 各種合成潤滑油の一般性状

Oil type		Kinematic viscosity @40°C (mm <sup>2</sup> /s)	Density @15.6°C
POE	Trimethylolpropane ester (TMP)	19.8	0.90
	Pentaerythritoltetravalerate ester (PE)	24.1	1.00
	MIL-PRF-23988 gas turbine oil POE-A~D ※	26.0	1.00
PPE	4P2E	120.0	1.17
	R4P2E	240.0	1.02
	2R4P2E	410.0	0.95
POE +PPE(4P2E)	POE(80%) + PPE(20%)	35.1	1.04
	POE(50%) + PPE(50%)	55.5	1.09
	POE(20%) + PPE (80%)	88.1	1.14
POE +PPE(R4P2E)	POE(80%) + PPE(20%)	40.4	1.01
	POE(50%) + PPE(50%)	78.8	1.01
	POE(20%) + PPE (80%)	153.7	1.02
POE +PPE(2R4P2E)	POE(80%) + PPE(20%)	44.9	1.00
	POE(50%) + PPE(50%)	102.9	0.98
	POE(20%) + PPE (80%)	235.8	0.96

※添加剤処方市販油, その他は添加剤処方のない基油。



Trimethylolpropane ester (TMP)

Pentaerythritoltetravalerate ester (PE)

図 3\_1 POE 系合成潤滑油の基油構造例

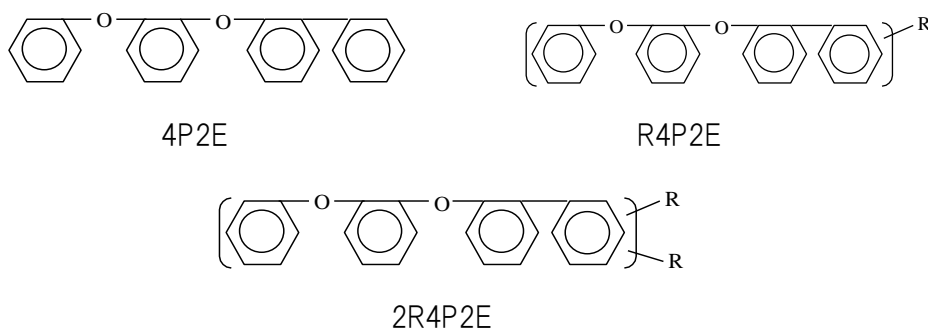


図 3\_2 PPE 系合成潤滑油の構造

### 3.3 実験

#### 3.3.1 化学安定性評価

##### 3.3.1.1 酸化安定性

MIL-PRF-23699, FEDERAL-STD-791に準じた腐食・酸化安定度試験(COST: Corrosion Oxidation Stability Test)にて, 表3\_2に示す条件で金属の腐食性と酸化安定性を評価した. 装置概要を図3\_3に示す. 本試験は金属触媒を油中に浸漬し, 乾燥空気を導入させ, 酸化劣化を加速させる条件で, 所定時間後のオイルの動粘度, 全酸価の増加量から酸化安定性を, 金属触媒の重量変化から腐食性を判断するものである.

表3\_2 腐食・酸化安定度試験の試験条件

Test Temperature	100, 200, 240, 260°C
Sample Volume	100cm <sup>3</sup>
Gas to introduce	Dry air (70cm <sup>3</sup> /min)
Metal catalysis	Steel, Ag, Al, Ti
Duration	6, 12, 24, 48, 72 hours

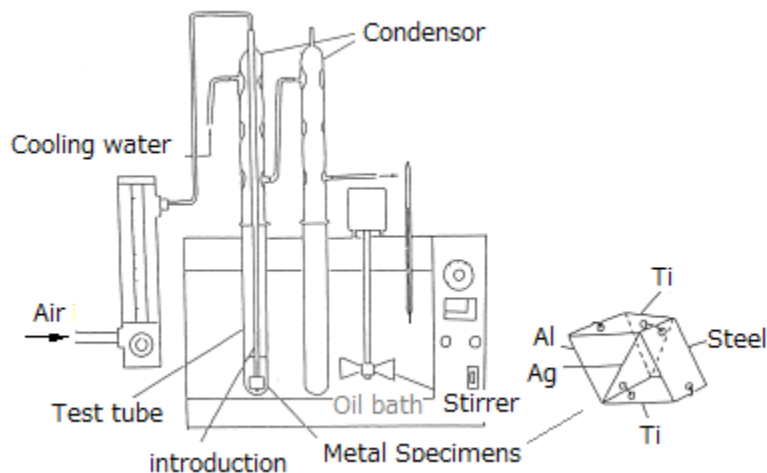


図3\_3 装置概略図

### 3.3.1.2 デポジット形成傾向

潤滑油が250～500°Cの高温の金属表面に接触するとデポジットを形成する。劣化起因事象の一つであり、研究例および規格試験もあるデポジットである。同デポジットの形成傾向については、FEDERAL-STD-Methods3462Tに準拠したパネルコーキング試験にて評価した。試験条件を表3\_3、試験装置概要を図3\_4に示す。試験は、オイルタンクと上部に取り付けられたパネルの温度を所定条件に制御し、一部がオイルに浸漬したスプラッシャーが断続的に回転することによって、オイルがパネルにはねかかるというものである。断続的に試験パネルに潤滑油が油滴で撥ねかかるため、連続的に油滴がかかる場合よりもデポジットの形成を加速させた試験である。なお、試験前後のパネルの重量変化が、オイルが高温のパネル表面に接触したときに形成したデポジット量を示し、デポジット形成の指標とした。

表3\_3 パネルコーキング試験の試験条件

Oil Temperature	100, 150°C
Oil Temperature	250-350°C
Sample Volume	100cm <sup>3</sup>
Splash time	15 sec
Suspend time	45 sec
Duration	6 hours

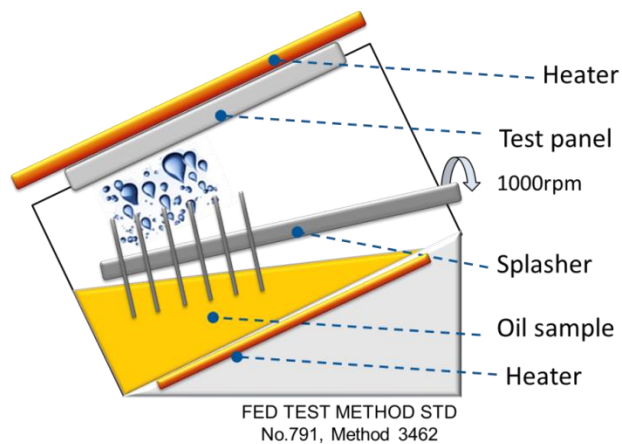


図 3\_4 パネルキング試験概略図

### 3.3.1.3 蒸発特性

蒸発特性をASTM-D-9723に準じて評価した。試験条件を表3\_4、装置概要を図3\_5に示す。試験は、試料油10gを蒸発器内に所定温度で保持し、6.5時間後の蒸発損失量を測定するものであり、試験中、乾燥空気が試験温度の配管を経由された熱風として蒸発器内に供給され、蒸発を加速させている。

表3\_4 蒸発量測定試験条件

Test Temperature	100, 200, 240, 260°C
Sample Volume	10g
Gas to introduce	Dry air (2L/min)
Duration	6.5 hours

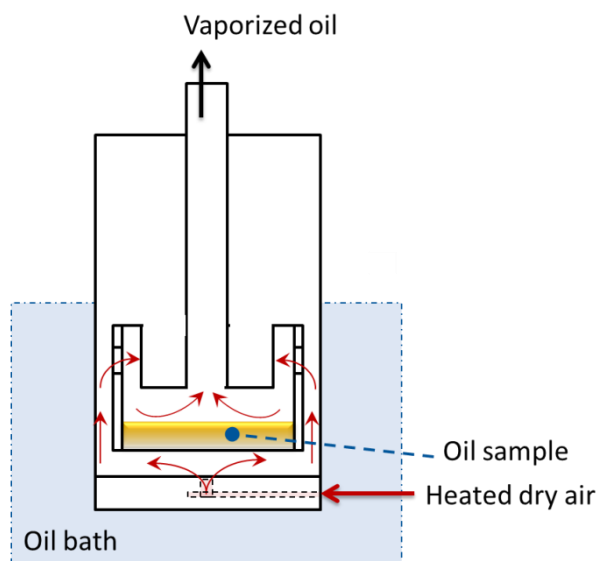


図3\_5 蒸発量測定の概略図

### 3.3.2 潤滑性能評価

#### 3.3.2.1 境界潤滑領域での潤滑特性(耐摩耗性と焼付き荷重)の評価

耐摩耗性と焼付き荷重について、ASTM-D-2783 に準拠したシェル四球試験機を用いて評価した。試験条件を表 3\_5 に、試験装置概要を図 3\_6 に示す。4つの鋼球をピラミッド状に配置し、上部回転鋼球を下部 3 つの固定鋼球に押しつけ、所定の条件で摺動試験を行い、試験後の下部固定鋼球の接触部の摩耗痕径にて摩耗量を判断するものである。また、摩耗量が著しく増加する場合の荷重条件を焼き付き発生荷重と判定できる。

表 3\_5 シェル四球試験の試験条件

Specimens	AISI Standard steel No.52100
Test Temperature	100, 200, 240, 260°C
Specimen Diameter	12.7mm
Rotation Speed	1800rpm
Sample Volume	10cm <sup>3</sup>
Load	50-600N
Hertzian Contact Pressure	1.5-3.5GPa
Duration	1hour

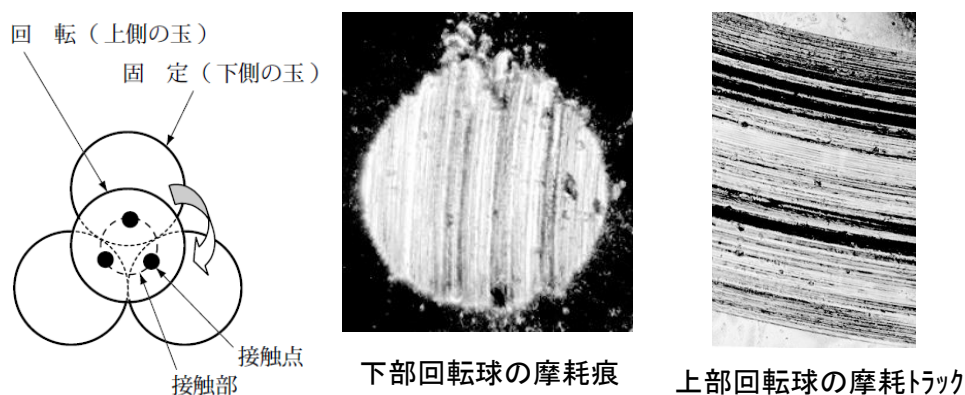


図 3\_6 シェル四球試験概略図

### 3.3.2.2 流体潤滑領域での潤滑特性(油膜形成能)の評価

油膜厚さは、しゅう動部の弾性変形を考慮した弾性流体潤滑理論を基に求められるが、圧力下での油の粘性増加によるところが大きい。また、同粘度増加を決定するのが油の物性値である圧力粘度係数である。油膜厚さは自身の粘度と圧力下での粘度増加に影響されるので、油膜形成能は圧力粘度係数にて評価することができる。200℃程度の高温域では、一般的な圧力粘度係数の計測は困難であるため、データがない。そこで、研究、報告例の多い、光干渉法を利用して潤滑油の EHD 接触面での油膜厚さを計測し、諸条件での圧力粘度係数を求め、油膜形成能を評価した。同評価には、しゅう動部は鋼球とガラスディスクの組み合わせで構成される図 3\_7 に示す評価装置を用いた。接触状態は、転がり、すべり、あるいは両者の混合状態となる。ガラスディスク表面は、図 3\_8 に示す様に、干渉縞を形成するための反射性のあるクロム層をコーティングしている (20 nm)。光が接触面に照射されると、クロム層と油の界面、油と鋼球の界面で反射が起こり、反射光は干渉縞を形成する。干渉縞が観察されると、干渉縞強度(光の強度)にて油膜厚さが計測される。従来の光干渉法による油膜厚さ計測において、約 80nm 以下の計測は困難であった。しかし、高温においては油膜厚さがかなり小さいことが予想され、極薄膜での油膜厚さ計測は重要であった。そこで、10nm まで計測可能な超薄膜光干渉法 [97-98]を用いた。同方法では、ガラスディスクのクロム層の上に所定厚さのシリコン二酸化物の層をコーティングし、同層で光干渉が発生することを利用するものである。回転接触部分は試料油全浸漬の状態であり、試料油は温度制御し、本試験では 40～240℃での試験を実施した。また、温度および回転速度の影響の影響を主に評価するために、負荷条件については、最大へ

ルツ圧力 0.5 GPa の固定条件とした。

一般的に、EHL における油膜厚さ  $h$  は式(1)で表される。ここで、 $E'$ 、 $R'$  はそれぞれ等価弾性係数、等価半径、 $F$ 、 $u$  は負荷荷重、平均速度  $\frac{u_1+u_2}{2}$  を示す。 $a$ 、 $b$ 、 $c$  は定数であり、 $a$  は 0.66～0.74、 $b$  は 0.5～0.6、 $c$  は約-0.1 とされている。 $k$  は接触面の全体的な形状に依存し、 $\mu_0$  および  $\alpha$  はそれぞれ、接触面温度での大気圧での粘度、粘度圧力係数である。

$$H = \frac{h}{R'} = k \left( \frac{u \mu_0}{E'R'} \right)^a \left( \alpha E' \right)^b \left( \frac{F}{E'R'^2} \right)^c \dots\dots(1)$$

ここで、Barus の式(2)に従い、EHL 接触面では圧力がかかるに伴い、潤滑油粘度が増加する。ここで  $P$  は圧力、 $\mu$  は圧力  $P$  での粘度、 $\alpha$  は粘度圧力係数を示す。

$$\mu = \mu_0 \times e^{\alpha P} \dots\dots(2)$$

式(1)の通り、粘度圧力係数  $\alpha$  は油膜厚さ  $h$  と比例関係にあり、油膜厚さを計測することにより、 $\alpha$  は決定される。具体的には、式(1)から導ける式(3)に示す通り、既知の粘度と粘度圧力係数のリファレンス油との比較にて評価対象油の  $\alpha$  を算定する。ここで、 $\mu_t$  は当該温度・圧力での評価油の粘度、 $\mu_r$  は当該温度・圧力でのリファレンス油の粘度、 $h_t$  は評価油の中心油膜厚さ、 $h_r$  はリファレンス油の中心油膜厚さ、 $\alpha_t$  は評価油の粘度圧力係数、 $\alpha_r$  はリファレンスの粘度圧力係数を示す。

$$\frac{h_t}{h_r} = \left( \frac{\mu_t}{\mu_r} \right)^{0.67} \times \left( \frac{\alpha_t}{\alpha_r} \right)^{0.53} \dots\dots(3)$$

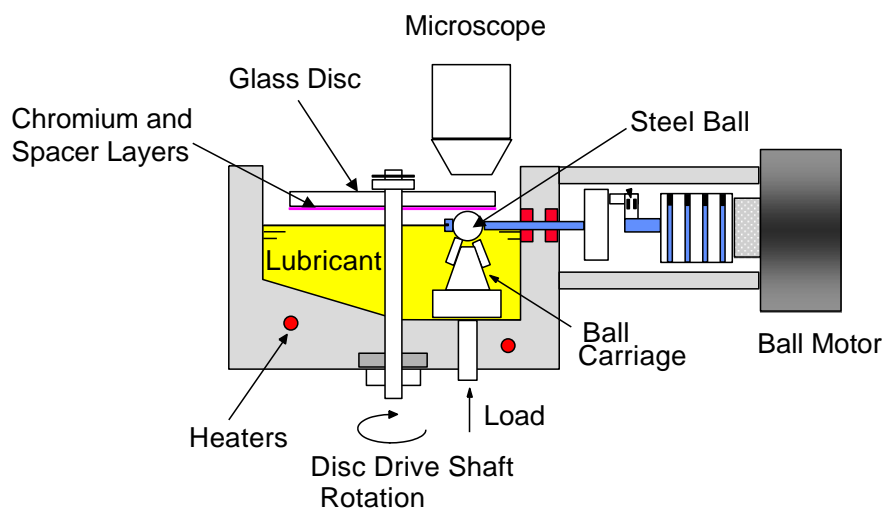


図 3\_7 光干渉計測による接触部での油膜厚さ計測装置概略図

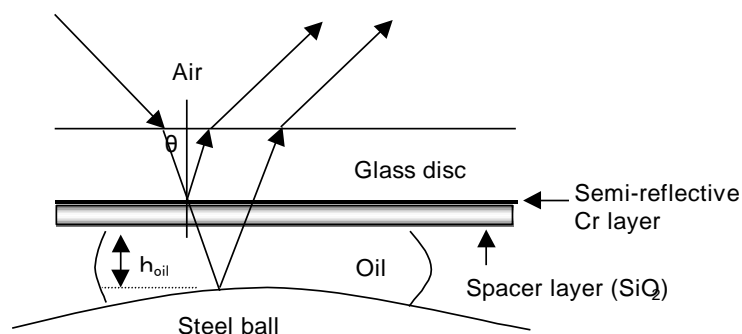


図 3\_8 光干渉計測原理(接触部断面概略図)

### 3.4. 試験結果

#### 3.4.1 化学安定性

##### 3.4.1.1 酸化安定性

潤滑油は酸化、重合等の反応にて劣化・変質するため、全酸価および動粘度が増加する。潤滑油の構造や添加剤処方によっては、酸化防止剤の消失で急激に増加するものもあれば、徐々に増加傾向にあるものもある。MIL-PRF-23699適合のガスタービン油でのCOSTの試験結果を図3\_9-10に示す。同一規格でも銘柄によって増加傾向は若干異なるが、当該POEの場合、全酸価、動粘度が徐々に増加していくタイプであることがわかる。また、温度が240℃以上では全酸価、動粘度の増加勾配がかなり大きくなった。

潤滑油は酸化による劣化・変質が極度に進むと性能の低下が起こるため、潤滑油には寿命があり、動粘度変化率、全酸価変化量等の指標を使い、劣化の許容限界値を設定し、同値に

達する時を寿命とする。どこまでの劣化段階を許容するかは、機種・用途によって異なるが、ガスタービン油の場合、許容限界値としては、動粘度の増加率を25%、全酸価の増加量を2mgKOH/gとするのが一般的である。ここで、COSTの試験結果に基づき、同許容限界値に達する油寿命と温度の関係を確認した。その結果が図3\_11である。A油のみ特筆して油寿命が長い。A油のみ特筆して油寿命が長い。A油のみ特筆して油寿命が長い。油温10℃増加すると、寿命は約1/2になる傾向にある。

航空エンジン転用型の発電用ガスタービン(IHI製IM400-FLECS)では、給油温度60℃、排油温度100℃程度の使用環境であり、一般的にはB油が使用されている。実機発電用ガスタービンの潤滑油性状値変化の結果例を図3\_12に示す。本結果から、実機で動粘度の増加率が許容限界値に達するのが約3500時間に対し、COSTの試験結果に基づく100℃での寿命値も同程度であり、加速条件が加わっているCOSTと実機GTでの油寿命がほぼ同程度であることがわかる。また、前章で、TG曲線を基にした反応速度および寿命予測を試みたが、そこで得られた寿命は航空エンジン転用型の発電用ガスタービンでの寿命値にも相当すると考えられる。

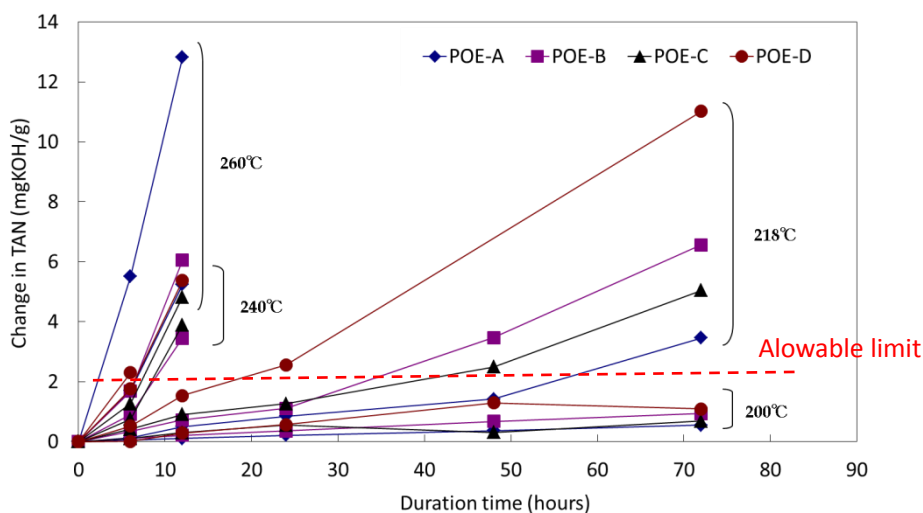


図3\_9 全酸価の増加量

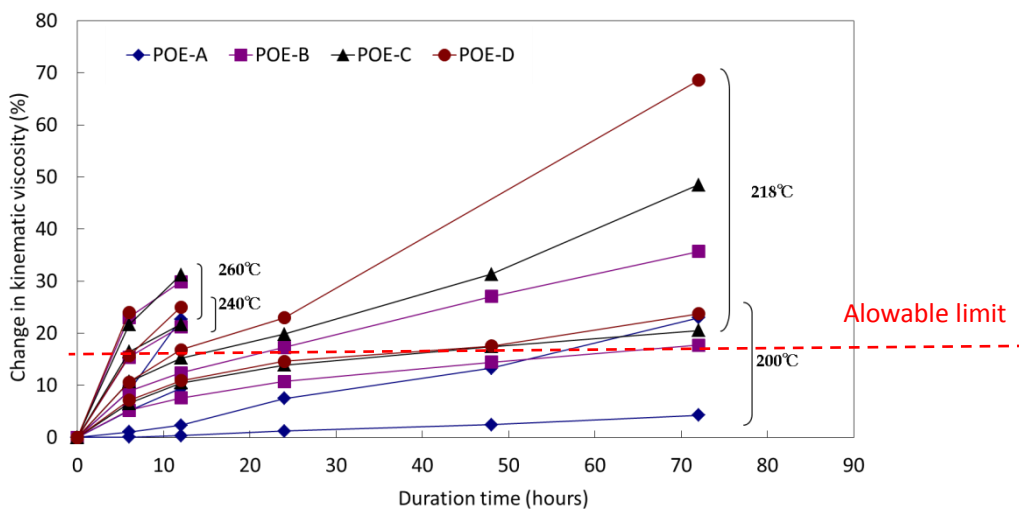


図3\_10 動粘度の増加率

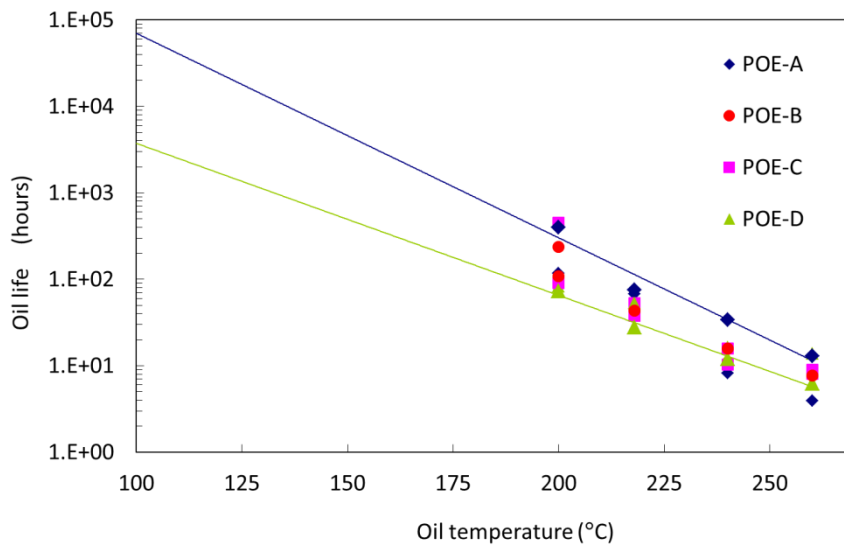


図3\_11 オイル寿命と温度の関係

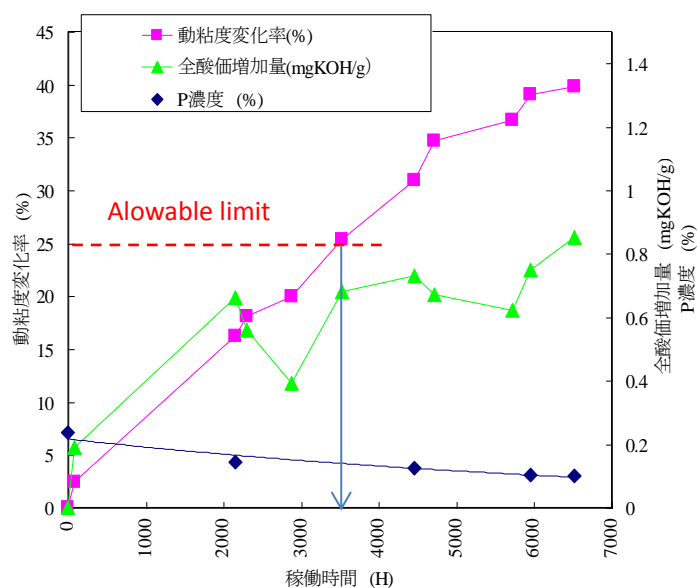


図3\_12 実機発電用ガスタービンの潤滑油性状値変化例

### 3.4.1.2 デポジット形成傾向

潤滑油が油滴状で撥ねかかるアルミニウムパネルの温度を変化させ、デポジット発生量を評価した結果を図3\_13に示す。所定のパネル温度を超えるとデポジット発生量が急増することがわかる。油種間で差異があり、300～320℃で急増するタイプもあれば、320～350℃で急増するタイプもあることがわかった。また、通常、油温を100℃として試験を実施するが、油温150℃にても試験を実施した。その結果、デポジットの形成については、潤滑油の温度の影響はほとんどないことが確認された。デポジットの形成に関しては、航空エンジンの設計において、潤滑油温度よりは、潤滑油と接触する部位の表面温度を同温度域以下で設定する方に配慮することが望ましいといえる。また、連続的にオイルがはねかかる場合にはデポジット発生量が小さくなることは別途確認できており、上述の限りではない。なお、規定の試験時間を延長し、長時間の試験を実施し、デポジットの成長についても評価した。図3\_14に例示する通り、デポジットの形成は、試験時間と共に漸増傾向にある。

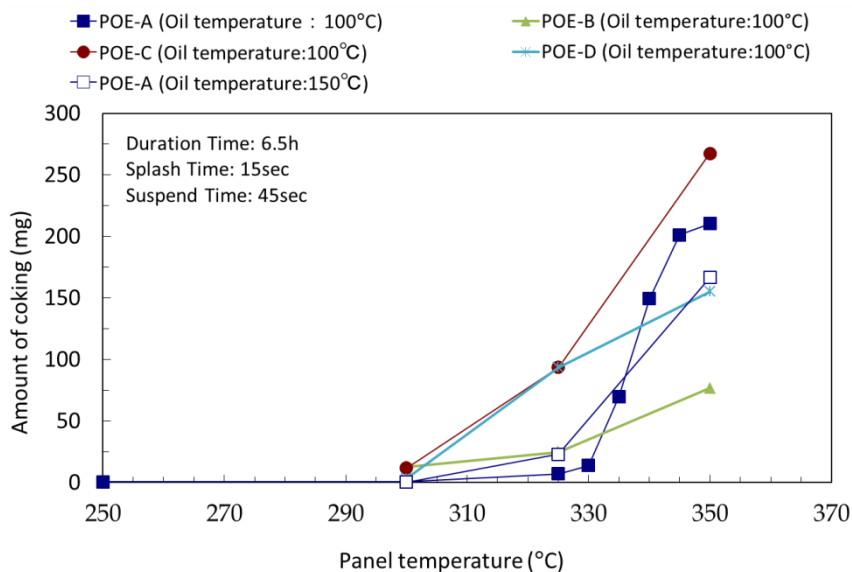


図3\_13 パネル温度と炭化傾向の関係

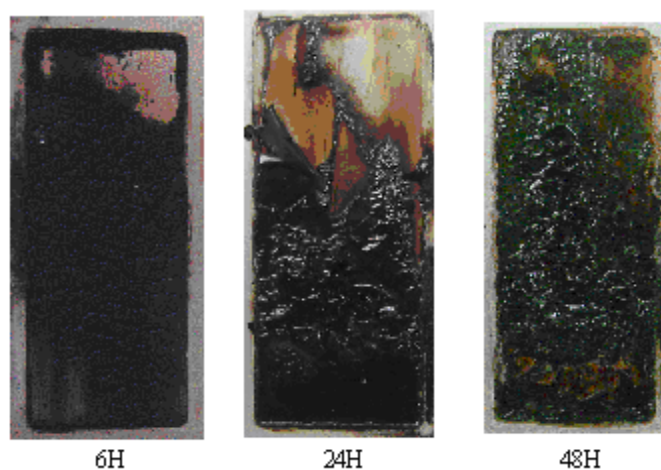


図3\_14 パネルコーキング試験後のパネルの状態例(パネル温度:350°C)

### 3.4.1.3 蒸発特性

比較的加速させた規格の試験ではあるが、試験の結果を図3\_15に示す。試験の結果、油種間に差異は少なく、蒸発特性は基油に依存することがわかった。また、従来の使用環境温度の100°Cと比較すると、200°Cでは約100倍、240°Cでは約670倍、260°Cでは約2000倍の蒸発量となる結果である。量が多いと、引火・発火の原因となるので、注意を要するが、200°Cでも数%程度の蒸発量なので、蒸発特性だけで判断すると、MIL-PRF-23699適合油は200°Cの高温でも適性があると考えられる。

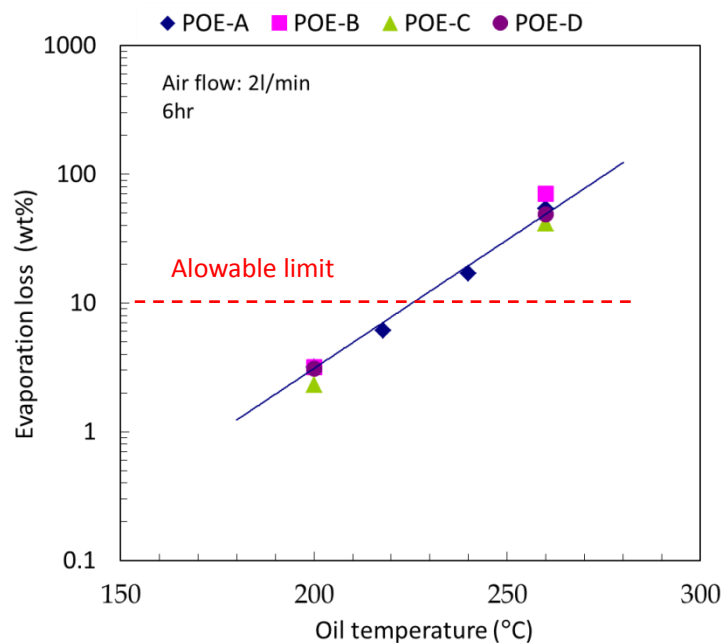


図3\_15 温度と蒸発量との関係

### 3. 4. 2 潤滑性能

#### 3. 4. 2. 1 境界潤滑領域での潤滑特性（耐摩耗性と焼き付き荷重）

実施した四球試験は、境界潤滑領域での潤滑状態を模擬した試験であり、航空エンジンでは混合流体潤滑領域で使用される歯車で油膜枯渇状態を想定した試験ととらえることができる。POEの場合の試験結果を図3\_16に例示する。図中に示したヘルツ接触径は、鋼球が当該荷重にて弾性変形により生じる接触径である。荷重の増加に伴い摩耗は増加するが、ヘルツ接触径の直線と平行な位置関係から外れ、異常摩耗が発生する場合、焼き付きと判断し、当該荷重を焼き付き荷重と評価できる。焼き付き発生荷重以下での摩耗は正常摩耗と呼ばれる摩耗であり、その摩耗量にて耐摩耗性を評価できる。試験の結果、耐焼き付きについては、温度が高いと焼き付き荷重が低下する傾向にある。また、耐摩耗性への温度影響は少ないことがわかった。

図3\_17に正常摩耗域での摩耗量の結果を例示する。同図の(a)は、POE間の比較、(b)は高温での化学的安定性に優れ高温用潤滑油として有望なPFPE,PPEの結果について表記した。POEについては、同一規格の油種間でも顕著な差異があるが、200°Cを越える温度領域でも荷重条件次第で、従来の使用環境温度と差異はほとんどなく潤滑性を保つことができると考える。

ただし、必要性能仕様に応じた油種選定は必要である。一方、高温での化学的安定性に優れるPFPE,PPEの場合、アルキル基の付加されていないPPEについては、耐摩耗性が劣るが、それ以外はPOEと同等の耐摩耗性を有することがわかった。

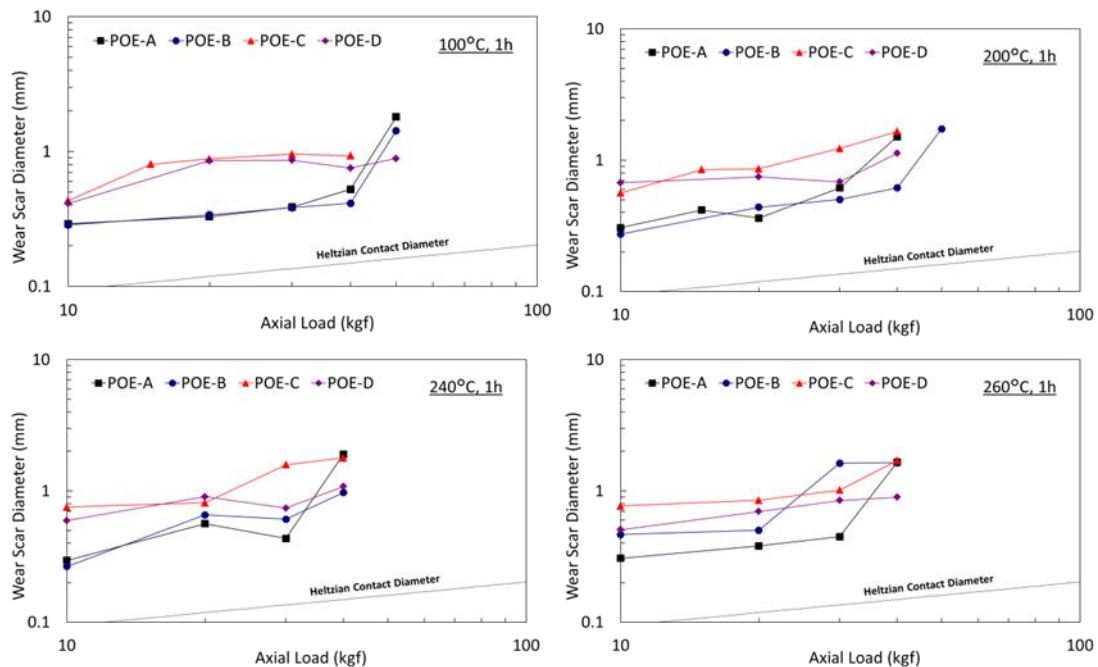
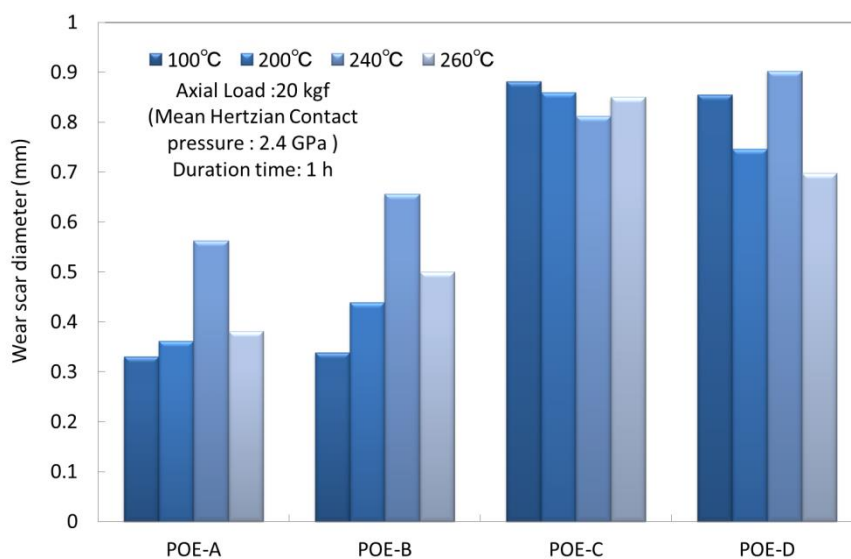
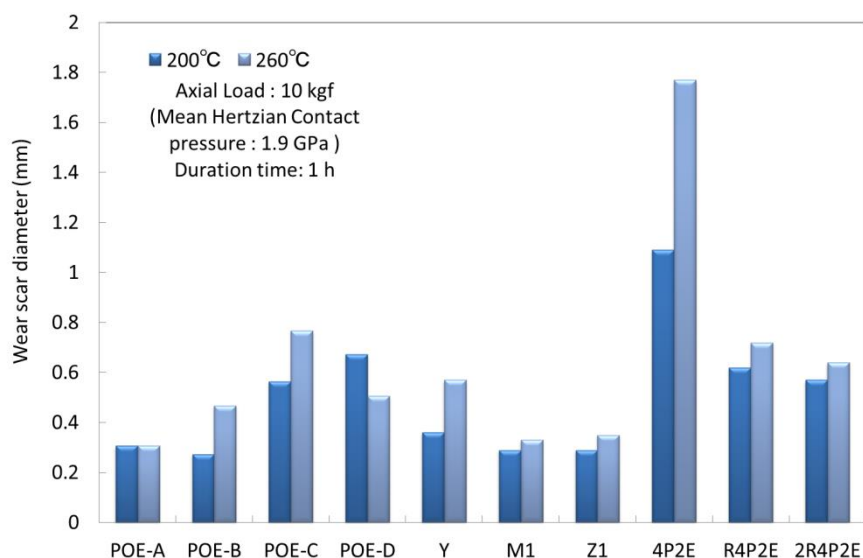


図 3\_16 荷重と摩耗痕径の関係(POE)



a) POE系合成潤滑油



b) 各種合成潤滑油

図 3\_17 正常摩耗領域での耐摩耗性の比較

### 3.4.2.2 流体潤滑領域での潤滑特性(油膜形成能)

流体潤滑領域では、2 固体間が潤滑油膜で保持される。そこで、同領域での潤滑特性については、油膜厚さおよび油膜厚さに影響する潤滑油の物性値である圧力粘度係数について評価した。なお、評価は POE および PPE、ならびに POE と PPE の混合油を対象とした。

### 3.4.2.2.1 エステル系ガスタービン油(POE)の油膜形成能

POE の油膜厚さ計測結果を図 3\_18 に例示する。油膜厚さの計測結果から求めた圧力粘度係数を図 3\_19 に示す。POE の油種間では顕著な差異はみられないことがわかる。1m/s の速度条件の場合、油膜厚さについては、100°C で約 50nm に対し 200°C では約 15nm であり、100°C 温度が増加すると油膜厚さが 0.3 倍程度まで、低下する。また、温度上昇に伴い、粘度や油膜厚さが低下するように、100°C では約  $10\text{GPa}^{-1}$ 、180°C で約  $7\text{GPa}^{-1}$ 、240°C で約  $6\text{GPa}^{-1}$  と圧力粘度係数も低下することがわかる。

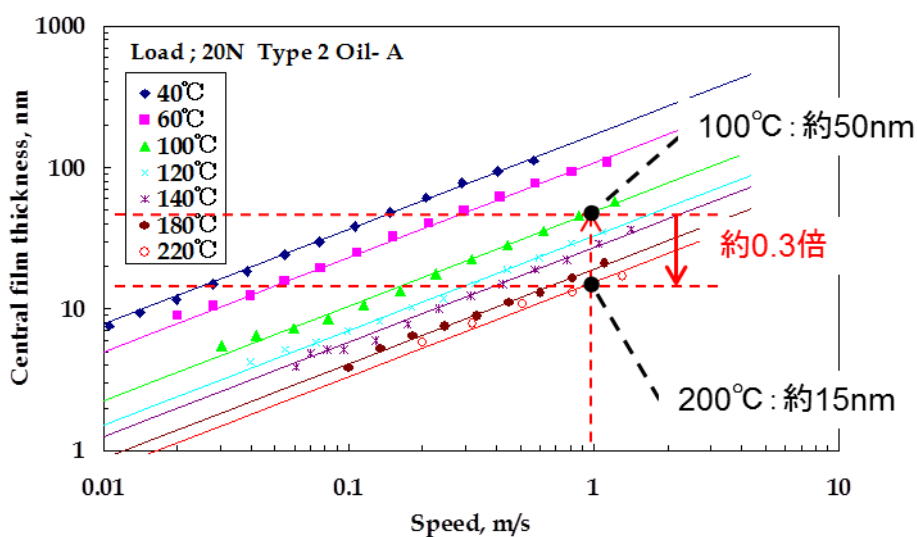


図 3\_18 油膜厚さ計測結果例(POE-A)

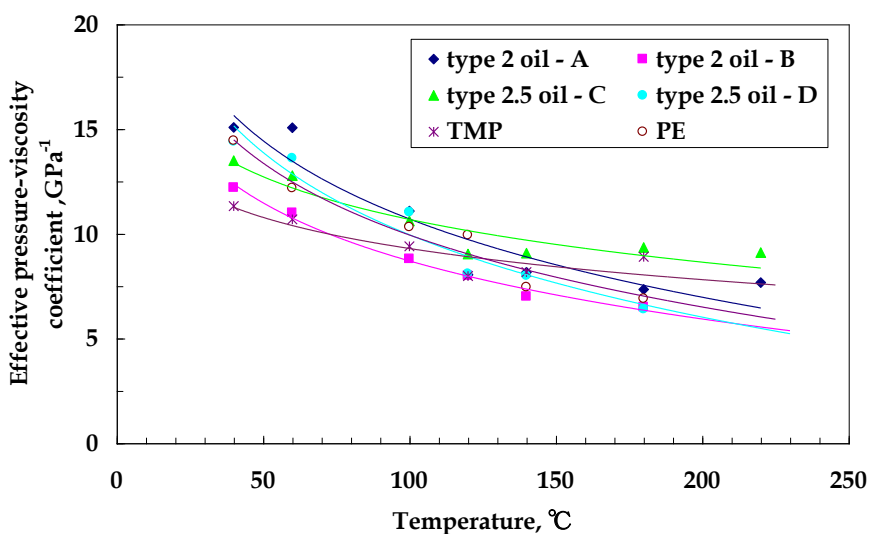


図 3\_19 粘度圧力係数(POE)

### 3.4.2.2.2 ポリフェニルエーテル系潤滑油(PPE)の油膜形成能

PPEの油膜厚さの計測結果例を図3\_20, 圧力粘度係数を図3\_21に示す。油膜厚さについては, R4P2E を例にとると 1m/s の速度条件の場合, 100°Cで 120nm 以上に対し 200°Cでは 20nm 程度であり, 100°C温度が増加すると油膜厚さが 1/6 程度低下する。PPE の粘度圧力係数については, 概してPOEよりも大きい。PPEの圧力粘度係数が大きいのは, 剛直な構造であるフェニル基を持つためであり、一方POEはエステル結合を持ち、柔軟な構造を持つためであると考えられる。ただし, 温度上昇に伴う圧力粘度係数の変化を見ると、PPE の  $\alpha$  値の減少率が大きい傾向にある。

2R4P2E の圧力粘度係数の傾向は 4P2E, R4P2E と異なり, 高温ではPOE系の圧力粘度係数の値に近づく。PPEにアルキル基が多く付加されるとPOE系の特性に近くなると考えられる。

図3\_22はPOEに対する油膜厚さの比を示した。PPEとPOEとで油膜厚さを比較すると, 同一条件でのPOEの油膜厚さに対するPPEの油膜厚さの比は, 必ず1以上であることがわかる。つまり, 高温での油膜形成能については, POEに比し, PPEが優位であるといえる。200°C程度の高温を想定すると, PPEの油膜厚さは, POEの油膜厚さの1.5~2倍である。

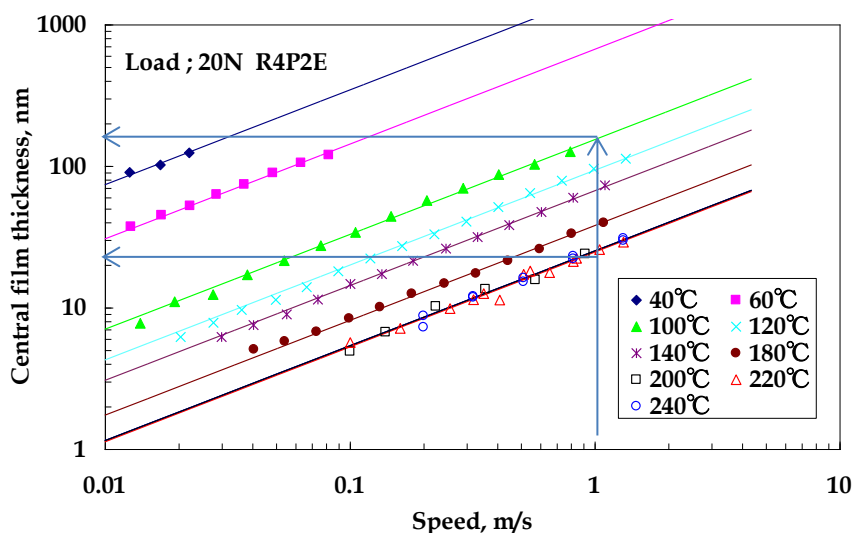


図 3\_20 - 油膜厚さ計測結果例(R4P2E)

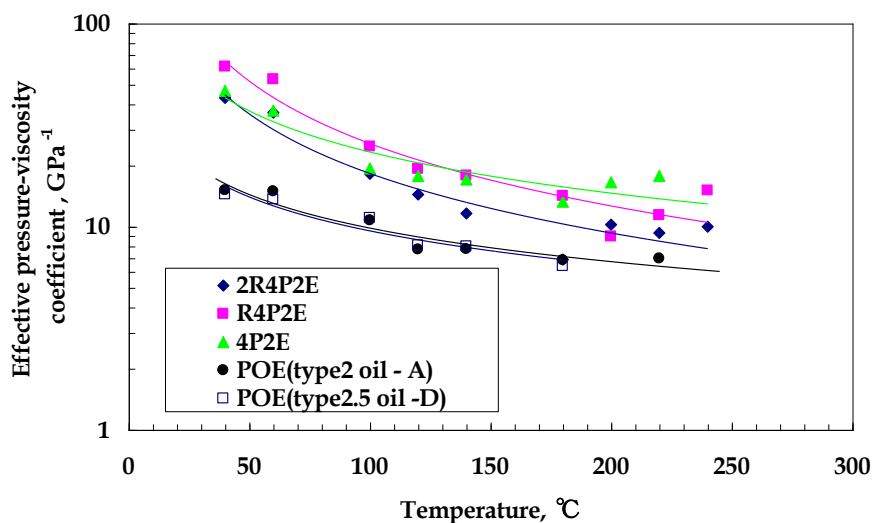


図 3\_21 粘度圧力係数(PPE)

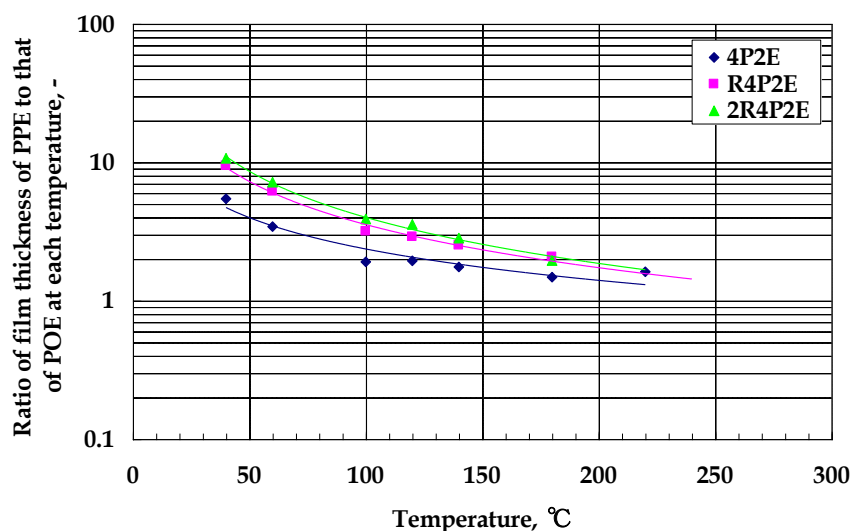


図 3\_22 各温度での油膜厚さ比(PPEs/POEs)

### 3.4.2.2.3 ポリオールエステル(POE)とポリフェニルエーテル(PPE)との混合油の油膜形成能

図 3\_23~25 に 3 種類の PPE と POE の混合油の油膜厚さを POE の油膜厚さとの比で示した。圧力粘度係数の結果は図 3\_26~28 に示す。PPE の含有率の増加に伴い、油膜厚さ、圧力粘度係数ともに増加する傾向にある。粘度圧力係数の大きい PPE を POE に混合させる手段は、POE の油膜形成能を改善するのに有効と考えられる。

POE と混合する PPE のタイプ別で油膜厚さの比較をすると  $(POE+4P2E) < (POE+2R4P2E) = (POE+R4P2E)$  の順で油膜が厚くなる。また、圧力粘度係数で比較すると、順番が異なり、 $(POE+2R4P2E) < (POE+4P2E) < (POE+R4P2E)$  の順となる。いずれも大きな差異ではないが、

酸化安定性では R4P2E が比較的優位である。したがって、PPE の中でも特に R4P2E が POE の混合油として適していると考えられる。

また、POE の油膜厚さとの比は PPE の含有率の増加に伴い、指数関数的に増加する傾向にある。ただし、図 3\_24, 25 に示す通り、R4P2E, 2R4P2E を例にすると、100°Cでの POE の油膜厚さとの比が 2 倍となるためには、比較的多量の PPE を POE に混合させなければならない。

また、第二章にて既述した酸化安定性指標値(TG<sub>1/2</sub>)を用いて、POE と PPE との混合油の酸化安定性を評価した結果、図 3\_29 に示す通り PPE の混合比の増加とともに、酸化安定性も向上する。一方で、PPE の場合、流動点が高いという欠点を持っており、一概に多量の PPE を POE に混合させることは困難であり、回転機械の運用条件等も鑑みた判断が必要になる。

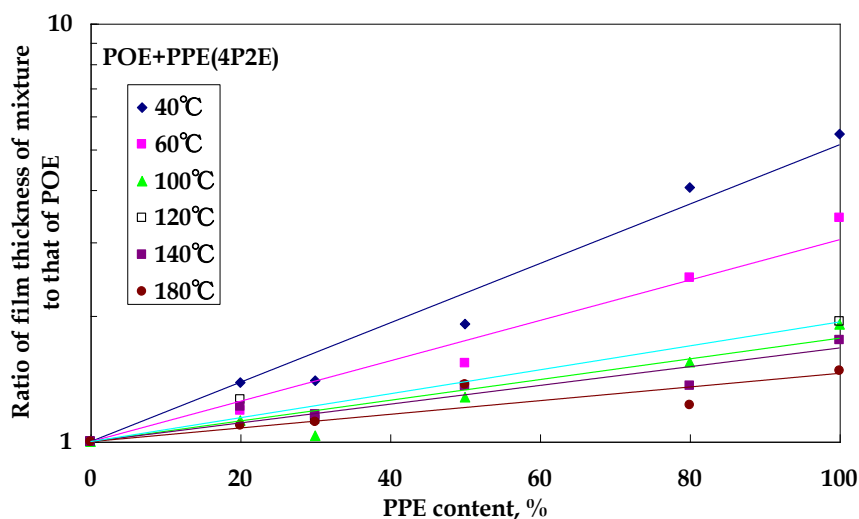


図 3\_23 各温度での油膜厚さ比(PPEs/POEs)への混合比の影響(4P2E)

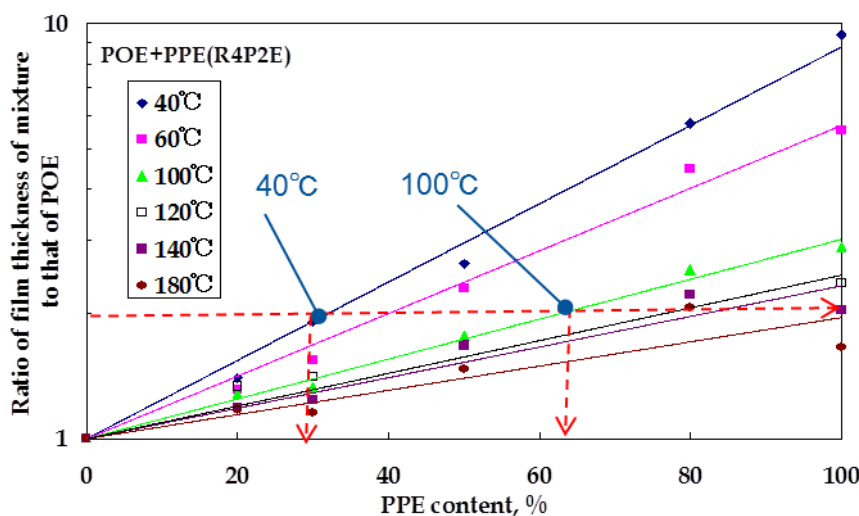


図 3\_24 各温度での油膜厚さ比(PPEs/POEs)への混合比の影響(R4P2E)

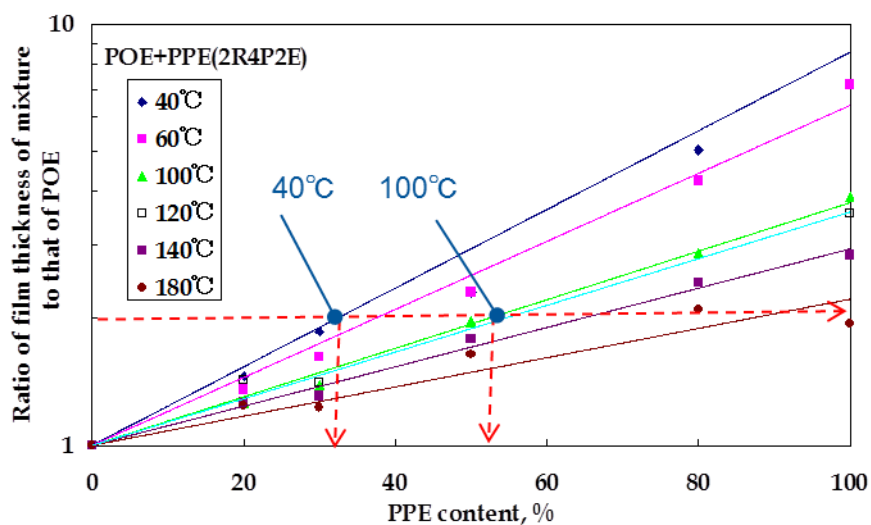


図 3\_25 各温度での油膜厚さ比(PPEs/POEs)への混合比の影響(2R4P2E)

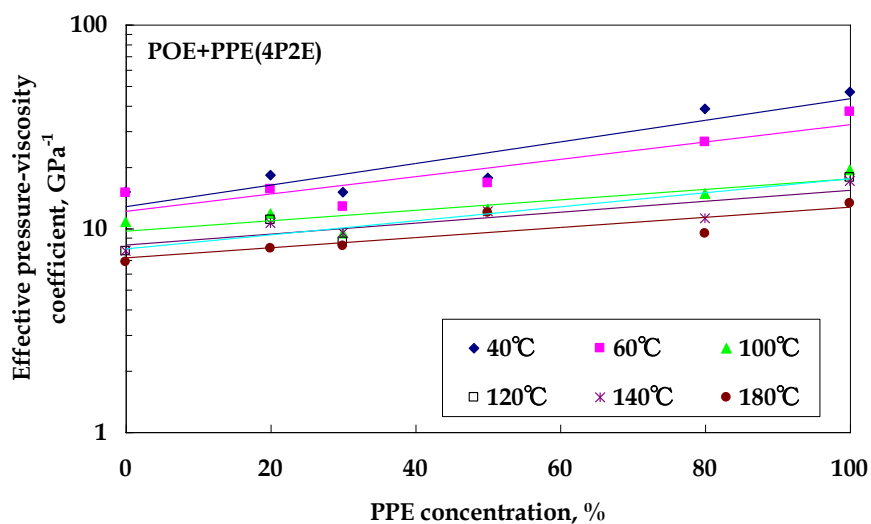


図 3\_26 各温度での粘度圧力係数への混合比の影響(4P2E)

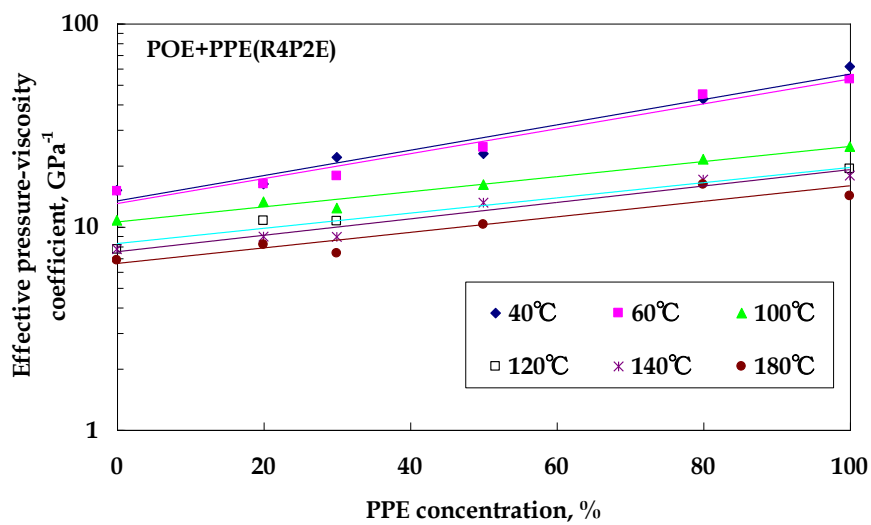


図 3.27 各温度での粘度圧力係数への混合比の影響(R4P2E)

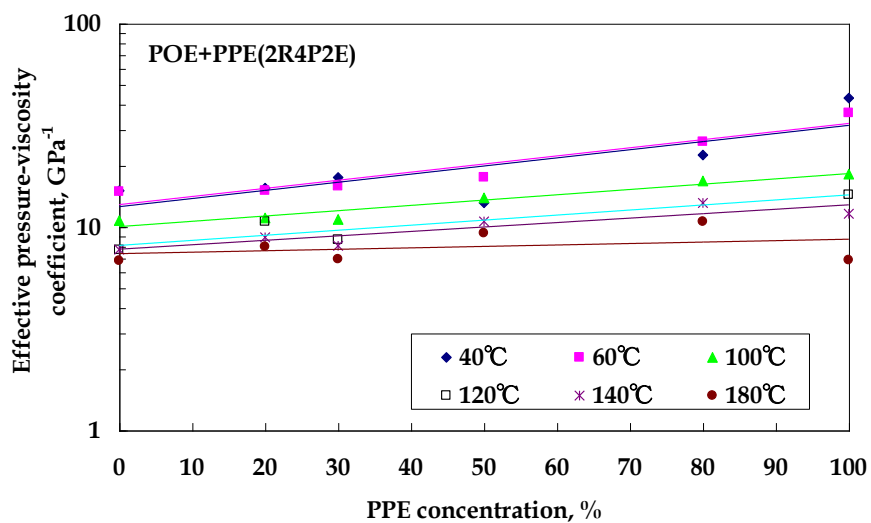


図 3.28 各温度での粘度圧力係数への混合比の影響(2R4P2E)

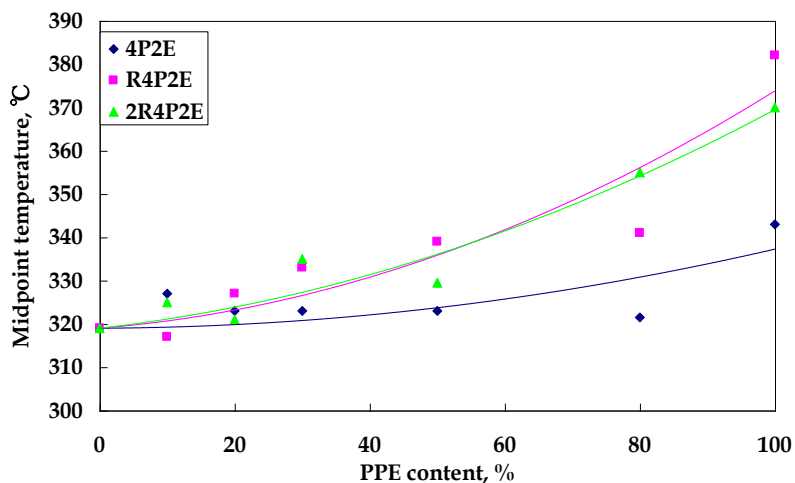


図3\_29 POEとPPEとの混合油の酸化安定性指標値(TG<sub>1/2</sub>)

### 3.5 考察

#### 3.5.1 化学安定性の観点での適用限界

酸化による劣化進行に伴い、動粘度、全酸価は増加する傾向にあり、酸化による劣化進行は温度の影響を受けやすく、油温が 10°C 増加すると、寿命は約 1/2 になる傾向にある。実機 GT での油寿命がほぼ同程度であることが確認できた COST の結果に基づくと、MIL-PRF-23699 適合のガスタービン油の場合、218°Cでの油寿命は 100 時間程度であり現実的に適用は考え難い。オイル寿命と温度の関係に、各種ガスタービンでの潤滑油温度範囲と要求寿命を図 3\_30 に表記した。短時間の運用が前提の航空エンジンでの実績限界を基準にすると、使用条件と要求寿命次第ではあるが、200°Cが適用限界と考えられる。また、同温度での蒸発量は許容値以下であり、蒸発特性の観点でも 200°Cは使用可能温度と考えられる。

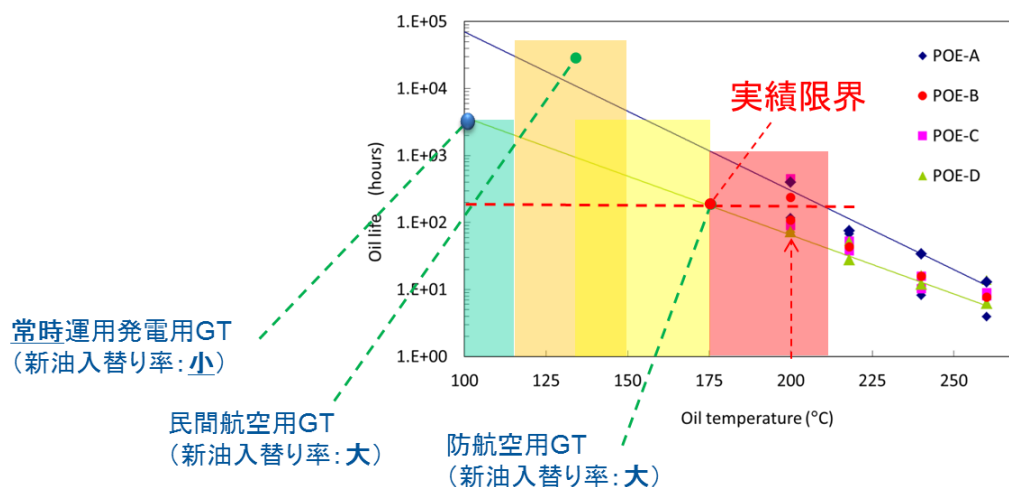


図 3\_30 各種ガスタービンでの潤滑油温度範囲と要求寿命の関係

### 3.5.2 潤滑性能の観点での適用限界

#### 3.5.2.1 境界潤滑領域での潤滑特性(耐摩耗性)の観点での適用限界

ガスタービン油POEの場合、200℃を越える温度領域でも耐摩耗性への温度影響は少ない。耐焼き付き性の若干の低下を想定すれば、高温度域においても、従来の使用環境温度と差異はほとんどなく潤滑性を保つことができると考える。しかし、実際には、運転時間とともに熱分解・酸化反応、蒸発、添加剤の消耗等の潤滑油の劣化・変質が進行しており、その影響も考慮しなければならない。別途行った試験の結果[99]、耐摩耗性については、全酸価の増加、動粘度の変化率の増加を引き起こす潤滑油の酸化劣化による変質の影響はほとんどないものの、潤滑性に寄与するリン系添加剤の濃度低下は耐摩耗性への低下の要因となることが分かっている。特に、ガスタービン油に配合されているリン系添加剤は高温度で基油よりも蒸発しやすく、運転時間に伴い濃度低下により耐摩耗性の低下には留意が必要である。

#### 3.5.2.2 流体潤滑領域での潤滑特性(油膜形成能)の観点での適用限界

ガスタービン油 POE の場合、200℃において、境界潤滑域での潤滑特性については、リン系極圧添加剤の蒸発による耐摩耗性への低下は懸念されるが、高温度域において、潤滑性を保つことができると考えられる一方、流体潤滑域での油膜形成能に課題がある。油膜厚さについては、100℃で約 50nm に対し 200℃では約 15nm であり、100℃温度が増加すると油膜厚さが 0.3 倍程度まで、低下する。転がり軸受の潤滑を維持・確保するために、裕度がないと考えられる。同一条件での POE の油膜厚さに対する PPE の油膜厚さの比は、必ず 1 以上であり、高温で

の油膜形成能については、POEに比し、PPEが優位であるといえる。200℃でのPPEの油膜厚さは、POEの油膜厚さの1.5～2倍である。ただし、PPEの場合、低温流動性、境界潤滑での耐摩耗性に難点があるので、POEにPPEを混合しての適用が有効と考えられる。PPE間で比較した場合、油膜形成能についての優位差はあまりないが、酸化安定性ではR4P2Eが比較的優位である。したがって、PPEの中でも特にR4P2EがPOEの混合油として適していると考えられる。

また、疲労寿命については、酸の混入により疲労寿命が低下するとする報告例[96,100-102]がある通り、潤滑油成分の影響が強い。全酸価の増加、動粘度の変化率の増加を引き起こす潤滑油の変質、含有水分量、リン系極圧添加剤の濃度の低下等が疲労寿命を低下することに対して留意は必要である。

### 3.6 結言

エステル系ガスタービン油や高温用潤滑油として有望な油種について、高温度域での化学安定性評価に加え、境界潤滑領域および流体潤滑領域での潤滑特性の評価を実施し、適用温度限界について検討した。

潤滑油の酸化寿命、蒸発性、境界潤滑領域での潤滑特性を考慮した結果、エステル系ガスタービン油の場合、使用可能限界温度が200℃となることを示した。なお、劣化起因事象の一つである、高温の金属表面に形成するデポジットについては、潤滑油の温度の影響は少なく、潤滑油と接触する部位の表面温度に支配される。

一方、200℃では、油の粘度が低いため、流体潤滑領域での潤滑特性の改善が必要であり、粘度および粘度圧力係数が比較的高いことを特長とし、高温用潤滑油として有望なPPE系合成油をエステル系ガスタービン油に適度に混合することで同潤滑特性が改善できる等の開発指針を得た。

## 第4章 高温用グリースの寿命への影響因子 の明確化と長寿命化

### 4.1 緒言

グリースは、基油と添加剤で構成する潤滑油と増ちょう剤から構成され、8割程度の潤滑油と2割程度の増ちょう剤から構成された半固体の潤滑剤である。一般的な増ちょう剤に潤滑機能はなく、単に半固体化するだけの機能を持ち、潤滑油が潤滑機能を担っている。グリースは、潤滑油のような冷却機能は期待できないが、油潤滑に比べ格段に必要な量を少なくできるために機器の小型化に寄与できる潤滑剤であり、油潤滑からグリース潤滑に変更する、あるいは高速、高温といった厳しい条件で運用される新規開発製品の際にはグリース潤滑の成立性の検討から始めることが増えている。

グリース潤滑の転がり軸受において、寿命の概念は二つある。一つは転動体の疲労による剥離を起因とする寿命であり、もう一つはグリース寿命である。グリース寿命は、グリースの劣化進行に伴い潤滑状態が悪化し、潤滑不良にいたるまでの時間を意味する。一般的に、グリース寿命は疲労寿命より短いため、転がり軸受のグリース潤滑における寿命はグリース寿命で支配的されることが多い。グリース寿命については、軸受専門メーカー等によって、運転条件等で算定できる、寿命予測の実験・経験式が提案されているが[103-105]、実際には目安程度の精度である。

そもそも、油潤滑とは異なり、転がり軸受のグリース潤滑の潤滑機構自身が研究課題になっている[106-108]。転動体の動きに伴いグリースは転走面の近傍に押し出され、転走部周囲に形成されたグリースだまりから増ちょう剤を伝って毛管現象で転動面に潤滑油が染み出ることによって潤滑状態を確保・維持するという考えが有力であり、潤滑油を半固体化させるために配合される増ちょう剤こそが、グリースの特殊性に影響していると考えられる。

使用温度限界向上のためにグリースを長寿命化することが課題となるが、グリースだまりを多くする等の保持器を含めた軸受形状変更による延命化の取り組み[109-117]、グリースの基油粘度、添加剤組成等のグリース寿命への個々の影響評価については報告例[118-120]はある。しかしながら、グリース寿命については、潤滑状態の維持に影響する“グリースの劣化進行”と“グリースの潤滑機構”に切り分け、系統的にグリース寿命を考察した報告例はない。そこで、本章では、両者に関連したグリースの特性を評価し、多変量解析に基づく考察を試み、長寿命グリースの開発指針を検討した[121-122]。

## 4.2 実験

潤滑状態の維持の根幹である“グリースの劣化”と“グリースの潤滑機構”への影響因子となるグリースの特性を選定し、特性評価を実施した。

グリース寿命に至ったグリースの場合、潤滑油が 6 割程度まで蒸発・減量しており、全酸価が 10mgKOH/g となるまで酸化劣化している[123]との報告がある通り、グリースが劣化することで潤滑機能不全になることが想定される。グリースの蒸発特性、熱・酸化安定性を影響因子として評価することとした。

増ちょう剤に保油された潤滑油が転走面に如何に染み出るあるいは流出するかが潤滑機構の影響因子と考えられ、毛管現象で自然に染み出てくる場合、あるいは、遠心力にて潤滑油と増ちょう剤の分離の進行による場合の両特性も評価することとした。

### 4.2.1 グリースからの潤滑油の染み出し特性評価

静的なグリースの潤滑油の染み出し特性についての報告例[124-126]はあり、ASTM-D-6184 にも規定されている。同評価は、ワイヤメッシュ状の円錐容器にグリースを充てんし、油の分離量を計測する手法であり、傾向評価には有効であった。ただし、同手法は、油の染み出し特性の評価というよりは油の静的な分離性を評価するものであり、しかも 4000 時間も要する。そこで、より簡便かつ短時間で染み出し特性を評価できる独自の手法を採用した。試験は、油が染み出る状況が明確に観察できる薄いグラシン紙を薄膜状でグリースを塗布したスライドガラスにのせ、油の染み出し特性を評価するものとした。図 4\_1 に示すように、スライドガラス先端からグリースから染み出る長さを所定時間毎に計測し、グリースの静的な染み出し特性を評価した。なお、評価は常温にて行った。

グリースからの潤滑油の染み出し特性は図 4\_2 に示す通り初期に油の染み出しが進み、ある程度の時間で飽和する傾向にある。そこで、 $a, b$  を定数とする時間の関数、式(1)で油の染み出しの進行は表現される。ここで、 $\frac{1}{a}$  は初期段階での染み出し速度に相当し、 $\frac{1}{b}$  は飽和染み出し量に相当する。

$$[\text{Bleeding}] = \frac{[\text{Time}]}{[a+b \times [\text{Time}]]} = \frac{1}{\left[\frac{a}{[\text{Time}]}+b\right]} \cdots(1)$$

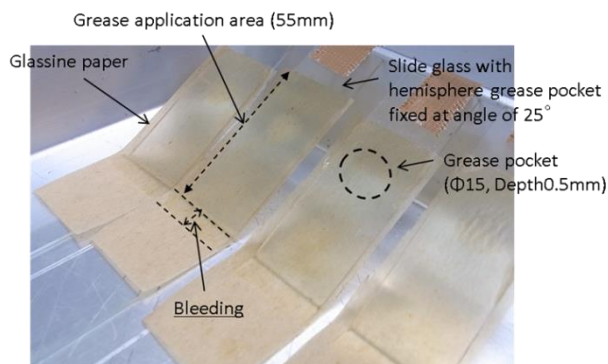


図 4\_1 潤滑油の染み出し特性の評価

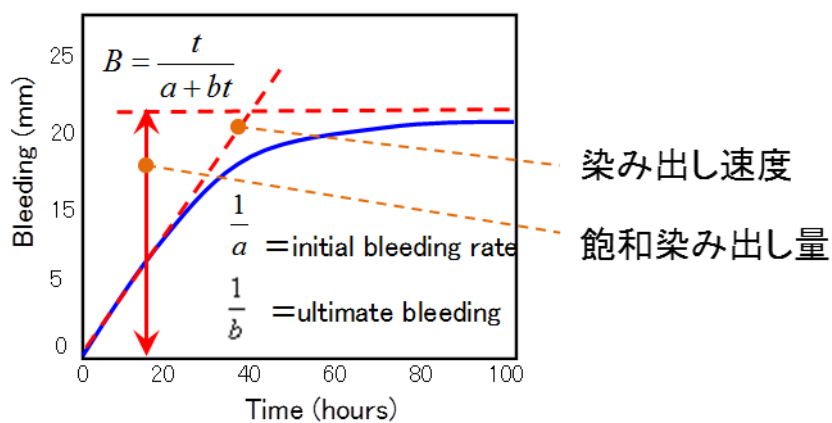


図 4\_2 潤滑油の染み出し特性評価結果例

#### 4.2.2 遠心力による潤滑油の分離性評価

高速のグリース潤滑の転がり軸受の場合、毛細管現象で増ちょう剤を伝って転動面に自然に染み出てくる静的な事象以外に、遠心力がかかることでも潤滑油の転動面への染み出しがあると考えられる。しかし、軸受の回転に伴い発生する遠心力等の外力による潤滑油の分離性を評価した報告例がなく、図 4\_3 に示す様な遠心分離機を用いた独自の試験方法にて評価した。本試験では、2g 程度のグリースを遠沈管に入れ、5000G の遠心力の条件で 48 時間維持し、分離した油分の重量計測を行い、油の分離性を評価した。

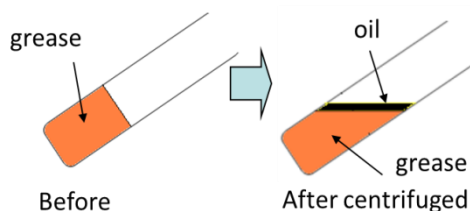


図 4\_3 遠心力による潤滑油分離性の評価

#### 4.2.3 酸化安定性および蒸発特性の評価

グリースの酸化安定性、蒸発特性については、ASTM-D-942, ASTM-D-2595 にそれぞれ規定されているが[127-128], 必要試料量が多くかつ試験時間が長時間におよぶ。そこで、第二章で記述した、少量の試料にて簡便に、昇温過程での試料の反応性を評価できる熱分析(TG-DTA)を用いてグリースの酸化安定性、蒸発特性の評価を行った。グリースの酸化安定性については、酸化開始温度を指標として評価した。また、図 4\_4 に例示する様に、上述の熱分解・酸化反応、灰化反応の進行の間、重量変化を示す TG 曲線は大幅に減少していくが、反応が進行する前にも若干の重量変化がある。これは、単なる低分子成分の蒸発起因であり、油種特有の蒸発性を評価するのに適している。そこで、150~250°C の温度領域での減少量の勾配を蒸発性の評価に用いた。

本研究では、熱分析は、昇温速度:20°C /min, 計測温度範囲:常温から 900°C, 雰囲気:乾燥空気ガス(200ml/min)にて実施した。

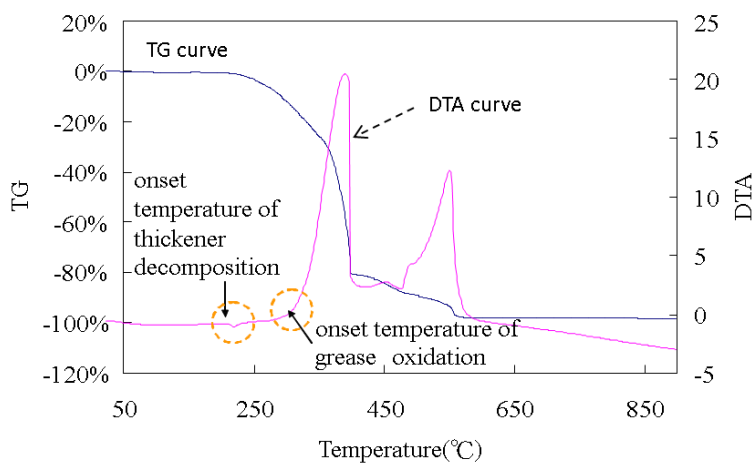


図 4\_4 TG-DTA 結果例

#### 4.2.4 グリース寿命の評価

グリース寿命の評価方法については、ASTM-D-3336[129]に高速の転がり軸受を用いた試験方法が規定されている。しかし、試験時間が長時間におよぶため、簡便に評価できる転がり四球試験機を用いて評価を行った。IP300[130]に規定されている転がり四球試験は、元来、潤滑油を試料とし、転がり接触での疲労剥離の発生時間を評価するものである。疲労損傷に伴う異常振動を感知して損傷発生時間を計測している。しかしながら、グリースの劣化進行に伴い潤滑状態が維持できなくなり、グリース寿命に至ると、同様に異常振動が発生するので、本試験方法でもグリース寿命を評価できると考え、採用することとした。ただし、流動性のないグリースの場合、塗布の仕方により、試験結果のバラツキが予想される。そこで、図 4\_5 に示す様に、下部球が転動する曲率を持ったレース内にグリースを均一に充てんする等、留意して試験を行った。試験条件は、回転数を 1200rpm、平均ヘルツ接触圧を 2.7GPa とした。なお、グリース寿命はグリースの劣化に影響されるため、反応速度論と同様に、寿命は 10～15℃上昇すると 1/2 になると考えられている。短時間での評価を行うため、試験温度は増ちょう剤の分解温度以下の 175℃と比較的高温に設定した。また、高温かつ高速条件でのグリース潤滑軸受の場合、球を窒化珪素、内外輪を軸受鋼としたハイブリッド軸受を適用する機会が多いので、上部回転球は窒化珪素、上部回転球に追従し自転・公転する下部球は SUJ2 とした。

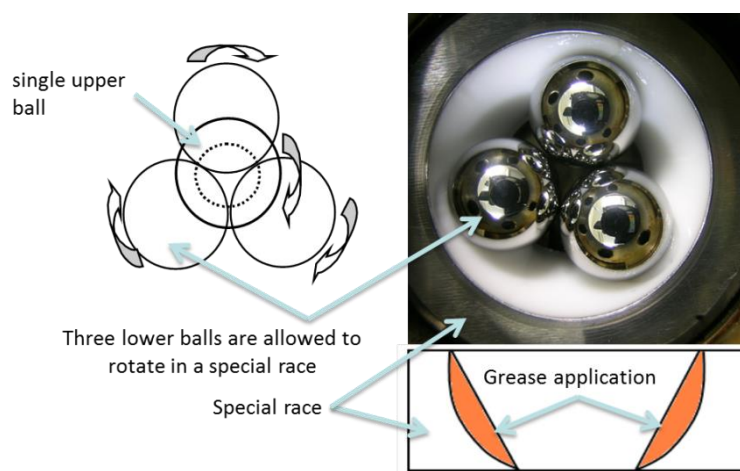


図 4\_5 IP300 に準じた転がり四球試験概略図

### 4.3 評価グリース

高温かつ高速条件がグリース潤滑軸受にとって、厳しい運転領域であり、同領域で使用可能な候補グリースを選定し、評価に供した。油種は表 4\_1 に示す 19 種で、ちょう度グレードはおおむね No3 とし、増ちょう剤はウレア系を主とした。なお、基油の種類の影響も含めた検討を行うため、さまざまな基油からなるグリースを選定している。また、いずれも市販グリースであり、添加剤が配合されているグリースも含まれる。添加剤の種類はまちまちであるが、リン系、Mo 系のものが多い。

表 4\_1 評価対象グリース

Sample grease	Base oil	Thickner	NLGI No.	Base oil Kinematic viscosity at 40°C (mm <sup>2</sup> /s)	P	Mo	Zn	Ca	Na	Ba	B
PAO-1	PAO	Urea	4	47.6	0	0	16	0	0	0	6
PAO-2		Urea	3	47.6	0	0	25	0	0	0	3
PAO-3		Urea	3	48.3	735	0	796	30	1	686	0
PAO-4		Urea	4	59.4	476	0	8	0	0	0	3
PAO+Ester-1	PAO+Ester	Urea	4	22.0	1582	0	1	0	4	0	8
PAO+Ester-2		Urea	3	61.9	1000	3	843	7	0	0	3
PAO+Ester-3		Urea	3	110.0	352	0	463	25	31	0	0
PAO+MO-1	PAO+Mineral Oil	Urea	3	51.6	163	0	8	21	0	0	5
PAO+MO-2		Urea	3	56.0	325	0	0	42	0	0	3
PFPE+Ester-1	PFPE	Complexed Li-Soap	3	30.0	772	0	3	0	0	0	0
PFPE+Ester-2		Complexed Li-Soap	3	55.0	1041	191	260	0	0	0	4
Ether-1	Ether	Urea	3	99.0	165	833	92	1	1	0	21
Ether-2		Urea	2	103.0	13	2	395	1	0	0	5
Ester-1	Ester	Urea	3	41.0	1584	0	375	1	0	0	0
Ester-2		Urea	2	70.0	552	0	459	0	0	0	0
Ester-3		Urea	3	74.8	1276	3	1065	7	0	0	0
Ester-4		Urea	3	80.0	1999	5	1670	13	0	0	0
Ester + Ether-1	Ester + Ether	Na-terephthalate +Urea	3	63.7	15	2	1	96	414	0	4
Ester + Ether-2		Urea	3	81.6	76	0	405	41	0	0	0

#### 4.4 試験結果

グリースの諸特性およびグリース寿命を評価した結果を以下に記述する。評価油種数は多くはないが、現実的に高温かつ高速条件でのグリース潤滑軸受に適用でき得る市販されているグリースであり、かつさまざまな基油種および基油粘度をもっている。各グリースの特性の理解を容易にするため、以降の結果では、各基油種に、基油の動粘度を関数として各々の結果を表記した。

##### 4.4.1 グリースからの潤滑油の染み出し特性

飽和染み出し量の結果を図4\_6、初期染み出し速度の結果を図4\_7に示す。概略、動粘度が小さくなると飽和染み出し量、初期染み出し速度の何れも大きくなる。潤滑油が比較的 low molecular weight になると染み出しやすいためと考えられるが、エステルとエーテルの様に特異な結果になる例もある。これは、油の構造も影響していると推察される。例えば、含酸素化合物であれば水素結合、あるいは複雑な骨格となる分岐構造等が影響していると考えられる。

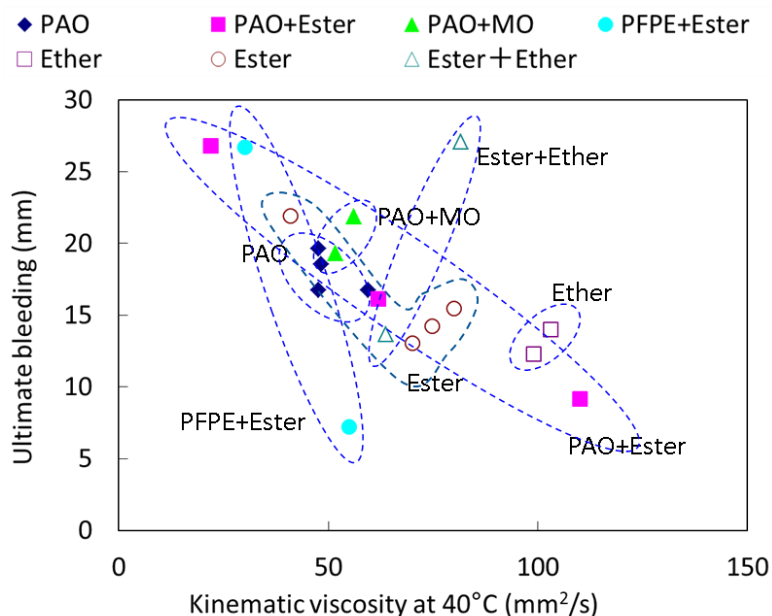


図 4\_6 飽和染み出し量

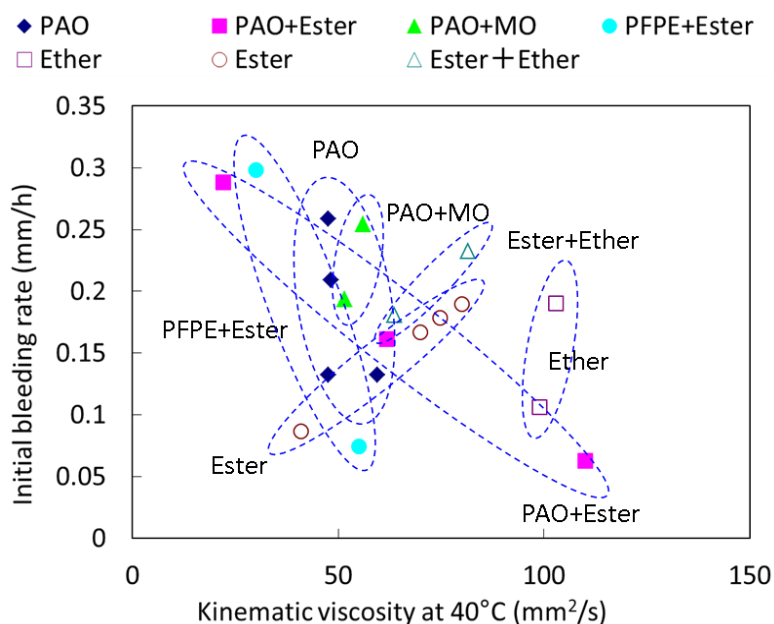


図 4\_7 初期染み出し速度

#### 4.4.2 遠心力による潤滑油の分離性

遠心力による潤滑油の分離性の結果を図 4\_8 に示す。潤滑油の分離性については、動粘度による影響は過少であり、基油種による影響が大きいことがわかる。また、潤滑油の染み出し特性の結果との相関性が見られないことから、遠心力によるグリースからの潤滑油の分離と毛管現象で増ちょう剤を伝って転動面に潤滑油が自然に染み出る機構とは異なると言える。グリースは、増ちょう剤によって潤滑油が保油されることによって半固体を維持できる。増ちょう剤と潤滑油との親和性が影響していると考えられ、外力を加えて強制的に油を染み出させる、この潤滑油の分離性の評価では、増ちょう剤と潤滑油の相性が影響していると考えられる。

例えば、含酸素化合物であり分岐構造を持ち骨格が比較的複雑なエステルを基油とするグリースの場合、比較的分離し難く、PEPE+エステルを基油とするグリースの場合も、Li 複合石鹼という特殊な増ちょう剤との組み合わせ故か比較的分離しやすい特徴があった。

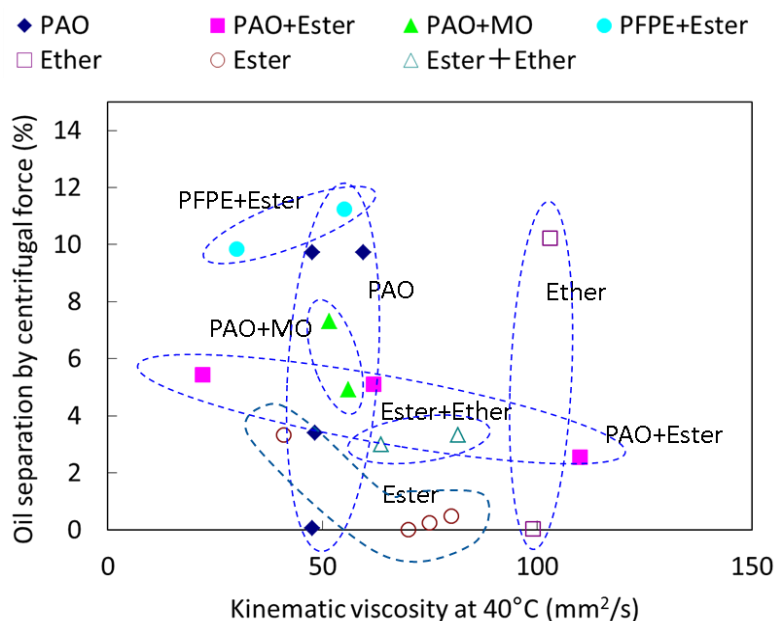


図 4\_8 遠心力による潤滑油の分離性

#### 4.4.3 酸化安定性および蒸発特性

グリースの酸化安定性の指標となる酸化開始温度の結果を図 4\_9, 蒸発特性の指標となる 150~250°C の温度領域での減少量の勾配(蒸発速度)の結果を図 4\_10 に示す. また, 増ちよう剤の分解温度の結果についても図 4\_11 に示した.

蒸発性については, 分子量と相関のある動粘度による影響があること, 基油種毎で特性が異なることがわかる. PFPE+エステル, PAOを基油とするグリースの場合, 蒸発性が低い特徴があった.

酸化安定性, 増ちよう剤の安定性については, 基油の動粘度の影響はないが, 基油種, 増ちよう剤種の影響がみられる. PFPE+エステルを基油とするグリースの場合, 極めて酸化安定性に優れ, 次点でエーテル, エステル+エーテル基油のグリースが良好な酸化安定性をもつ. また, PFPE+エステル, エステル+エーテルを基油とするグリースの場合, 増ちよう剤の分解温度が高い特徴があった.

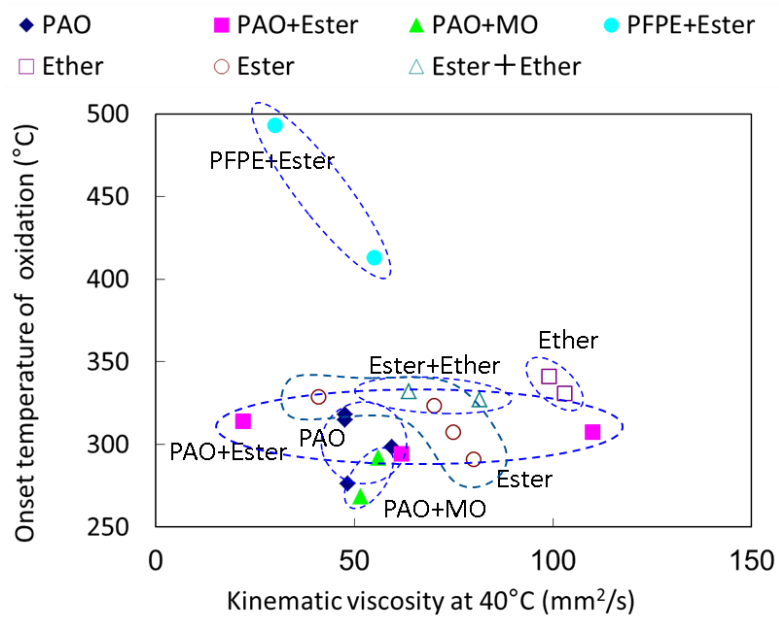


図 4\_9 酸化安定性の指標となる酸化開始温度

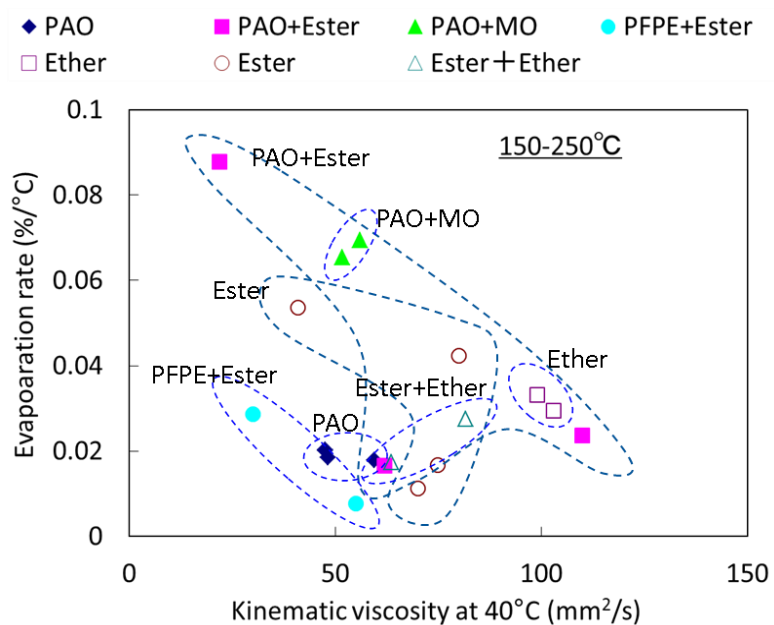


図 4\_10 蒸発特性の指標となる 150~250°C の温度領域での減少量の勾配

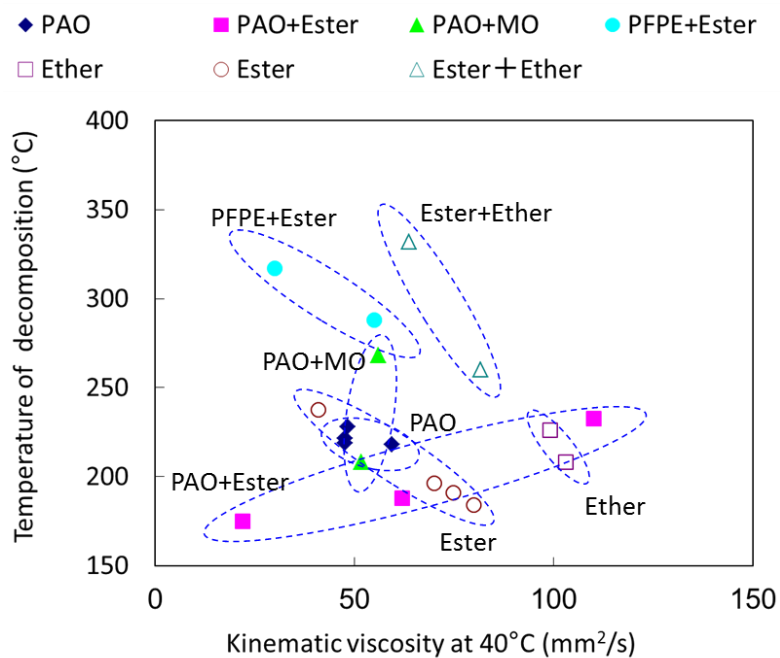


図 4\_11 増ちよう剤の分解温度

#### 4.4.4 グリース寿命

転がり四球試験でのグリース寿命を評価した際の振動加速度および試験後の転走面の状態を図 4\_12-13 に示す。試験後の転走面では、グリースが枯渇し、増粘した状態であり、グリースの劣化進行に伴い潤滑状態が維持できなくなったこと、グリース寿命に至ると、異常振動が発生することが確認され、本試験方法でグリース寿命が評価できることがわかった。

現実的に高温かつ高速条件でのグリース潤滑軸受に適用でき得る、多種多様な市販グリースについて、グリース寿命を評価した結果を図 4\_14 に示す。基油の動粘度の影響はなく、基油種によって異なることが顕著にわかる結果となった。潤滑油の分離性が高く、蒸発性が低く、酸化安定性に優れる PFPE+エステルを基油とするグリースについては、特に短寿命であること、エステル+エーテル、PAO+エステルを基油のグリースが長寿命になり得ることなどがわかる。市販グリースで性能が満足しない場合には、この 2 種の基油ベースのグリースを開発していく方向が妥当と考えられる。

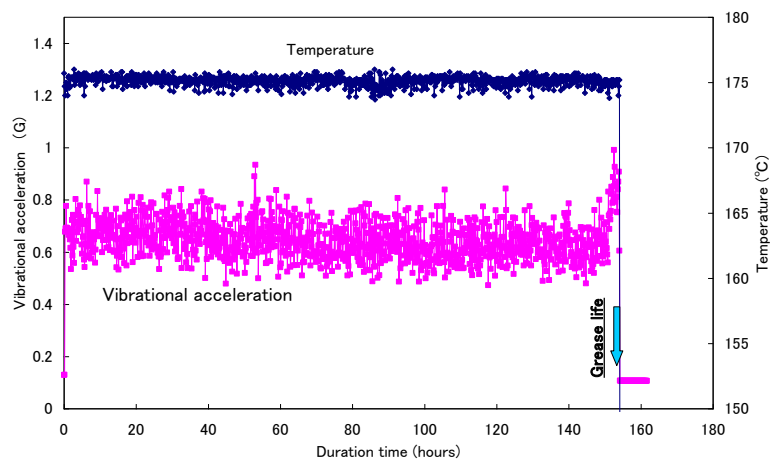


図 4\_12 転がり四球試験での振動加速度変化例

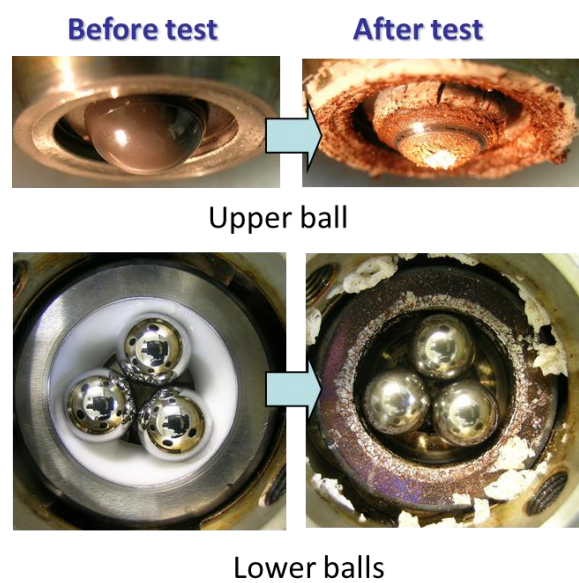


図 4\_13 試験後の転走面の状態

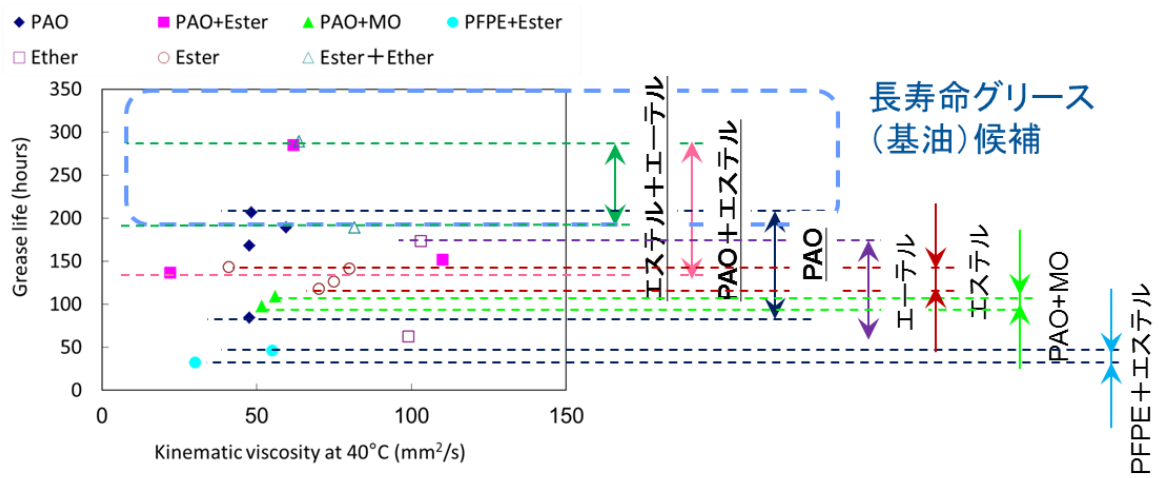


図 4\_14 転がり四球試験でのグリース寿命

## 4.5 考察

### 4.5.1 グリースの諸特性とグリース寿命の関係

さまざまな基油種，組成からなる市販グリースを用いて，評価したグリースの諸特性とグリース寿命との相関を確認した結果を図 4\_15 に示す．各特性とグリース寿命とは明確な相関性が確認しがたく，諸特性が複雑に影響していることが推察できる．

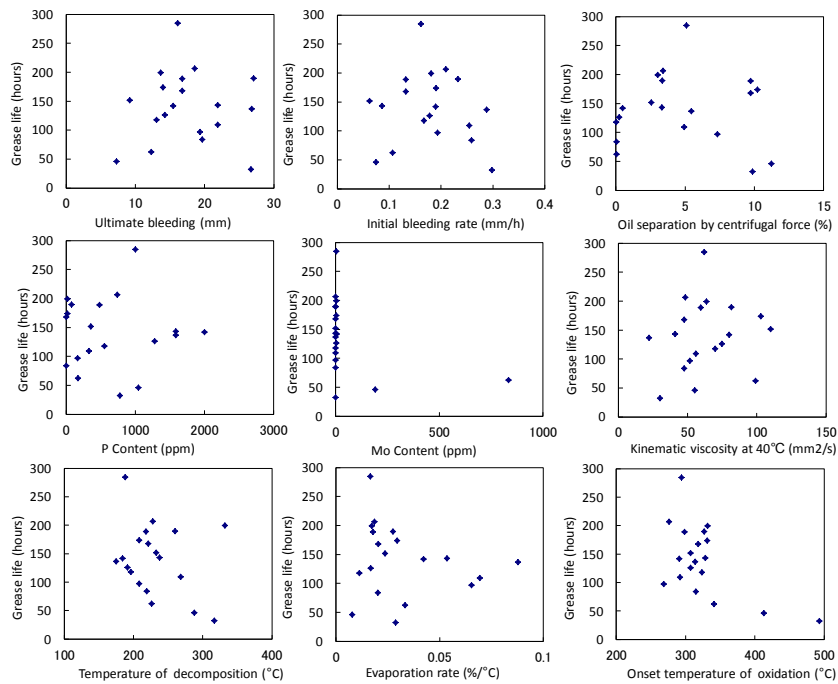


図 4\_15 グリースの諸特性とグリース寿命との相関

そこで、各特性のグリース寿命への影響について、多変量解析を用いて、定量的な評価を試みた。なお、影響因子パラメータには、“グリースの潤滑機構”および“グリースの劣化進行”に関連した 9 種のグリース特性値を用いた。“グリースの潤滑機構”に関連したグリース特性には、飽和染み出し量、初期染み出し速度、遠心力による潤滑油の分離性の他、潤滑状態に影響し得る基油の粘度、添加剤(リンとモリブデンの含有量)を選定し、“グリースの劣化進行”に関連したグリース特性には、蒸発速度、酸化開始温度、増ちょう剤の分解温度を選定した。

多変量解析において、各影響因子パラメータを $G_i$ とし、定数を $a_i$ 、乗数を $\alpha_i$ とし、推定グリース寿命を式(1)で定義した( $i=1\sim 9$ )。

$$\text{Grease life} = \sum_{i=1}^9 a_i \times G_i^{\alpha_i} \dots\dots\dots(1)$$

市販グリース 19 種類のグリース特性値を用いて、多変量解析を行った結果、図 4\_16 に示す通り、良好な精度でグリース寿命を推定できる $a_i$ 、 $\alpha_i$ を決定した。各影響因子の $a_i$ 、 $\alpha_i$ 、平均値 $G_i$ を用いて算定した $a_i \times G_i^{\alpha_i}$ を図 4\_17 に示す。同値は各特性の影響度を意味する。なお、表記した $a_i \times G_i^{\alpha_i}$ の総計がグリース寿命になる。本結果から、飽和染み出し量、初期染み出し速度、遠心力による潤滑油の分離性が大きい程、グリース寿命は長くなり、その他の影響因子は大きい程、グリース寿命は短くなることがわかった。

$a_i \times G_i^{\alpha_i}$ を各影響因子の $G_i$ との関数で表記したのが図 4\_18 である。ここで着目すべきは、市販グリースで各影響因子パラメータ $G_i$ (グリースの特性値)の変化域においての $a_i \times G_i^{\alpha_i}$ (影響度)の変化幅の大きさにある。 $a_i \times G_i^{\alpha_i}$ の変化幅が小さいということは、グリースの各特性を如何に変化させてもグリース寿命の変化への影響はほとんどないことを意味する。グリースの長寿命化を狙うためには、飽和染み出し量、初期染み出し速度、遠心力による潤滑油の分離性を大きくすることが有効である。しかし、初期染み出し速度、遠心力による潤滑油の分離性の両者ともに $a_i \times G_i^{\alpha_i}$ の変化幅がほとんどなく、これらの特性を最適化しても、グリースの延命化は期待できない。グリースの延命化を図るために、最適化すべきグリースの特性は、 $a_i \times G_i^{\alpha_i}$ の変化幅の大きい、潤滑油の飽和染み出し量といえる。

また、 $a_i \times G_i^{\alpha_i}$ は負であるが、グリース寿命への影響が大きい因子は、蒸発速度、酸化開始温度である。酸化開始温度については、影響因子パラメータ $G_i$ の変化域は比較的狭く、グリースの延命化を狙った特性の最適化の対象にはならないものの、酸化開始温度が低い程、つまり、酸化安定性に劣る程、グリース延命化する傾向が確認された。グリース寿命は、グリースの劣化が進行し、潤滑機能を喪失するまでの時間を意味しており、一般的には酸化安定性に優れる程、

グリース寿命が長くなると考えられるが、それに反する結果であった。本研究で評価した油種は限定的であること、そして比較的短時間でのグリース寿命の評価であるため、評価の間に酸化反応が進行していたとは考え難く、劣化の主体は酸化安定性ではなく蒸発と考えられることから、必ずしも酸化安定性に劣る程、グリース延命化すると言い切れるわけではない。ただ、酸化安定性が劣る油種の場合、劣化により低分子の化合物を生成しやすいことが潤滑油の染み出し性を良好にした結果とも捉えることもできる。図 4\_19 には、酸化開始温度との潤滑油染み出し性の関係を示した。明確な相関性は確認できないが、両者には相互作用がある程度見られる。

一方、蒸発速度については、 $a_i \times G_i^{\alpha_i}$  の変化幅が比較的大きく、蒸発速度を改善することで、グリース寿命の低下程度を抑えることができるといえる。

以上のことから、グリース寿命に影響すると考えられる“グリースの劣化進行”については、蒸発速度、“グリースの潤滑機構”については、潤滑油の飽和染み出し量がそれぞれ大きく支配することがわかった。“グリースの潤滑機構”に関わる潤滑油の飽和染み出し量がグリース寿命に影響することが、まさにグリースの特殊性と考えられる。

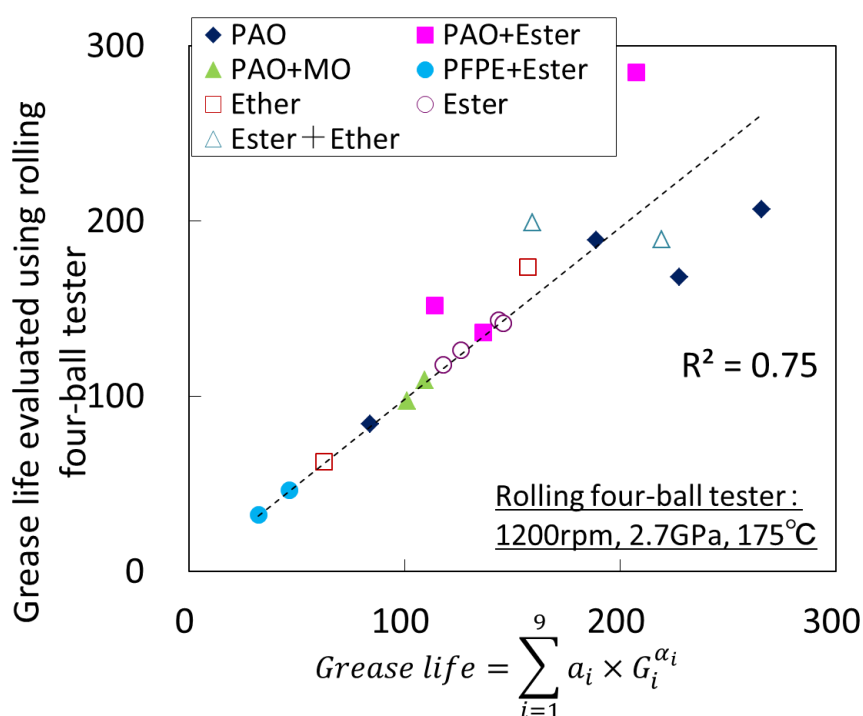


図 4\_16 転がり四球試験でのグリース寿命と多変量解析で推定したグリース寿命との比較

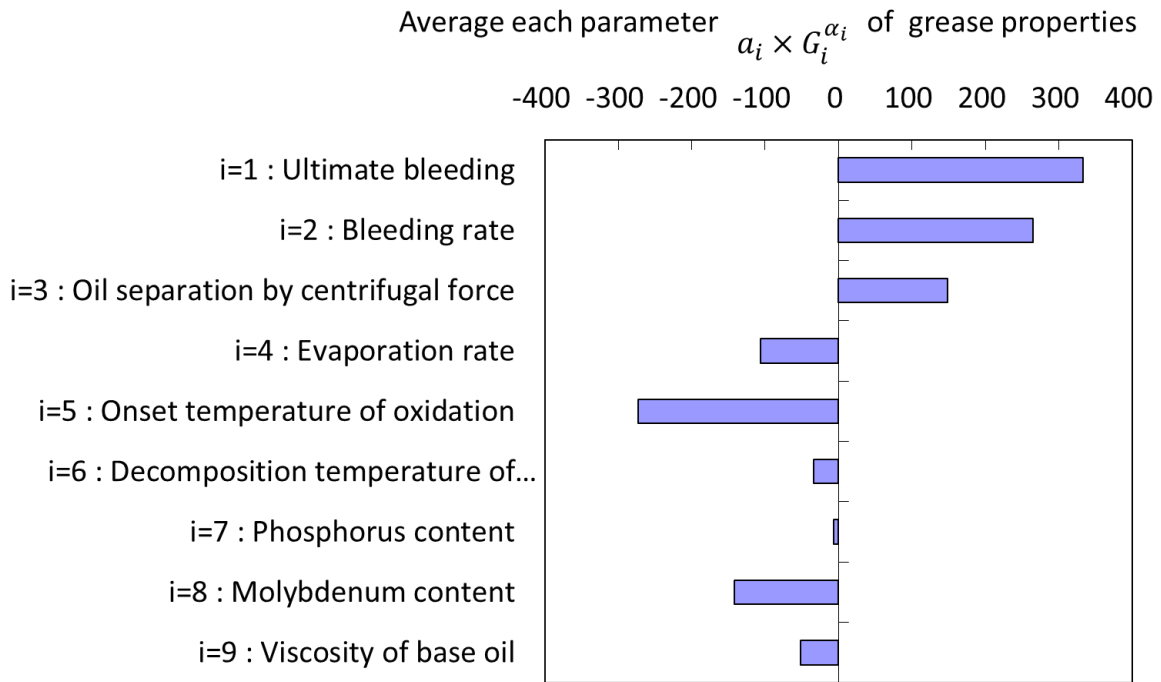


図 4\_17 各グリース特性のグリース寿命への影響度( $a_i \times G_i^{\alpha_i}$ の平均値)

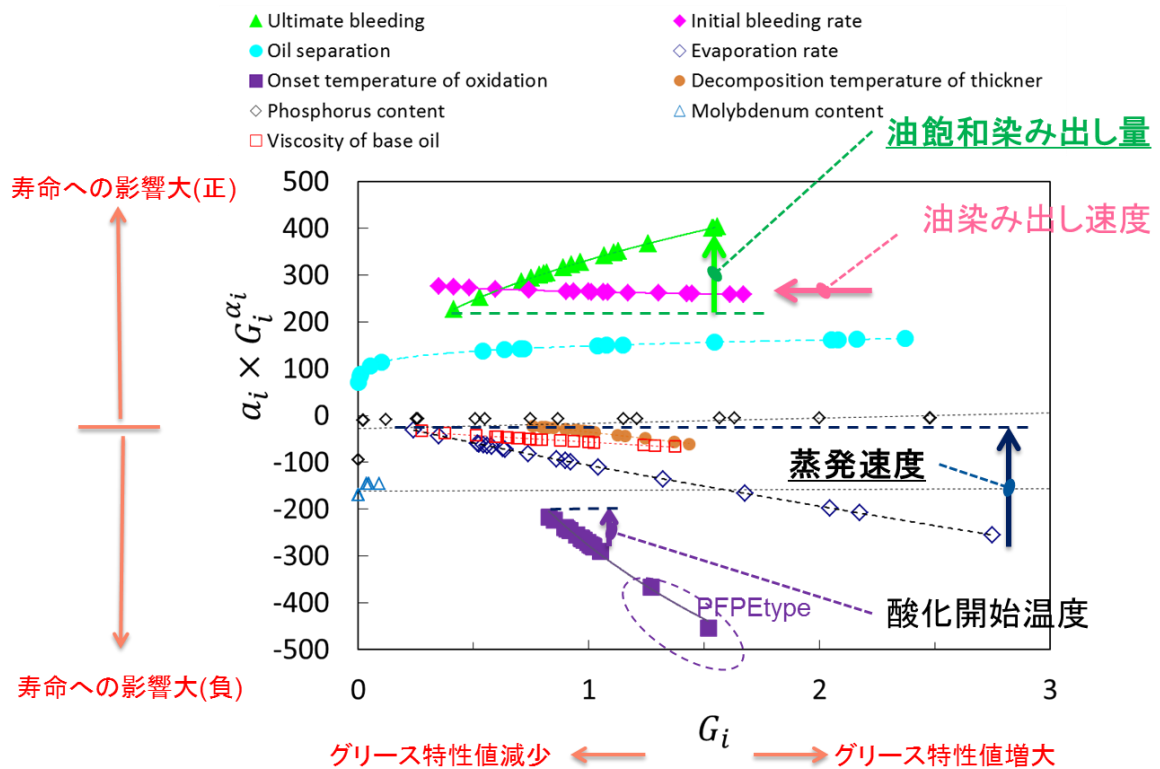


図 4\_18 各影響因子パラメータ $G_i$ の変化域と影響度 $a_i \times G_i^{\alpha_i}$ の変化幅

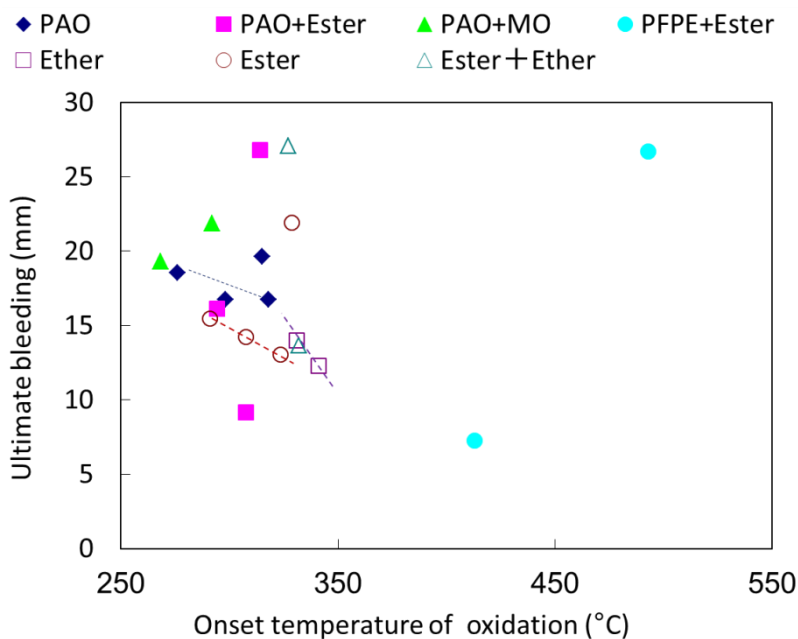


図 4\_19 酸化開始温度と潤滑油飽和染み出し量の関係

#### 4.5.2 長寿命化のための最適グリース特性

以上のことから、グリースの最適化を図るためには、まずグリース基油種を決め、飽和染み出し量をより大きく、蒸発速度をより小さくすることを考える必要があると言える。また、前述の通り、長寿命グリースとしては、エステル＋エーテル、PAO＋エステルを基油とするグリースが有望と考えられる。これらのグリースをより長寿命にするためには、飽和染み出し量をより大きく、蒸発速度をより小さくすることが必要である。図 4\_6、図 4\_10 からわかる通り、PAO の場合、両特性の変化量が少なく、改善する余地がほとんどないが、エステル＋エーテル、PAO＋エステルの場合、基油の動粘度を変化させるだけでも、飽和染み出し量、蒸発速度を変化させることができる。しかしながら、油種によっては、基油の動粘度を小さくすると、飽和染み出し量が大きくなりグリース寿命は改善されるが、蒸発速度も大きくなりグリース寿命は低下する様に相反した結果になる場合がある。ただ、 $a_i X_i^{\alpha_i}$  の絶対値は飽和染み出し量の方が大きく、グリース寿命の改善策の方向性としては、飽和染み出し量の増大を優先することが妥当と考えられる。

ここで、エステル＋エーテル、PAO＋エステルの内、市販グリースのエステル＋エーテル-2, PAO＋エステル-3 の 2 例について、上記改善策によってグリース寿命が実際に延命化できるかを検証した。エステル＋エーテルについては、基油粘度を増加させる(82→99mm<sup>2</sup>/s@40°C)と、飽和染み出し量の増大、蒸発速度低減が期待できる。PAO＋エステルについては、基油粘

度を低減させる(110→62mm<sup>2</sup>/s@40°C)と、飽和染み出し量が増大する一方で、蒸発速度が大きくなり、相反する特性の変化が想定される。エステル+エーテル-2 の基油粘度を増加させた試作グリースのエステル+エーテル-3, PAO+エステル-3 の基油粘度を低減させた試作グリースのPAO+エステル-4 について、グリース寿命を評価してみた。その結果、図 4\_20 に示す通り、両試作グリースのグリース寿命は延長されることが確認された。グリース寿命の改善策の狙った方向は妥当であると考えられる。また、図 4\_17, 18 の通り、飽和染み出し量の方が蒸発速度よりも影響度が大きいことも確認できた。

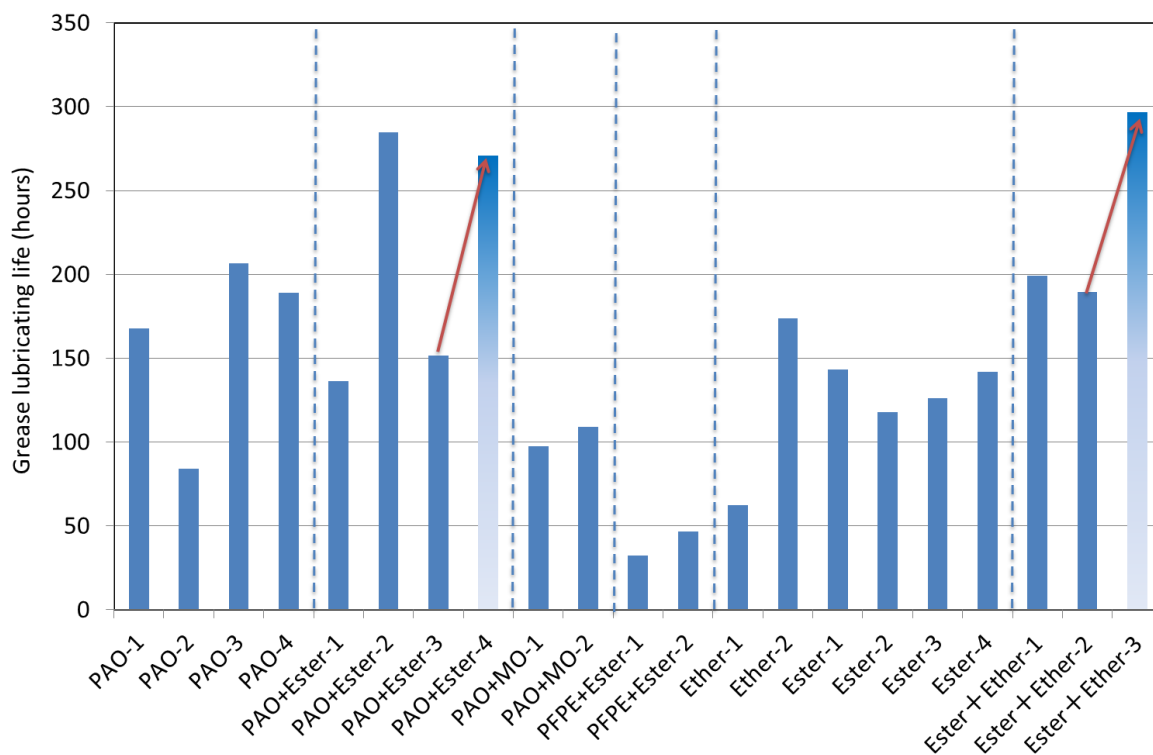


図 4\_20 各種試料グリースと最適仕様グリースの転がり四球試験でのグリース寿命

#### 4.6 結言

グリースの劣化反応進行に伴う良好な潤滑状態喪失までの時間を意味するグリース寿命へ影響を与えるグリース特性について、多変量解析に基づく考察を試み、グリース諸特性の影響の明確化を図るとともに、長寿命グリースの開発指針を検討した。

グリースは、基油に添加剤を配合した潤滑油部分と半固体化させるために配合される増ちょう剤から構成される。増ちょう剤こそが、グリースの特殊性に影響しており、潤滑機能のない増ちょう剤を伝って毛管現象で転動面に潤滑油が染み出る機構が、グリース寿命を大きく支配することがわかった。

さらに、市販グリースで性能が満足しない場合には、エステル+エーテル、PAO+エステルを基油のグリースが有望であり、基油粘度を小さくする等の潤滑油の染み出し性を改善する方向が妥当であると考えられた。

## 第5章 油の劣化を起因とするデポジットの 発生条件および形成機構の解明

### 5.1 緒言

優れた潤滑油を使用するなどの最良の手段で潤滑状態を確保した場合でも、実際には、油劣化起因の事象の一つであるデポジットが形成することで、潤滑油のラインの閉塞による潤滑不良を引き起こす等により機械を構成する機械要素が機能不全に至る場合もある。さらには、タービン翼へのデポジット形成による回転アンバランス、効率低下等を引き起こし、回転機械そのものの機能を阻害する場合もある。回転機械の使用温度限界を向上させるためには、潤滑油やグリースの性能向上だけでなく、多種多様なデポジットの発生有無、発生する場合にはその低減策についても十分検討する必要がある。

そこで、本章では、さまざまな回転機械で観察される多種多様なデポジットについて、発生条件および形成機構の解明を行うとともに、低減策の検討に取り組んだ。具体的には、図5\_1に示す4種について検討した。


	高温デポジット	低温デポジット	気化成分由来 デポジット	油中不溶解分 デポジット
発生 温度域	250～500℃	180℃～	～650℃	～120℃
雰囲気	油ミスト、油はねかけ	油ミスト・高圧下	気化油分	油潤滑下
事例	 Gas turbine (Bearing Sump)	 Turbo-charger(Compressor)	 Marine Turbo-charger (Turbine housing, Impeller, Nozzle)	 Tilting pad beading
研究例	・広く知られた油劣化 起因の事象。 ・剥離事象についての 報告例がない。	車両用過給機の高性能化に伴い、最近、 顕在化。	長年、製造元、ユーザ 共に解決策を模索し ている状態	近年、発欧米のGTプ ラントにて発生報告 が多く、モニタリング、 対策の検討が主。
形成メカニズムや事象の再現に取り組んだ例はほとんどない。				

図5\_1 実際の機器系内に形成するデポジット例

### 5.1.1 高温デポジット

250～300℃を超える高温の金属表面に油が接触し、薄膜状で付着した油が顕著に劣化して形成する粘着性のあるデポジット[131-146]を高温デポジットと称すが、車両用過給機やディーゼルエンジン、航空エンジンや発電設備等に使用されるガスタービン、船用のディーゼルエンジンの潤滑油と燃料油が混合した状態になっているピストンリング周辺等で観察され、広く知られた油劣化起因の事象である。そのため、評価法については、さまざま提案されており[147-151]、規格化されているものもある。高温デポジットの過度な形成は、油路の閉塞等による潤滑不良を引き起こすこともあり、できる限り最小化する試みが必要である。低減策については、添加剤処方や温度低減が有効である等の報告例がある[152-153]。一方、形成したデポジットが金属表面から剥離するという事象があるが、潤滑油のラインの閉塞による潤滑不良を引き起こす可能性があるにもかかわらず、報告性がない。エステルを基油とする MIL-PRF-23699 適合のガスタービン油の極性が高いために、極性の高い劣化生成物を含有するデポジットを溶解させるためと考えられる。そこで、高温デポジットについては、潤滑油の極性に着目した形成機構の検討を行った。また、酸化劣化進行に伴い油の極性が変化することに着目し、油の酸化劣化による高温デポジット生成傾向への影響も考察し、高温デポジットの低減法についても検討した[154-157]。

### 5.1.2 気化成分由来デポジット

油が接触する環境ではなく、油の気化成分雰囲気でも高温の金属表面にデポジットの形成が観察されることがある。航空エンジンや発電設備に使用されるガスタービンのベントライン(軸受室の油ミスト排出口)や船用過給機のタービン側等で見られる。船用過給機のタービン側の場合、通常ならば炭素が酸化する灰化反応が起こる様な 500℃を超える高温域で硬質なデポジットが形成される。船用ディーゼルエンジンの過給機のタービンハウジング、ノズル、翼表面等の排ガス流路内で起こっている事象であり、同事象の発生事例についての報告例は多くあり[158-160]、無機成分や芳香族成分を多く含む低質の燃料油が影響していると考えられている。

タービンハウジング、ノズル、翼表面にデポジットが形成されると、性能・効率を含め機能低下だけでなく、翼のアンバランスを生じ異常振動、翼とシュラウド間のクリアランスが小さくなり、高速回転部が接触する等の致命的な損傷につながることもある。また、硬質故に、除去が困難で、定期的メンテナンスでも苦慮することが多く、長年、製造元、ユーザ共に解決策を模索している状態である。昨今、低質燃料が増えつつあり、供給過剰な海上輸送船の運航調整や燃料消費改善を理由にした減速運航による排ガス中の未燃ガスや煤が増加傾向にあり、このデポジットの問題がさらに深刻化することが懸念されている。しかしながら、デポジットの形成機構の検討や事象の再現についての報告例はない。そこで、デポジットの組成の分析、デポジット形成の再現試験を通じ、デポジットの形成条件や形成機構の検討を試み、デポジット形成の抑制対策についても検討した[161-162]。

### 5.1.3 低温デポジット

200℃以下の比較的低い温度域で運用される車両用過給機のオイルミスト雰囲気の圧縮機側で軟質な半固体状のデポジット(低温デポジットと称する)が金属表面に形成することがある。耐久ベンチ試験等の厳しい条件の際に起こり、車両用過給機の高性能化が進むに従い、最近になり顕在化している油劣化起因の事象である。車両用過給機のタービン側の軸受部はヒートソーク時には 300℃以上の高温にさらされ、高温デポジットを形成することは前述の通り、報告例は多い一方で、デポジットの形成を想定し難い比較的低温度の圧縮機側にて形成する低温デポジットについては、全く報告例がない。同デポジットの形成は過給機の圧縮効率を著しく低下する事象であり、デポジットの組成の分析、デポジット形成の再現試験を通じ、デポジットの形成条件や形成機構の検討を試みた。また、デポジット形成の抑制対策についても検討した[163-166]。

#### 5.1.4 油中不溶解分デポジット

油中で生成される極微量な酸化劣化物が機器に重大な影響を及ぼすことは、あまり知られていなかった。しかし、近年、欧米の発電用ガスタービンプラントを主に、隙間・油膜厚さが数 $\mu\text{m}$ 程度の軸受、バルブ系において、デポジットが形成される事例が多く報告されており、酸化劣化物の低減、状態監視方法を含めたメンテナンス最適化等の検討が活発に行われている[20-37]。大型のプロセス圧縮機の軸受においても同様な事象が確認されており、過度なデポジットの形成は温度上昇、異常振動につながるため、抑制する技術が求められている。

この事象は、回転機械の性能向上のために、潤滑油の使用温度が上昇したことと、極性を持つ芳香族の多い Group I から同芳香族が少ない Groups II もしくは III への基油種の変更が関与していると考えられている[20,30]。しかしながら、対策に対する研究例は多いものの、油中で生成される極微量な酸化劣化物そのものを含め、事象の機構についての報告例がほとんどないのが現状である。そこで、油中の劣化生成物の軸受への堆積事象を対象に、油中の極微量な酸化劣化物の生成再現およびその観察、デポジット形成の再現を試みた。また、デポジット形成の再現試験を通じて、油中酸化劣化物の量の影響、速度や荷重、温度条件で決まる隙間・油膜厚さの影響についても考察し、形成条件および形成機構を検討した[167-172]。

## 5.2 実験

### 5.2.1 デポジットの分析・比較

#### 5.2.1.1 高温デポジットと低温デポジットの分析

実機過給機から採取した高温デポジットおよび低温デポジットの組成を分析した。比較のため、パネルコーキング試験にて作成した模擬高温デポジットについても分析を行った。分析手段は、CHNO の組成分析, X 線回折(XRF :X-Ray Fluorescence spectrometry), TG-DTA による組成分析とした。

#### 5.2.1.2 気化成分由来デポジットの分析

船用ディーゼルエンジンの過給機のタービンハウジング, ノズル, 翼等の排ガス流路内に形成するデポジットについて, 表面分析にて組成を分析した。分析手段は, X 線回折(XRD: X-Ray Diffraction), 蛍光 X 線分析(XRF: X-ray Fluorescence Analysis), 赤外分光分析(IR: Infrared spectroscopy)およびラマン分光分析(Raman: Raman spectroscopy )とした。

#### 5.2.1.3 油中不溶解分デポジットの分析

ティルティングパット軸受に形成したデポジットの例を図 5\_2 に示す。使用していた油種は、一般的な鉱油系のタービン油 ISO-VG46 であり, 給油温度は 60℃で排油温度は 100℃程度であった。デポジットは, 複数のティルティングパットから構成される軸受の内, 負荷を受けるティルティングパットのみを観察され, 最大の負荷部ではなく, 油膜が薄い部分(高温度部位)に形成される。デポジットの組成分析は, 赤外分光分析(IR)および SEM にて行った。



図 5\_2 ティルティングパット軸受表面に形成したデポジット例

### 5.2.2 油の劣化起因事象への温度の影響の評価

第 2 章では、発生ガス分析を主に実施し、示差熱天秤(TG-DTA:Thermo- Gravimetric - Differential Thermal Analysis)での常温から 600℃までの昇温過程における、潤滑油の反応過程を確認した。ここでは、常温から 900℃までの昇温過程における酸素含有雰囲気下での潤滑油の反応過程および各温度域での組成を確認することを目的に、所定温度(300℃, 350℃, 400℃, 500℃, 600℃, 700℃, 800℃, 900℃)に到達した時点で昇温を停止し常温に戻った段階で、外観観察と IR にて組成分析を実施した。試験条件は表 5\_1 に示す通りであった。試料油には潤滑油(LO:Lubricating Oil)と燃料(FO:Fuel Oil)の混合油を試験に供した。なお、LO および FO の種類、混合比は TG-DTA の結果に影響すると考えられるが、各温度域での概略の組成を確認するのが狙いなので、混合油は LO と FO の等量で準備した。

表 5\_1 TG-DTA の条件

Carrier gas	200cm <sup>3</sup> /min (Ar:80%, O <sub>2</sub> :20%)
Temperature increase rate (°C /min)	20
Temperature range (°C)	Room temperature - 900
Pressure	Atmosphere

### 5.2.3 高温デポジットの剥離事象の再現と油極性の影響

#### 5.2.3.1 極性の高い油中でのデポジットの剥離事象

極性の高い油種の場合、実際にデポジットを溶解させる特性があるか否かを確認するため、デポジットが形成されている試験片を極性の高い油種中に 2 週間浸漬し、静的条件での溶解・剥離性を評価した。極性の高い油種の代表として、エステルを基油とする MIL-PRF-23699 適合のジェットエンジン油 Ester Oil-A, Ester Oil-B, Ester Oil-C の 3 種を用いた。デポジットが形成されている試験片は、高温デポジットの評価法としてよく知られた図 5\_3 に示すパネルコーキング試験にて準備した。同試験は、表 5\_2 に示す試験条件にて行った。なお、デポジット形成時に使用する油種と浸漬する油種を変えるなど、いくつかの組み合わせで、浸漬試験を実施した。評価は、外観観察とデポジット重量の経時変化にて行った。

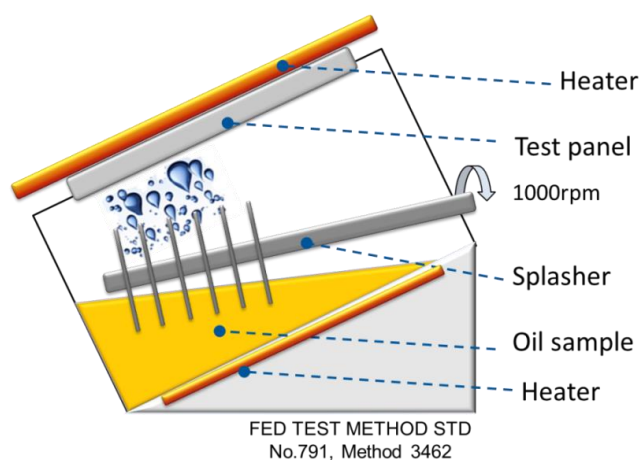


図 5\_2 パネルコーキング試験概略図

表 5\_2 パネルコーキング試験の条件

Amount of sample oil (g)	300
Sample oil temperature (°C)	100
Test panel temperature (°C)	350
Splash time (sec)	15
Suspend time (sec)	45
Duration time (hours)	6

高温デポジットは油の油分、酸化により生成された高分子の劣化物、炭素、添加剤由来の無機残渣から構成されと考えられ[212-215]、その組成は、第二章で記述した通り、熱分析により求められる。試験に供したデポジットの組成比を図 5\_4 に示す。なお、比較のため、運用中の発電用航空機転用型のガスタービンの実機で Ester Oil-C 使用時に回収された剥離デポジットの組成も付記した。Deposit-A は Ester Oil-A にて生成したデポジットであり、Deposit-B は Ester Oil-B にて生成したデポジットであり、Deposit-C は Ester Oil-C にて生成したデポジットである。Deposit-C の場合、同一条件で作成したデポジットの Deposit-A および Deposit-B の構成が異なり、高分子成分は同程度であるが、比較的炭素分が多い。また、表記した実機回収デポジットの場合も、炭素分の割合がより多い構成になっている。実機温度条件が厳しい、あるいは油自身の熱安定性に劣ると、炭素分が多くなり、油分および高分子酸化劣化生成物の比率が少なくなると考えられ、実機でのデポジットは、パネルコーキング試験で準備したデポジットよりも、より厳しい条件で形成されたものであることが推察される。

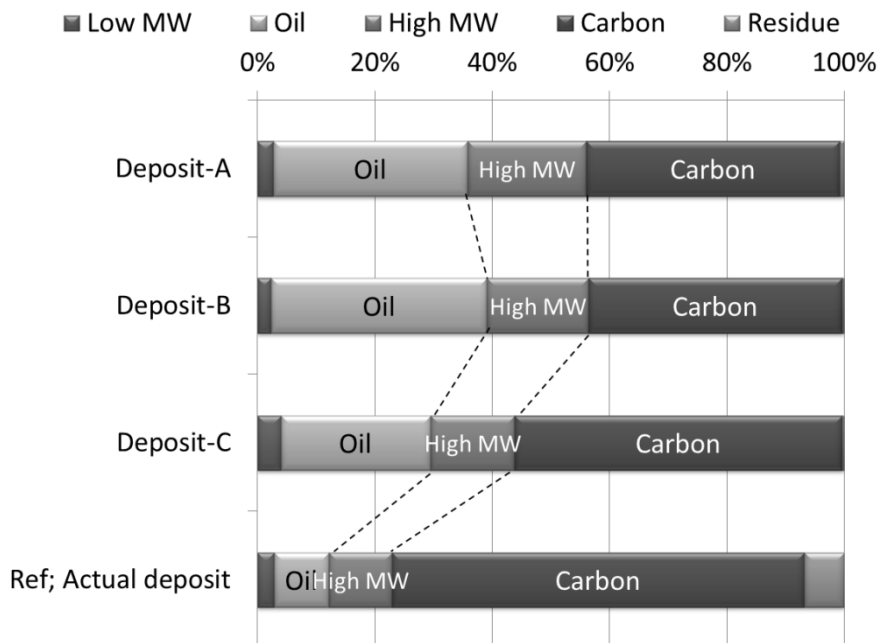


図 5\_3 パネルコーキング試験で形成するデポジットと実機回収デポジットの組成比較

### 5.2.3.2 潤滑油極性のデポジットの形成傾向への影響

極性の差異がデポジットの形成時にも影響するか否かを明確にするため、極性の異なる試料油を用いて高温デポジットの生成傾向をパネルコーキング試験にて評価した。本試験では、パネル温度を 220°C, 315°C の 2 条件にて評価を行った。他の条件は表 5\_2 の通りであった。なお、極性の異なる試料油については、含酸素化合物および芳香族を比較的多く含み極性が高いとされる[32]船用ディーゼルエンジンの燃料(F0)と非極性の鉱油を基油とするディーゼルエンジン油(L0: Mineral Oil-A)との混合比を変化して作成した。F0 の比率が大きいほど極性が高い試料油、F0 の比率が小さいほど、極性が低い試料油となる。ただし、ディーゼルエンジン油には、劣化生成物を溶解する作用のある清浄分散剤が配合されているが、高温金属表面で同溶解作用は期待し難いので、デポジットの形成傾向は極性の影響のみを受けると想定した試験となる。なお、試験に使用したF0のアルファルテンは5.4%であり、50°Cでの動粘度は355mm<sup>2</sup>/sであっ

た。混合させる LO は SAE 粘度グレード 50 の船用ディーゼル機関用シリンダ油であった。LO の動粘度は、50°C で  $143\text{mm}^2/\text{s}$  であり、FO の方が高粘度であるといえる。

試験は、FO と LO の混合比を変えた試料油を用いて実施し、6 時間後の試験パネルの重量変化をデポジット量として評価した。

## 5.2.4 気化成分由来デポジットの形成再現

### 5.2.4.1 LO および FO の気化成分の分析

デポジット形成の再現を試みるに当たり、乾燥空気あるいは不活性ガスのアルゴン雰囲気下で LO および FO を加熱した際に、デポジットの構成成分が実際に気化するのか否かを分析した。LO には、実機エンジンの回収油(FO 混在)を使用し、FO には C 重油を使用した。本分析には、図 5\_5 に示す TG-DTA と IR の同時分析手法を利用した。試験条件を表 5\_3 に示す。加熱した際に、発生するガスは IR の光路内に設置したガスセルに導入し、3 秒毎に IR の分析を行った。なお、発生ガスが配管およびガスセル内で凝縮しないように、それぞれ 260°C にて加熱・保温した。

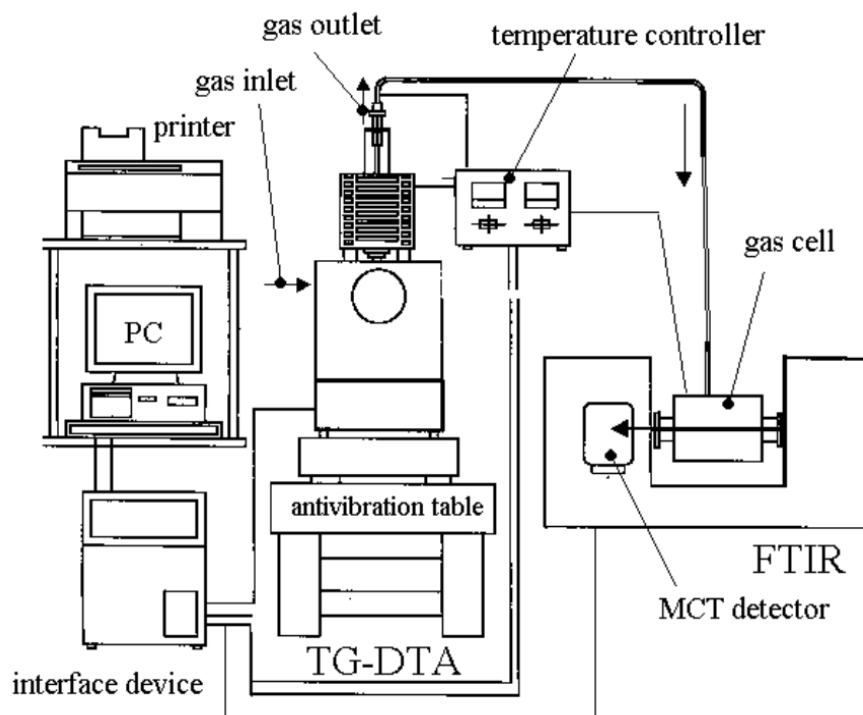


図 5\_5 TG-DTA と IR の同時分析装置概略

表 5\_3 TG-DTA と IR の同時分析での TG-DTA の条件

Sample oil	1) Degraded used LO (Trunk-piston diesel engine oil, TBN30) 2) FO (Heavy duty fuel for marine diesel engine)
Amount of sample oil (mg)	10
Carrier gas(cm <sup>3</sup> /min)	1) 200 (Ar) 2) 200 (Air)
Temperature increase rate (°C /min)	20
Temperature range (°C)	Room temperature - 900
Pressure	Atmosphere

#### 5.2.4.2 形成されるデポジット組成への温度の影響

形成されるデポジットの組成への温度の影響について、確認試験を実施した。高温金属表面に油が接触して形成するデポジット(高温デポジット)をパネルコーキング試験にて作成し、同デポジットを高温度(350°C, 475°C, 600°C)に保持(大気雰囲気, 1 時間)した場合に組成の変

化を IR および Raman にて評価した。なお、高温デポジットは、LO および FO を用いて表 5\_4 に示す条件にて作成した。

表 5\_4 パネルコーキング試験の条件

Sample oil	1) Degraded used LO (Trunk-piston diesel engine oil, TBN30) 2) FO (Heavy duty fuel for marine diesel engine)
Amount of sample oil (mg)	300
Sample oil temperature (°C)	100
Test panel temperature (°C)	350
Splash time (sec)	15
Suspend time (sec)	45
Duration time (hours)	6

#### 5.2.4.3 気化成分由来デポジットの形成の再現

気化成分由来デポジットの場合、気化成分が高温度の金属に接触して形成するものであり、高温デポジットを再現できるパネルコーキング試験の流用は、開放系故に不適であり、新規にデポジットの再現試験装置を検討した。考案した再現試験装置は図 5\_6 に示す通り、油の気化発生部、デポジット形成評価部から構成される閉塞系の試験装置である。気化発生部にて試料油を 150°C に保持し、蒸発の促進と雰囲気制御を目的に導入したガスが試料油の気化成分をデポジット形成評価部に運び込む。雰囲気温度を電気炉で 650°C に制御された石英ガラスのデポジット評価部には試験片を置き、気化成分との接触によるデポジットの形成を観察できる。デポジットの形成量は試験片の重量変化にて求めた。なお、気化成分が移送配管内での凝縮しないように配管を高温で保持した。試験条件を表 5\_5 に示す。試料油は、LO と FO の混合油であり、その混合比は実機の混合比や安全性を考慮の上決定した。

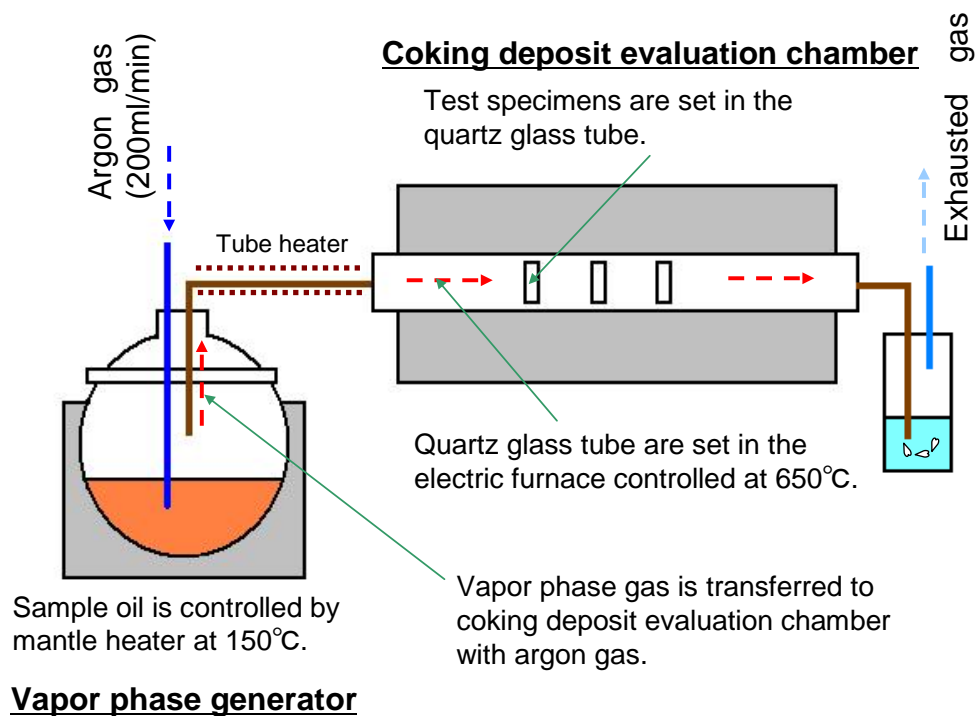


図 5. 6 気化成分由来デポジット形成の再現試験装置概略

表 5. 5 気化成分由来デポジット形成の再現試験の条件

Evaporation container	Sample oil	LO (Trunk-piston diesel engine oil, TBN30):80wt%+FO (Heavy duty fuel for marine diesel engine) :20wt%
	Temperature (°C)	150
	Oil amount (g)	2000
Examination glass tube	Test specimen	Steel (FC400) *Surface area: 500-900cm <sup>2</sup>
	Temperature (°C)	650
Transfer tube temperature (°C)		180
Carrier gas(cm <sup>3</sup> /min)		200
Duration time (hours)		120

### 5.2.5 低温デポジットの形成再現

低温デポジットは、比較的低い温度であるものの、酸素分圧が高く、油ミストの雰囲気の圧縮機内で形成するものであり、その条件を再現するために、図 5\_7 に示す回転式酸化安定度試験 (ASTM-D-2272: Rotary pressure vessel oxidation test) 用の装置を活用した。本来、本装置では、試料(50 g)、水(5 mL)、銅触媒および酸素(分圧 620 kPa)を試験容器に封入し、温度 150°Cの恒温槽内に圧力容器を 30° の角度に保持し、100rpm で回転させ、試料の酸化に伴い低下する酸素分圧を計測する。そして、酸素分圧が最高になったときから 175 kPa の圧力降下を示すまでの時間から、タービン油の酸化安定性を評価することに使用される装置である。ここでは、表 5\_6 に示す試験条件の通り、通常とは異なる条件にて試験を実施した。圧縮機雰囲気中に含まれる微量なミスト状の油が金属表面で薄膜になることを想定し、試験容器の回転により容器底面に試料油が広がり、薄膜を形成するように、試料油を 1g と少量にしている。なお、試料油には、市販の粘度グレード 0W-20 の低燃費仕様のエンジン油を用いた。また、エンジン油の劣化は必ず起こるものであり[40-43,173]、低温デポジットの形成への劣化の影響も確認するため、市場で回収した劣化油も評価に用いた。

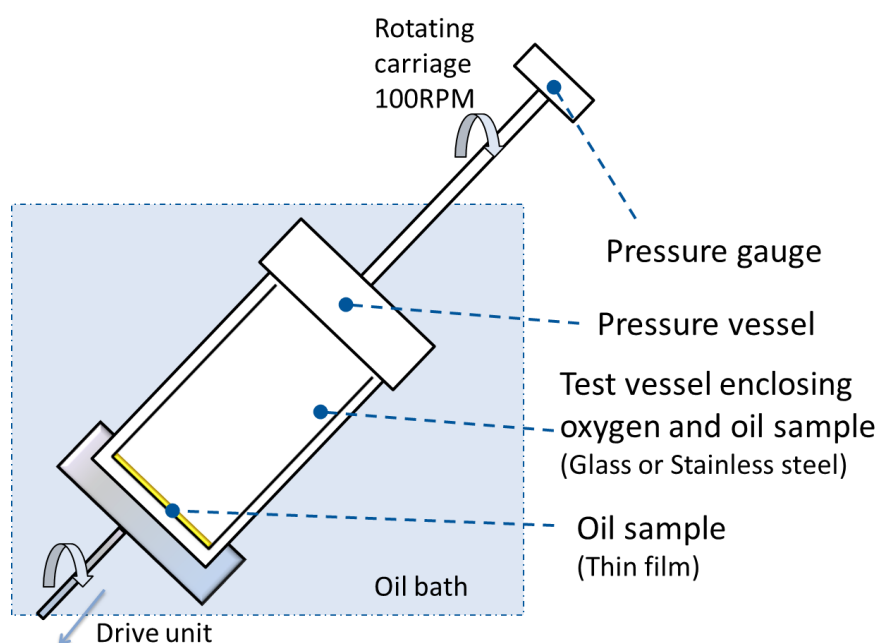


図 5.7 低温デポジット形成の再現試験装置概略

表 5\_6 低温デポジットの形成の再現試験の条件

Gas in test vessel	Oxygen
Gas pressure in test vessel (MPa)	0.2-0.6
Temperature (°C)	140-180
Rotation of test vessel (rpm)	100
Oil amount (g)	1
Duration time (hours)	24

## 5.2.6 油中不溶解分デポジットの形成再現

### 5.2.6.1 デポジットの前駆体である油中酸化劣化物の観察

デポジット形成は、全酸価や動粘度等の値は新油とほとんど変わらず、潤滑油バルクとしては酸化劣化がほとんど起こっていないにもかかわらず起こる事象である。そこで、実機回収油および局所的な酸化劣化させた模擬劣化油を作成し、全酸価や動粘度の値が新油レベルでも、潤滑油中に実際に酸化劣化物が生成されているのかを確認した。潤滑油中の酸化劣化物の観察は、図 5\_8 に示す、光を照射しその影から大きさと個数を測定する自動粒子計数器(光遮へい原理)にて行った。計測されるのは油に不溶解な成分のみである。また、同不溶解分量については、平均粒径と個数との積の総和として、評価した。

模擬劣化油は、局所的な酸化劣化を起こさせえるパネルコーキング試験にて作成した。本試験は、もともと高温デポジットを評価するものであるが、高温金属表面に油滴状で油をはねかけ、局所的な油の劣化を起こさせること、300ml と少量の油量で簡便に行えることから、評価に用いた。なお、油のリザーバータンクは、実機相当の 60°C と比較的低い温度とした。試験条件を表 5\_7 に示す。

評価対象油は、粘度グレード ISO-VG46 のタービン油とした。ただし、ガスタービンで発生するデポジット(バーニッシュとも呼ぶ)は基油のタイプ(Groups I - V)も関与していると考えられており、さまざまな基油タイプを選定して、評価に供した。

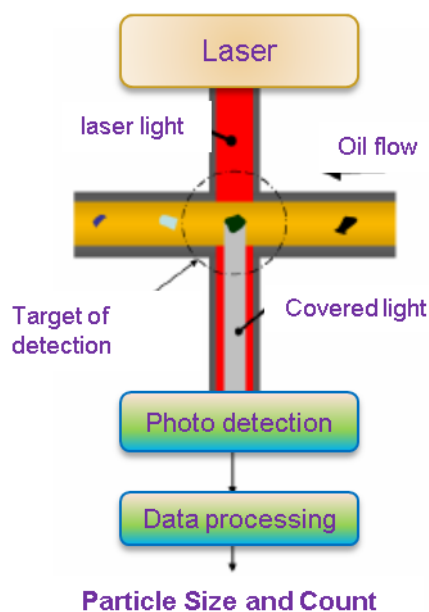


図 5\_8 自動粒子計数器(光遮へい原理)の概略

表 5\_7 パネルコーキング試験の条件

Test oil amount (cm <sup>3</sup> )	300
Oil temperature in oil reservoir (°C)	60
Panel temperature (°C)	280
Duration time (hours)	3

#### 5.2.6.2 基油タイプによる油中酸化劣化物の生成傾向の違い

油中の酸化劣化物の経時的な生成傾向を把握するため、図 5\_9 に示す油循環式の酸化劣化試験装置を考案した。パネルコーキング試験と同様、局所的な酸化を起こすような試験であるが、油量を 2500 ml と比較的多くして、定期的な油サンプリングにて酸化劣化物の経時的な生成量を評価できるようにした試験装置である。試験条件は表 5\_8 に示す通りである。

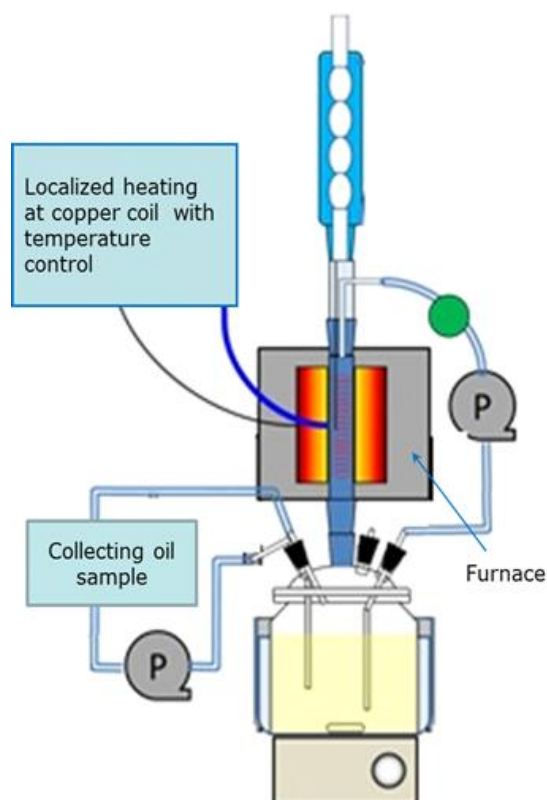


図 5\_9 油循環式の酸化劣化試験装置概略

表 5\_8 油循環式の酸化劣化試験の条件

Test oil amount (cm <sup>3</sup> )	2500
Circulating rate (cm <sup>3</sup> /min)	1
Oil temperature in oil reservoir (°C)	60
Coil for localized heating	Copper Length:100mm/φ1mm
Coil temperature (°C)	260
Duration time (hours)	24-120

### 5.2.6.3 油中不溶解分デポジットの再現

油に不溶解の劣化生成物は、薄い油膜にて図 5\_10 に示す様に濃縮することで、同部位にデポジットを形成すると考えられる。そこで、油膜厚さを容易に制御できる、IP300 に準拠した転がり四球試験[130]にて事象の再現に試みた。試験装置は図 5\_11 に示す通り、上部回転球と下部回転球で構成され、同一サイズの鋼球をピラミッド状に組む。上部回転球は駆動系に直結し、

下部の 3 つの回転球と点接触する。また、下部の回転球は、球径より若干大きい曲率を持った特殊なレースで拘束されており、上部回転球の回転に追従して、自転、公転する。

油中不溶解分のデポジット形成の再現試験では、実機回収油（不溶解分量： $0.0002\text{cm}^3/100\text{ml}$ ）を用いた。また、油中酸化劣化物の量の影響、速度や荷重、温度条件で決まる油膜厚さの影響についても検討する際の再現試験では、不溶解分量を調整した模擬劣化試験を用いた。なお、試料油は、試験球が完全に浸漬するまでの量とした。試験条件を表 5\_9 に示す。本試験条件では、上部回転球と下部回転球との接触部では油膜が十分に形成されず、境界潤滑領域になるが、下部回転球と下部回転球を拘束するレースとの接触部では混合流体潤滑領域にあり、デポジット形成事象が起こるとすれば、この部位になる。

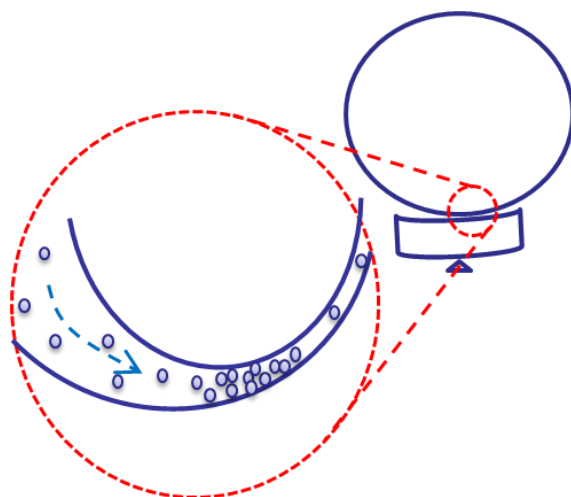
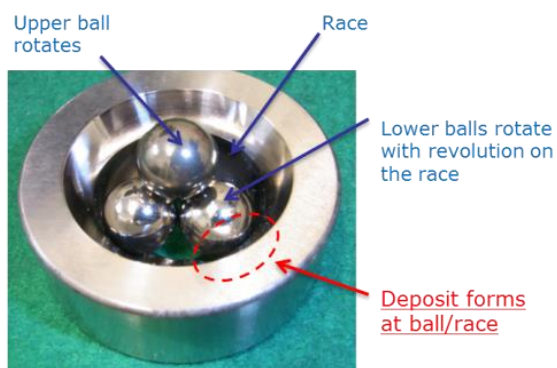


図 5\_10 油中不溶解のデポジットの推定形成機構



IP300/75 "Pitting failure tests for oils in a modified four-ball machine"

図 5\_11 油中不溶解分のデポジット形成の再現試験概略(転がり四球試験)

表 5\_9 油中不溶解分のデポジット形成の再現試験概略(転がり四球試験)の条件

Amount of oil (cm <sup>3</sup> )	20	Lower balls Rotating speed (m/s)	0.34
lubrication	Oil bath	Lower balls revolution speed (m/s)	0.11
Contact	Rolling	Film thickness between upper ball and lower balls ( $\mu$ m)	0.02
Test balls	1/2 inch Steel ball	Film thickness between lower balls and race ( $\mu$ m)	0.07
Oil temperature (°C)	60	$\Lambda$ value (=Film thickness/ Surface roughness) between upper ball and lower balls	0.6
Load (N)	650	$\Lambda$ value between lower balls and race *Mixed lubrication regime (leading to possible gap for concentration of insoluble )	1.9
Upper ball rotation (rpm)	1200	Maximum contact pressure between upper ball and lower balls (GPa)	4
Upper ball rotating speed (m/s)	0.46	Maximum contact pressure between lower balls and race (GPa)	0.8

### 5.3 試験結果

#### 5.3.1 デポジットの分析・比較

##### 5.3.1.1 高温デポジットと低温デポジットの組成

図 5\_12 にデポジットを構成する原子の比を示す。実機過給機から回収した高温デポジットとパネルコーキング試験にて形成したデポジットはほぼ同じ組成であることがわかる。一方、低温デポジットの場合、高温デポジットと組成が異なる。高温デポジットには、エンジン油の添加剤由来の Ca, Zn, P, S の無機残渣、酸素を多く含む特徴があるが、低温デポジットの場合、無機残渣を極僅かしか含まない。CHO 分析での C は有機物由来と炭素由来が考えられるが、低温デポジットの場合、水素を多く含むことから有機物由来成分が多いと推定できる。

図 5\_13 に示す TG-DTA にて組成分析をした結果から、各デポジットの組成が明確にわかる。高温デポジットは、約 7 割の炭素と無機残渣から構成され、有機物は 3 割程度しか含有しない

のに対し、低温デポジットは、約 7 割の高分子成分を含む有機物から構成されていることがわかる。また、低温デポジットに含有する炭素分は高温デポジットと同程度であり、200°C 以下の比較的低温域で形成するデポジットではあるものの、高温デポジットと同等の酸化進行する厳しい環境にあるといえる。過給機の圧縮機系内に油ミストを含むブローバイガスが入り込み壁面に油分が薄膜状で付着し、高い酸素分圧によって急激に酸化される環境が起因していると考えられる。

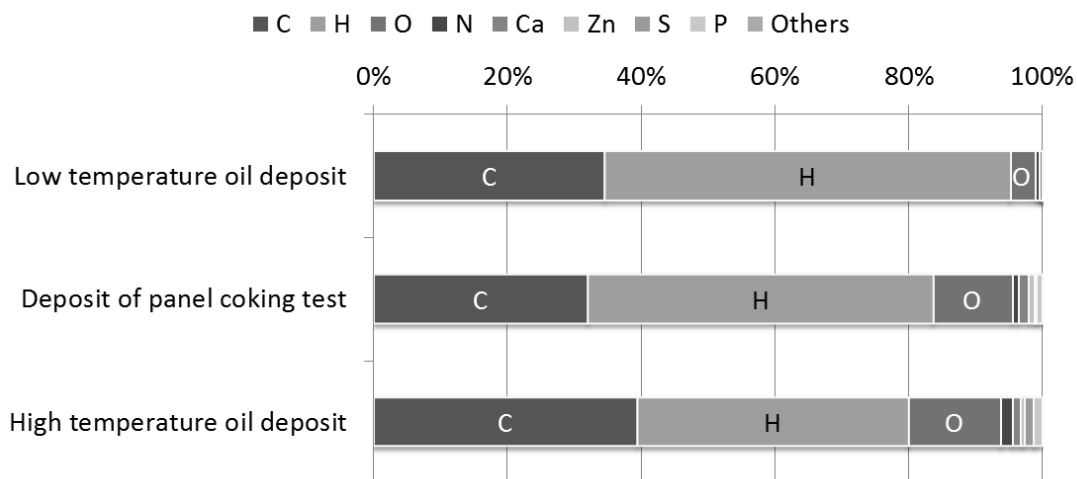


図 5\_12 低温デポジットを構成する原子の比

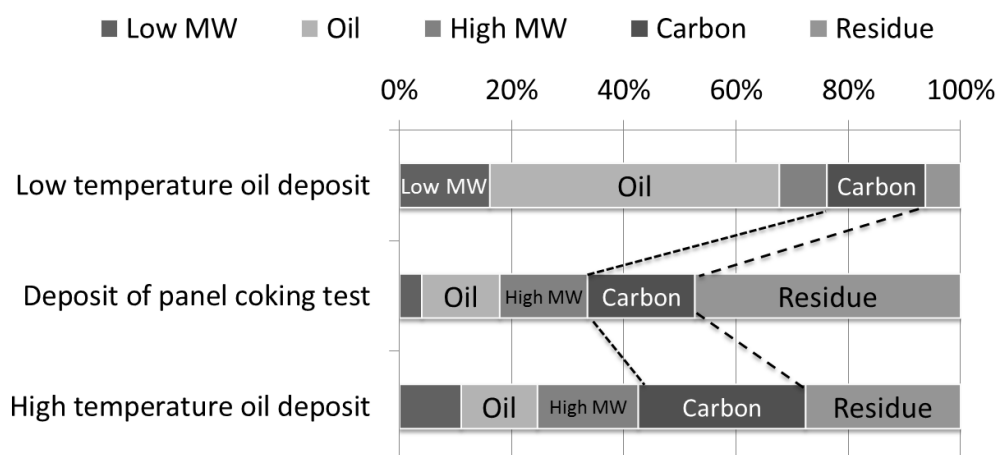


図 5\_13 デポジットの組成の比較

### 5.3.1.2 気化成分由来デポジットの組成

表面分析を実施し、種々分析の結果から推定される化合物を図 5\_14 に例示する。有機物を含まず、炭素や LO や FO 由来の無機化合物から構成されることは知られているが[17], 分析の結果も裏付ける結果となった。なお、炭素については全体的に固着している。

炭素は、LO や FO の構造に含まれる CH 由来、硫黄化合物( $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{NiSO}_4$ )やバナジウム化合物等の無機化合物は FO や排ガス( $\text{SO}_x$ )中の硫黄、FO 中のバナジウム、LO 中のカルシウム由来と考えられる。LO および FO の両者がデポジットの形成に影響していることを考慮すると、デポジット形成の再現試験では、両油の気化成分を導入することが必要といえる。

また、実機で観察されるデポジットについては、硬質であることと外観・色合いが特徴である。概して、デポジットは黒色と緑黄色の 2 種あり、色合いの差異は、デポジットの組成由来と考えられる。黒色系のデポジットの組成は炭素が主成分ではあるが、 $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{NaV}_6\text{O}_{15}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{NiSO}_4$  の無機物を僅かに含有しており、緑黄色系のデポジットの組成は  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{NaV}_6\text{O}_{15}$  が主成分として  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{NiSO}_4$  も含有している。

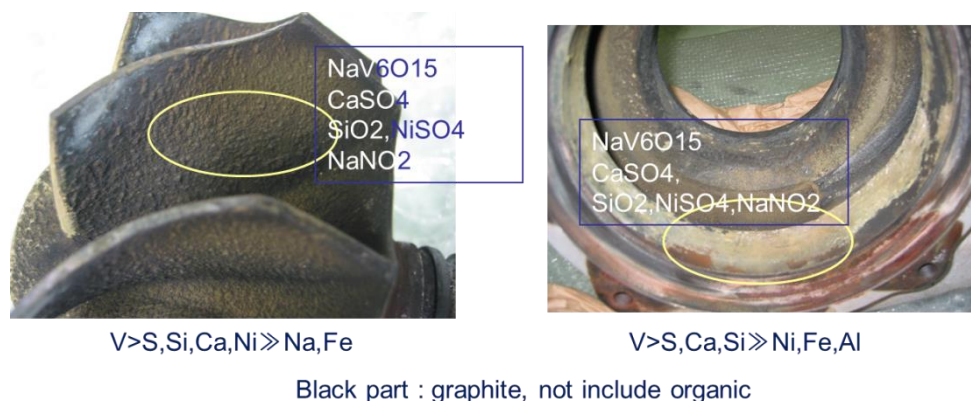


図 5\_14 翼およびタービンハウジングの外観と各部の組成

### 5.3.1.3 油中不溶解分デポジットの組成

デポジットの分析結果を図 5\_15-16 に示す。デポジットは C=O 結合を有する極性のある酸化劣化生成物で構成されている。また、使用していたタービン油には無機系の添加剤が配合されておらず、SEM-EDX の結果、検出されるのは炭素のみであった。

SEM による観察の結果、デポジットは粒子状であり、デポジット中央部の比較的堆積量の多い部分では、10～60  $\mu\text{m}$  程度の粒子径であり、デポジット端部の堆積量の少ない部分では、5～30  $\mu\text{m}$  程度の粒子径であった。堆積量の少ない部位をデポジット形成の初期段階とすれば、デポジット形成は 5～30  $\mu\text{m}$  以下の粒子径の油中劣化生成物の付着から始まったと推察できる。

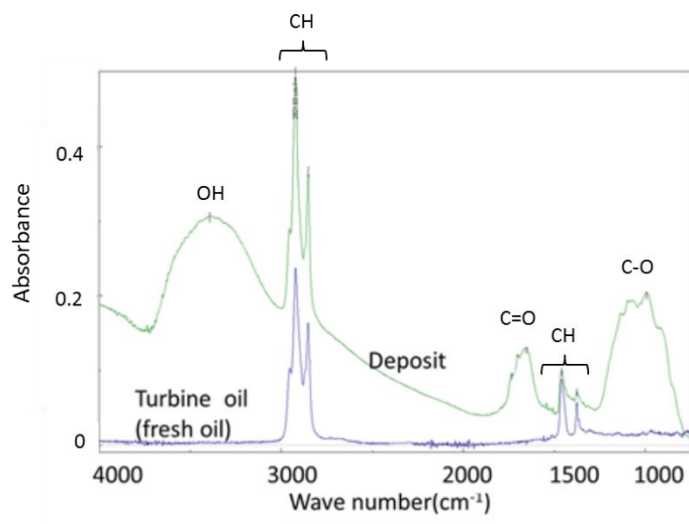


図 5\_15 実機でのデポジットの組成(IR 分析結果)

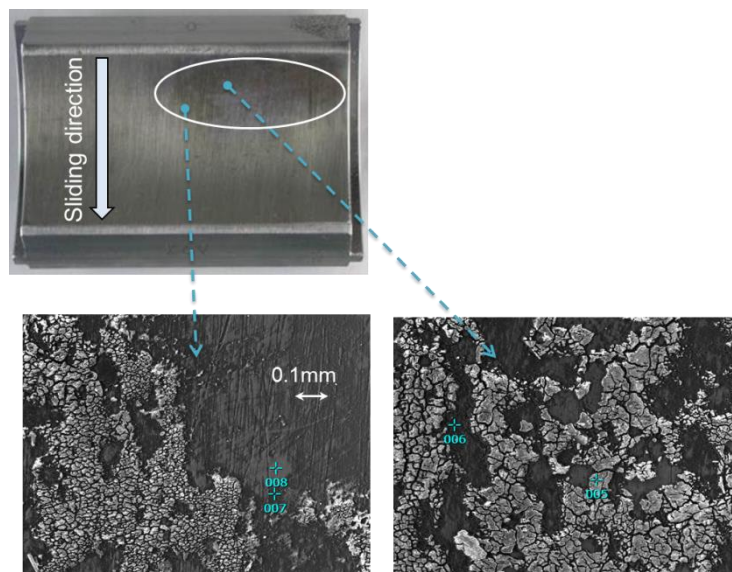


図 5\_16 実機でのデポジットの SEM 像

### 5.3.2 油の劣化起因事象への温度の影響

TG-DTA にて常温から 900℃までの昇温過程における空気雰囲気下での潤滑油の各温度域での外観を図 5\_17 に示す。また、各温度での試料の組成の IR 分析結果を図 5\_18 に示す。300-400℃では酸化反応、400-500℃では炭化反応が進行し、500℃以上では灰化反応(炭素の酸化反応)が進行して、800℃を超えると完全に無機残渣のみになることが視覚的にも確認でき、2章での結果を裏付ける結果となった。また、この試料のL0とF0の混合油の場合の様に、硫黄酸化物が発生する等、500℃以上では無機物による反応が進行することも分かった。

ここで、本研究で取り上げている 4 種のデポジットについて、形成温度域と形成デポジット組成の整合性を確認してみる。組成の比較を図 5\_19 に示しているが、高温デポジットについては、酸素を含む雰囲気下で実施した熱分析の結果と整合性がある。一方、他のデポジットについては、形成温度域と各反応温度域の整合性が取れない。これらのデポジットの形成については、他の形成条件が影響していると考えられる。低温デポジットについては、高温デポジットと同程度の炭化反応が進行しているが、実際に形成する温度は炭化反応進行温度域以下であり、酸素分圧の影響を考える必要がある。気化成分デポジットについては、形成機構は高温デポジットとほぼ同様

であると考えられるが、形成する温度は灰化反応の進行温度域であるにもかかわらず、組成は炭素であり、雰囲気の影響を考える必要がある。油中不溶解分デポジットについては、酸化反応が顕著に進行する温度域以下で形成されるので、局所的な劣化進行を考える必要がある。

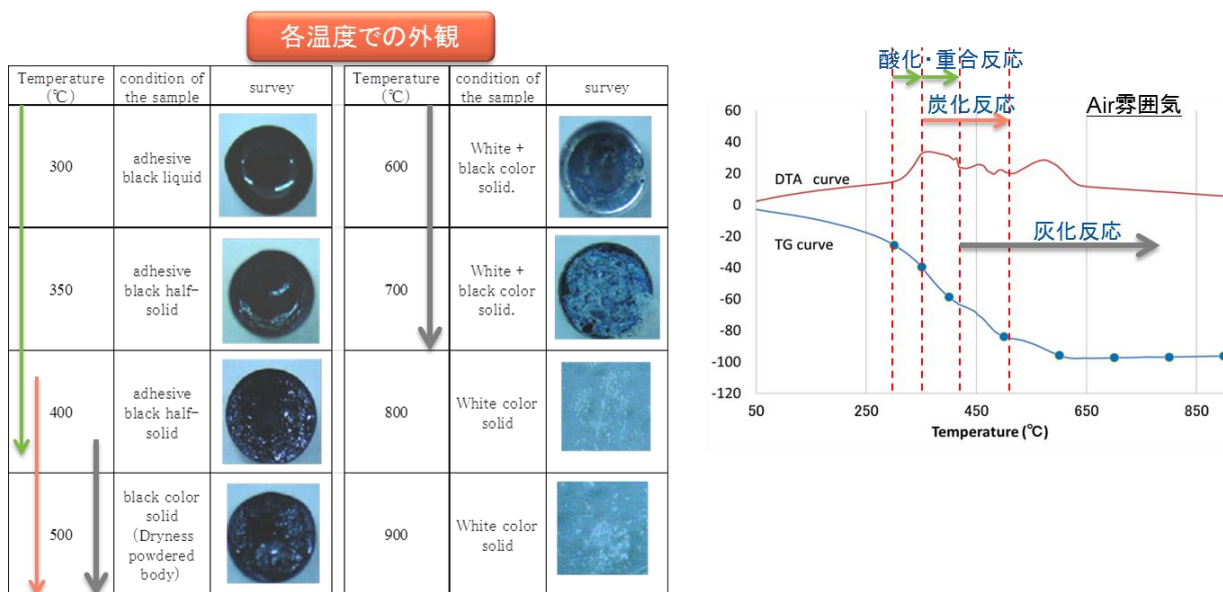


図 5\_17 TG-DTA の昇温過程における空気雰囲気下での潤滑油の各温度域での外観

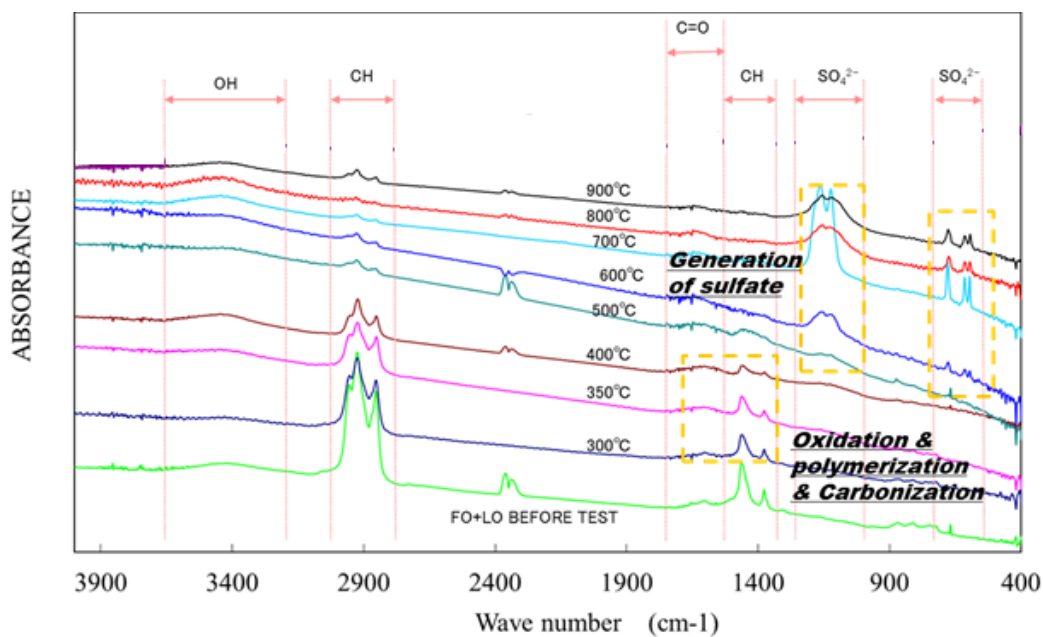


図 5\_18 TG-DTA の昇温過程における空気雰囲気下での潤滑油の各温度域での組成

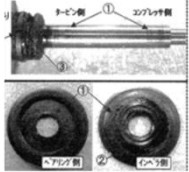
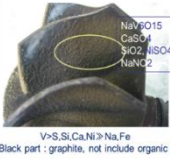
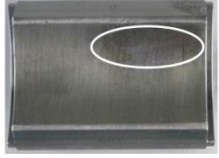
		高温デポジット	低温デポジット	気化成分由来 デポジット	油中不溶解分 デポジット
発生 温度域		250～500℃	180℃～	～650℃	～120℃
			 Turbo-charger(Compressor)		
組成	有機物	40%以下	70%程度	無	油の酸化劣化生成物
	炭素分	20%程度	20%程度	全面	無
	無機物	30%以上	5%以下	LOおよびFOの両者由来成分	無

図 5\_19 デポジット組成の比較

### 5.3.3 高温デポジットの剥離事象再現

#### 5.3.3.1 極性の高い油中でのデポジットの剥離事象

デポジットが固着したアルミ試験片を 40℃の試料油中に 14 日間浸漬し、溶解・剥離性を評価した結果を図 5\_20-21 に示す。図 5\_22 には、溶解・剥離に伴うデポジットの重量の経時変化を表記した。いずれの場合も、油に浸漬するだけで、デポジットが溶解すること、金属表面に固着していたデポジットが剥離することがわかった。Deposit-C の場合、浸漬した油種によらず、溶解・剥離が顕著であった。5%以上の溶解は比較的短時間で起こり、14 日間の試験で、多いもので 40%近く溶解・剥離することも分かった。また、浸漬させる油種およびデポジット形成に使用した油種の組み合わせによって溶解量は異なる傾向があった。浸漬させる油種およびデポジット形成に使用した油種が同一种の場合に、必ずしも溶解・剥離が多くならないが、Oil-C と Deposit-C の組み合わせで溶解・剥離が特に顕著であった。Deposit-C の組成は他のデポジットと異なり、炭素分が多く、デポジットの接着剂的な役割を果たしていると考えられる高分子成分の有機化合物が少ない特徴があるためと考えられる。高分子成分は油の酸化劣化で生成されるものであり、含酸素化合物であり、極性を持つ。極性をもつ油中での浸漬によるデポジットの溶

解・剥離は、この少ない高分子成分の溶解によるデポジットの脆化が要因と考えられる。また、このことは実機回収デポジットでも同じである。

高温デポジットは、高温の金属表面に潤滑油が油滴状あるいは薄膜状で接触し、局所的な酸化・炭化反応が急激に起こり形成されるものである。一方で、金属表面に形成したデポジットに油が接触し、溶解される。デポジットの形成機構を考える際、潤滑油によるデポジットの溶解作用も考慮する必要があるといえる。なお、図 5\_23 に示した油中の不溶解分の結果からも分かる通り、油の接触により溶解・剥離したデポジットは油中に不溶解分として存在している。

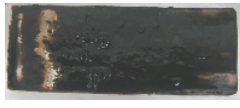




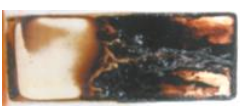




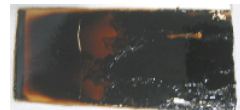
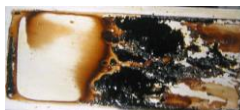
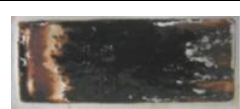


OIL	Oil-B	OIL	Oil-B	OIL	Oil-B
DEPOSIT	Deposit-A	DEPOSIT	Deposit-B	DEPOSIT	Deposit-C
Initial		Initial		Initial	
After 5 days		After 5 days		After 5 days	
After 9 days		After 9 days		After 9 days (Flaking off)	
After 12 days (Flaking off)		After 12 days (Flaking off)		After 12 days (Flaking off)	
After 14 days (Flaking off)		After 14 days (Flaking off)		After 14 days (Flaking off)	

図 5\_20 デポジットの溶解・剥離性(Oil-B 浸漬試験)
















OIL	Oil-C	OIL	Oil-C	OIL	Oil-C
DEPOSIT	Deposit-A	DEPOSIT	Deposit-B	DEPOSIT	Deposit-C
Initial		Initial		Initial	
After 5 days		After 5 days		After 5 days	
After 9 days		After 9 days		After 9 days (Flaking off)	
After 12 days		After 12 days		After 12 days (Flaking off)	
After 14 days (Flaking off)		After 14 days		After 14 days (Flaking off)	

図 5\_21 デポジットの溶解・剥離性(Oil-C 浸漬試験)

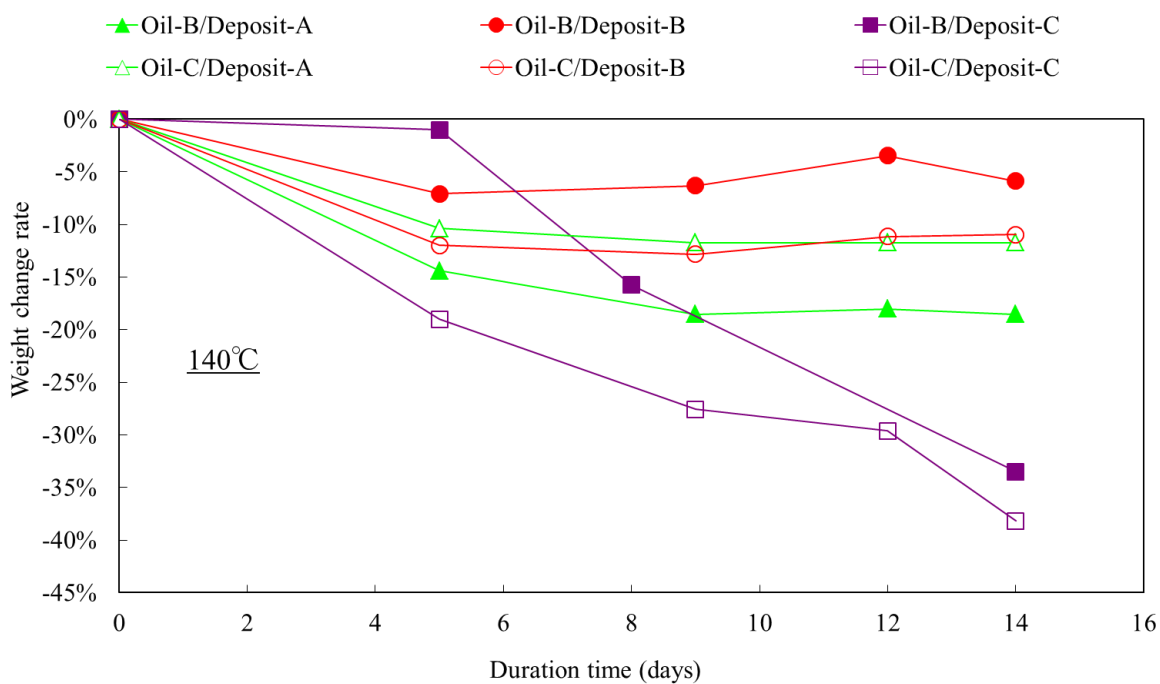


図 5\_22 デポジットの溶解・剥離性の経時変化(浸漬試験)

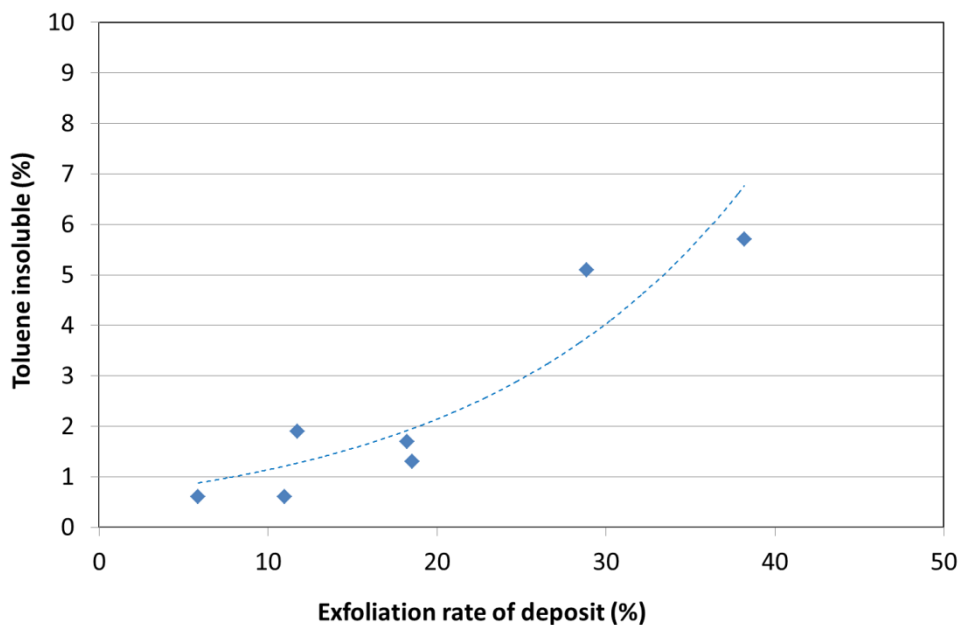


図 5\_23 油中スラッジ量

### 5.3.3.2 潤滑油極性のデポジットの形成傾向への影響

図 5\_24 に試験後のパネル上に形成したデポジットの外観例を示す。また、デポジットの形成量を図 5\_25 に示す。LO と FO の混合試料油において、220, 315°C の両結果ともに、LO に対し FO の比率が低い場合には FO の増量に伴いデポジットが増加する傾向にある。一方、LO に対し FO の比率が高い場合にはデポジットが減少する。その結果、パネルの温度条件によらず、LO と FO の混合比が等比の場合にデポジット量が最大を示している。FO に混合させる LO の種類を変えても同様の結果を得られることは別途確認している。ただし、異なる FO での評価は実施していないので、FO 種の影響は不明であるが、FO の品質はまちまちなので異なると想定される。

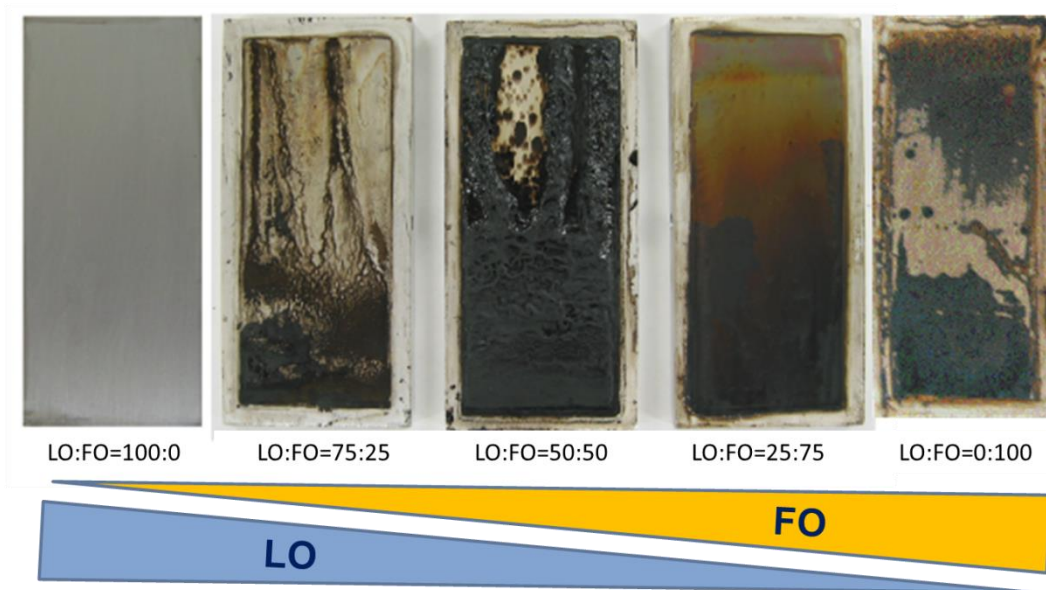


図 5\_24 デポジットの形成状態(220°C, LO+FO)

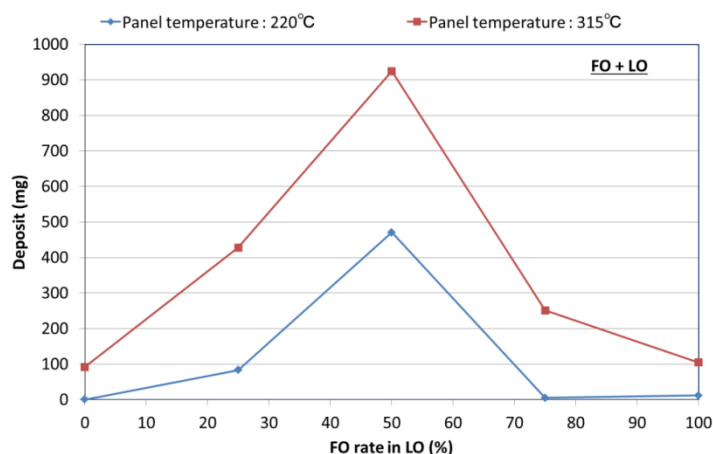
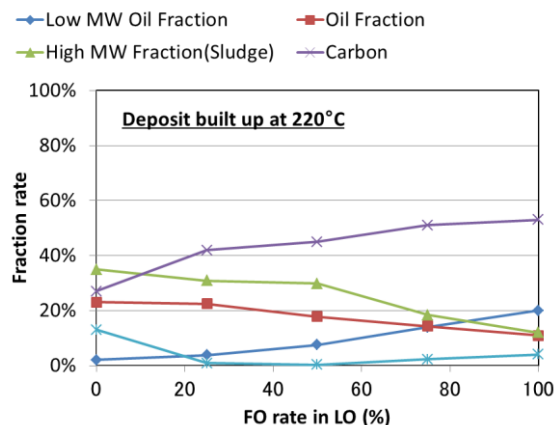


図 5\_25 デポジットの形成量へのLOとFOの混合の影響

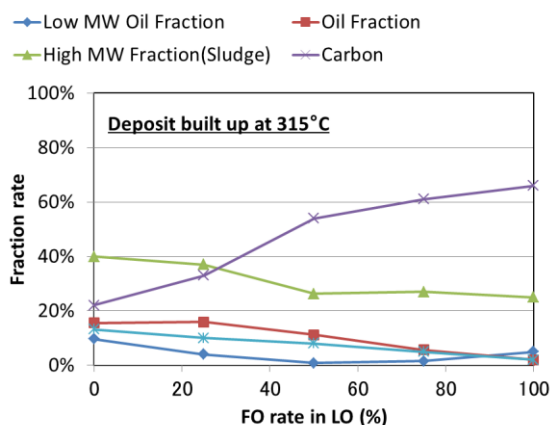
LO に対し FO の比率が高い場合にデポジットが減少するのは、FO の比率が高くなると油の極性が強くなり、油との接触によるデポジットの溶解が進んだ結果、デポジット量が少なくなると考えられる。高温デポジットの形成時にも油による溶解作用があり、極性の差異がデポジットに影響するといえる。

ここで、形成したデポジットの組成を分析した結果を図 5\_26 に示す。FO の増加に伴い、デポジットを構成する高分子成分が減少し、炭素分が増加する傾向にある。炭素分に対する高分子

成分の含有比率が低下しており、油との接触によって、デポジット中の少ない高分子成分の溶解が進行し、デポジットの剥離を引き起こしやすくなっている。



a) デポジット(220°C, LO+FO)



b) デポジット(315°C, LO+FO)

図 5\_26 形成したデポジット組成への LO と FO の混合の影響

さらに、評価に使用した試料油についても、デポジットの構成比分析と同様の分析を行った。FO と LO の混合比を変えた試料油の構成比分析を実施した結果を図 5\_27 に示す。デポジットの構成比分析においては、熱分析の昇温過程で炭化反応により生成する炭素分は、もともと含有している炭素分と比し、わずかであることが多い。しかし、油種によって熱分析の昇温過程で生成する炭素分を無視できない場合がある。実際、評価に供した LO (FO 含有率 0%) の場合、

炭素分は 5%程度であり, FO の炭素分は 40%程度であった. FO の場合, LO よりも高粘度ではあるものの, LO の場合よりも分子量分布の幅が広く, 低分子の有機物の含有が多いためと考えられる. FO の混合比が多くなると, 炭化反応も進行しやすく, デポジットを構成する炭素分の比率も多くなるということを示唆している. 上述の通り, LO に対する FO の比率が高い場合には, デポジットの溶解が進行しやすくなるだけでなく, 形成するデポジットの構成成分も, デポジットの減少に影響していると考えられる.

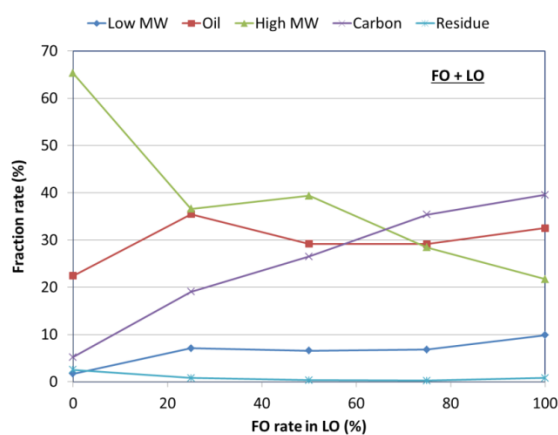


図 5\_27 混合試料油組成への LO と FO の混合の影響

### 5.3.4 気化成分由来デポジットの形成再現

#### 5.3.4.1 LO および FO の気化成分の分析

TG-DTA を用いて乾燥空気雰囲気中で常温から 900°Cまで FO を昇温過程で発生した気化成分の分析結果を図 5\_28 に示す. 同図左は各温度で発生するガスの強度変化, 同図右は 250-500°Cの間の IR の結果例を表記している. 乾燥空気雰囲気では, FO の気化成分は, C=O, CH 結合を含む有機成分と NO<sub>2</sub> からなることが分かった. また, SO<sub>4</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>についてはほとんど検出されなかった.

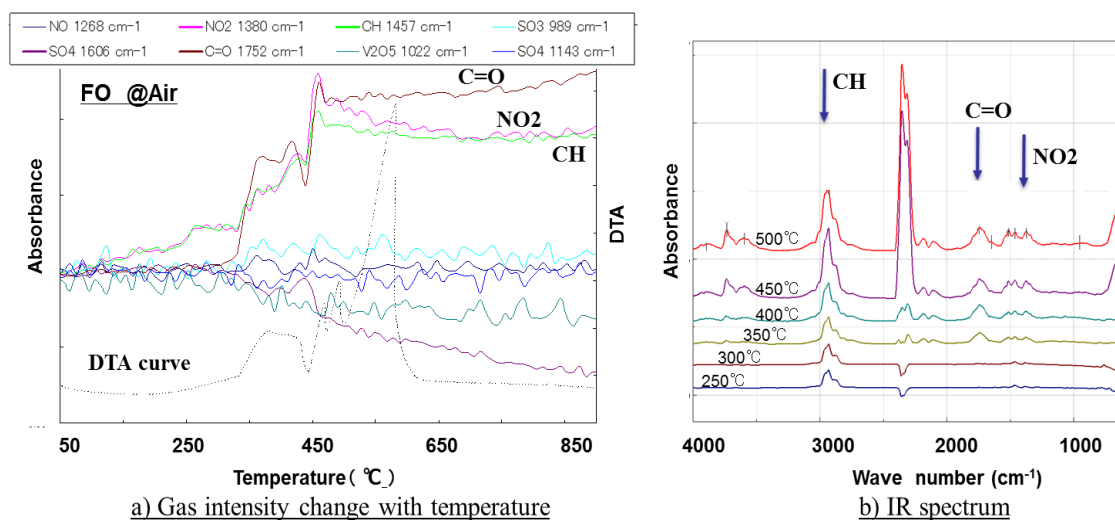


図 5\_28 TG-DTA 昇温過程で発生した気化成分(FO, 乾燥空気雰囲気)

TG-DTA を用いて不活性ガス(アルゴン)雰囲気中で常温から 900°C まで FO を昇温過程で発生した気化成分の分析結果を図 5\_29 に示す。不活性ガス雰囲気では、FO の気化成分には、C=O, CH 結合を含む有機成分だけでなく、SO<sub>4</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, NO<sub>2</sub> を含む無機化合物も含まれていた。不活性ガス雰囲気でデポジット形成の再現試験を実施すれば、比較的大きい分子であるバナジウム化合物が気化成分に含まれ、実機に近いデポジット形成をできる可能性がある。

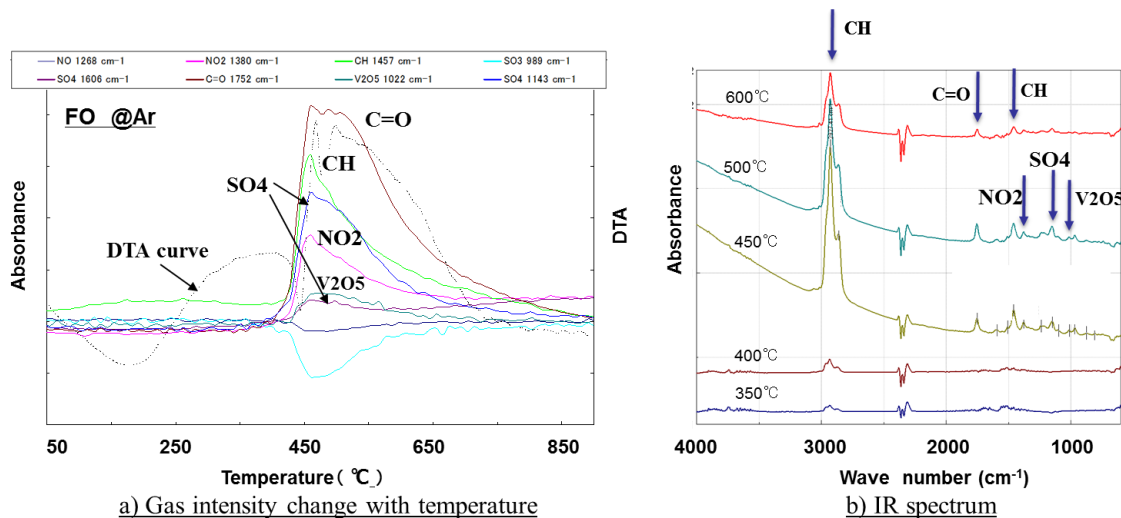


図 5\_29 TG-DTA 昇温過程で発生した気化成分(FO, アルゴン雰囲気)

TG-DTA を用いて乾燥空気雰囲気中で常温から 900°C まで LO を昇温過程で発生した気化成分の分析結果を図 5\_30 に示す。乾燥空気雰囲気では、LO の気化成分には、C=O, CH 結合を

含む有機成分と  $\text{NO}_2$  からなることが分かった。また、 $\text{SO}_4$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{NO}_2$  についてはほとんど検出されなかった。

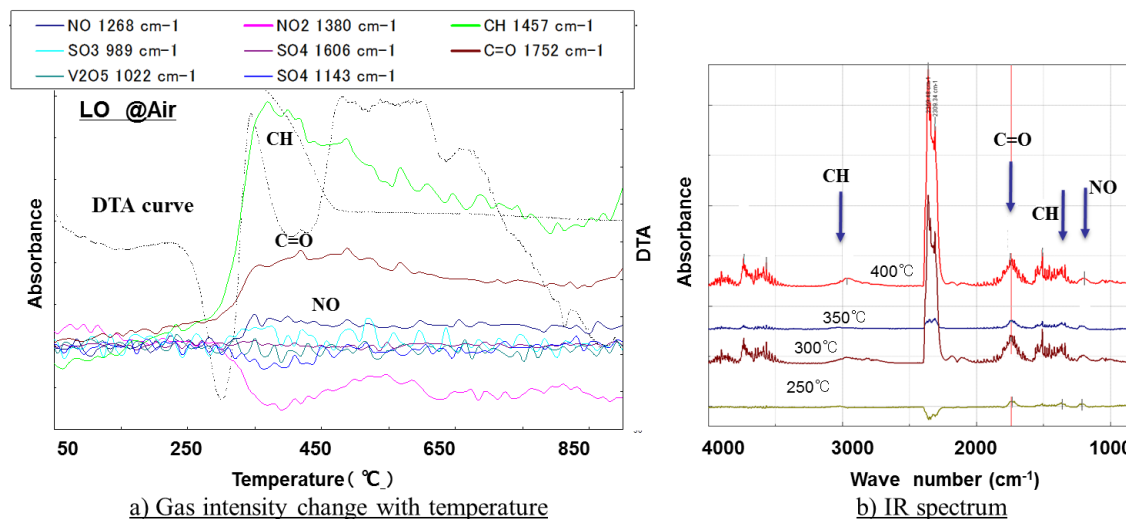


図 5\_30 TG-DTA 昇温過程で発生した気化成分(LO, 乾燥空気雰囲気)

TG-DTA を用いて不活性ガス(アルゴン)雰囲気中で常温から 900°C まで実機回収油(LO, FO の混合)を昇温過程で発生した気化成分の分析結果を図 5\_31 に示す。不活性ガス雰囲気では、実機回収油の気化成分には、FO の場合とほぼ同様であるが、C=O, CH 結合を含む有機成分だけでなく、 $\text{SO}_4$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{NO}_2$  を含む無機化合物も含まれていた。FO を多少は含む LO においても、気化成分には、比較的大きい分子であるバナジウム化合物が含まれることが確認できた。

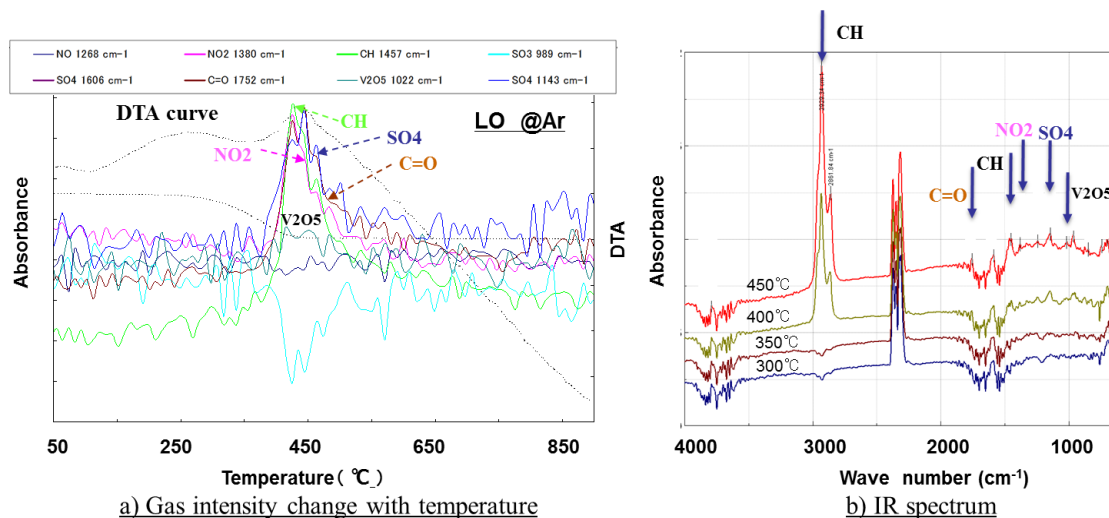


図 5\_31 TG-DTA 昇温過程で発生した気化成分(LO, アルゴン雰囲気)

上記は、実機での最高温度 650°Cを越え、900°Cまで昇温した試験ではあるが、試験後の残渣は実機デポジットに近い構造を持つと考えられ、同残渣物についてラマン分析を実施した。その結果を図 5\_32 に示す。乾燥空気雰囲気では、無機化合物が主であり炭素は含有しないこと、不活性ガス(アルゴン)雰囲気では、炭素が主成分であることがわかる。

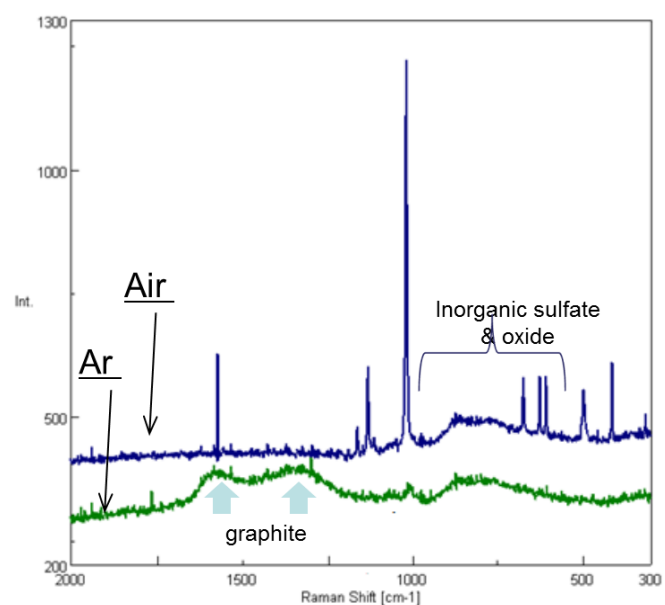


図 5\_32 TG-DTA 残渣物の組成への雰囲気の影響(ラマン分析結果)

#### 5.3.4.2 形成されるデポジット組成への温度の影響

FO を用いて高温デポジットを形成させた試験パネルを所定温度(350°C, 475°C, 600°C)に制御した電気炉内(大気)に1時間保持した後の各デポジットの組成分析の結果を図 5\_33 に示す。

デポジットを形成させるときの同じ温度の 350°Cでは組成変化は見られず、475°Cになると有機物構造が消失しつつあり、炭素が主体になり、600°Cでは炭素も完全に消失し無機化合物になった。

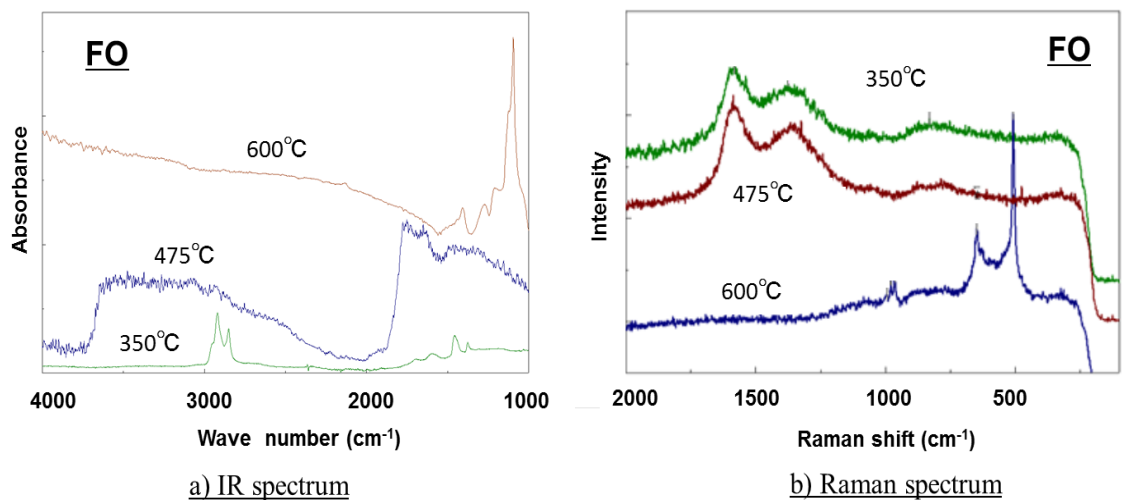


図 5\_33 形成されるデポジット組成への温度の影響(FO)

LOを用いた場合の結果を図 5\_34 に示す. FOの場合とほぼ同様であるが, デポジットを形成させるときの同じ温度の 350°Cでは組成変化は見られず, 475°Cになると有機物構造が消失しつつあり, 炭素が主体になり, 600°Cでは炭素も完全に消失し無機化合物になった.

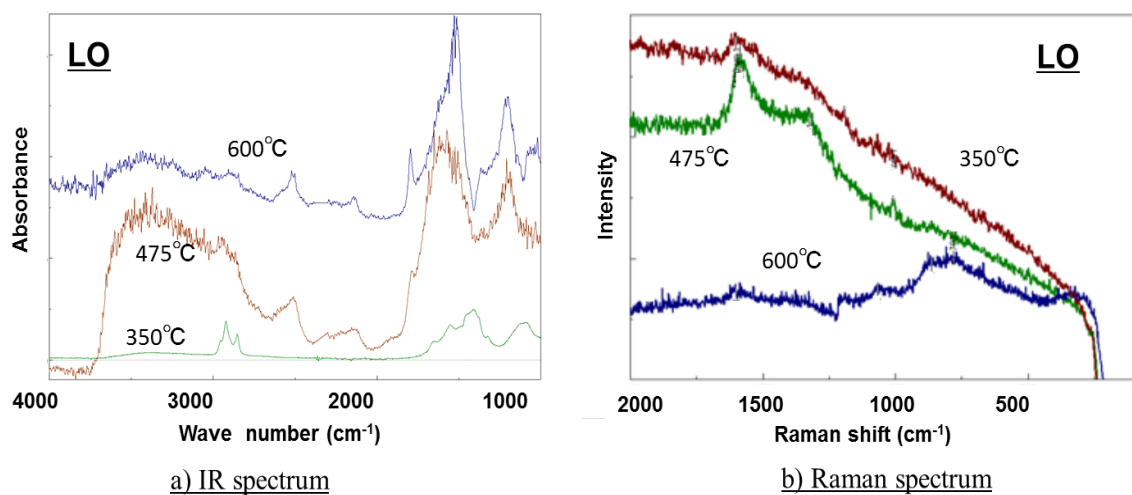


図 5\_34 形成されるデポジット組成への温度の影響(LO)

過給機の排ガス流路内の各部分で色合いが異なっており, 温度や酸素濃度等の雰囲気と接触するガスの成分に影響を受け, 構成成分が異なることに由来すると考えられる. 以上の結果から, 無機化合物主体の緑黄色系のデポジットが形成している部位は, 有機物および炭素が完全

に消失する酸素を含む雰囲気であり、炭素が主体の黒色系のデポジットが形成している部位は、酸素濃度が極めて少ない雰囲気であったと考えられる。

#### 5.3.4.3 気化成分由来デポジットの形成再現

L0とF0を加熱した際に、デポジットの形成に寄与する成分が不活性ガス雰囲気で発生することが分かった。過給機の排ガス流路内にはL0やF0の気化成分以外にも、使用条件や部位によって異なるが、 $\text{NO}_x$ 、 $\text{SO}_x$ が存在すると考えられている。そこで、不活性ガス(アルゴン)以外に、 $\text{SO}_2$  (50ppm)とNO (140ppm)も含有するアルゴンガスも導入した、再現試験を実施することとした。

試験の結果を図5\_35に例示する。なお、比較のため、緑黄色系の実機デポジットおよび炭素が主体の黒色系の実機デポジットのラマンスペクトルも表記した。不活性ガス(アルゴン)雰囲気、 $\text{SO}_2$  (50ppm)とNO (140ppm)も含有するアルゴンガス雰囲気の何れの場合も、実機同様、炭素が主体の黒色系の硬質デポジットの形成を再現することができた。前述の通り、空気雰囲気では無機化合物主体の緑黄色系のデポジットが形成するが、不活性ガス雰囲気では炭素が主体の黒色系のデポジットが形成していると考えられる。本試験では、後者のデポジットの形成を想定していたが、その通りの結果となった。

なお、無機化合物主体の緑黄色系のデポジットについても、空気雰囲気で形成すると考えられ、同雰囲気での再現試験も別途、試行した。しかし、試験片の表面に極微量のバナジウム化合物を形成することは確認できたものの、顕著なデポジットの形成は確認できなかった。空気雰囲気の場合L0およびF0の気化成分にデポジットを構成する成分がIRでは検出できないレベルの微量であるためと考えられる。

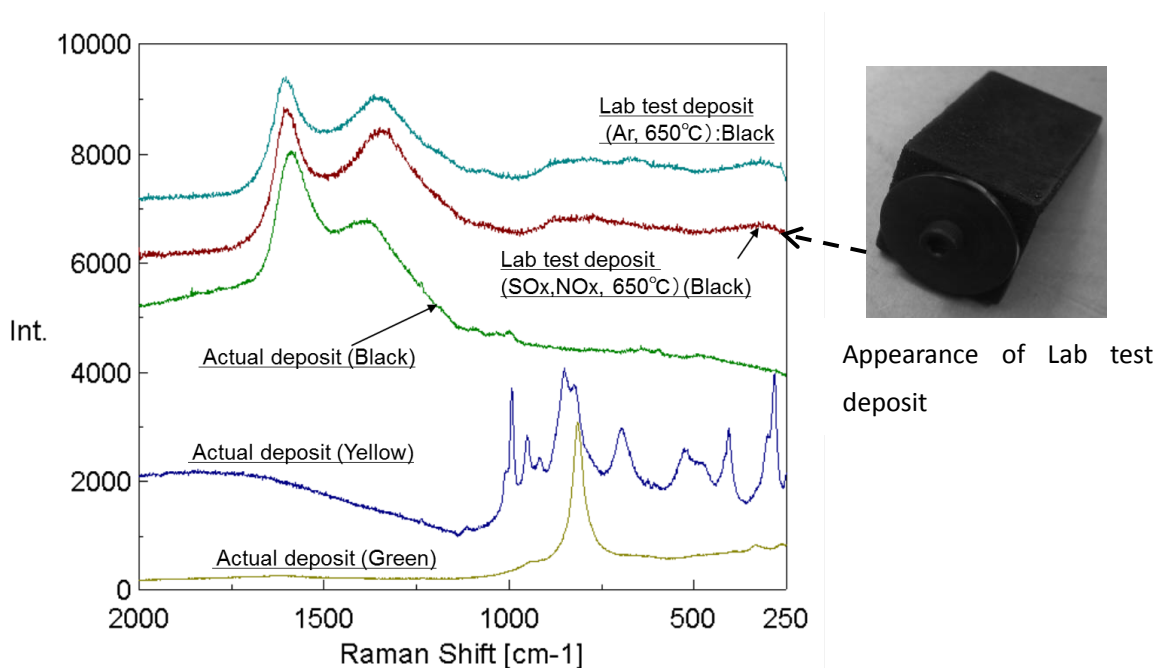


図 5\_35 再現試験での形成デポジットと実機デポジットの組成比較(ラマン分析結果)

### 5.3.5 低温デポジットの形成再現

図 5\_36 に酸素分圧 0.6MPa 条件にて, 再現試験を異なる温度にて実施した結果を示す. 新油および劣化使用油の何れも温度上昇とともに外観が変化していることがわかる. いずれの試料油も 180°Cにおいては, 実機同様, 半固体化している. 160°C以下では, 色合いから酸化劣化は進行していることはうかがえるが, 容器を傾けても流動性が確認できるように, 液状を維持している. TG-DTAによる組成分析の結果を図 5\_37に示す. 180°Cでは, いずれの試料油も無機残渣をほとんど含まず, 大半を有機分で構成し, 高分子の有機分および炭素を比較的多く含む低温デポジット特有の組成になっていることがわかる. 過給機の耐久ベンチ試験においても短時間で同様な低温デポジットを形成した温度は 180°Cでもあり, 考案した本試験方法によって, 同事象を再現することができるといえる.

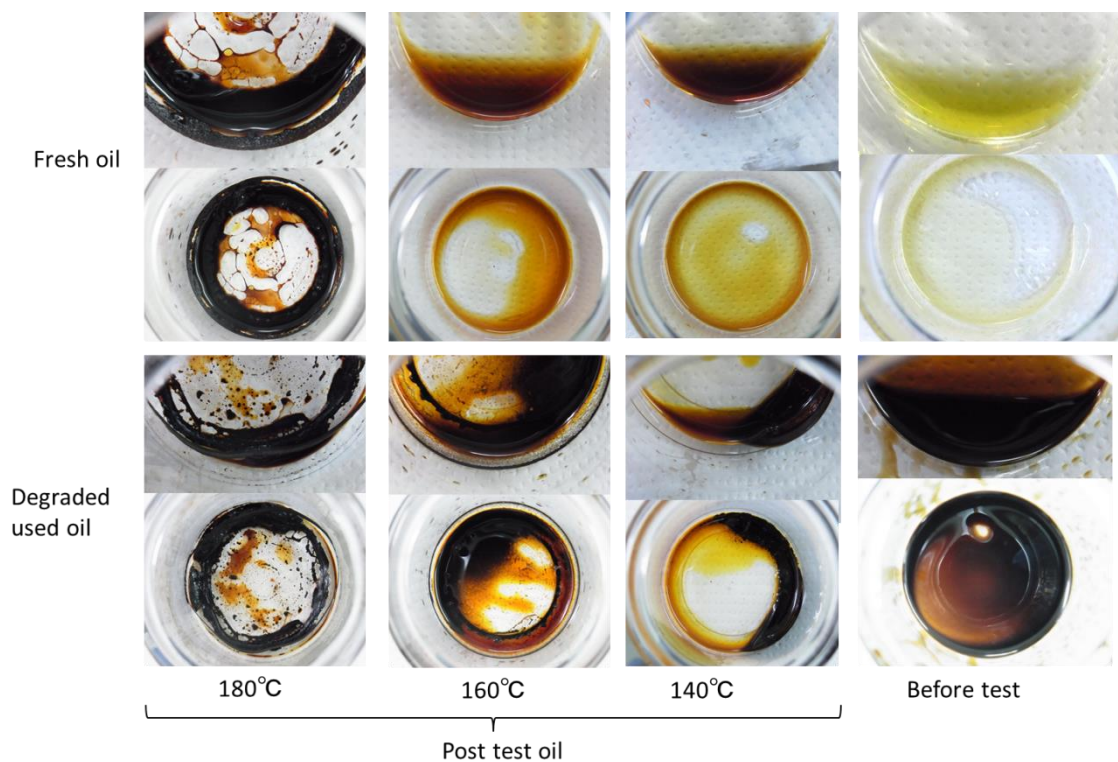


図 5\_36 デポジット形成への温度の影響(試験後の油の状態, 0W-20)

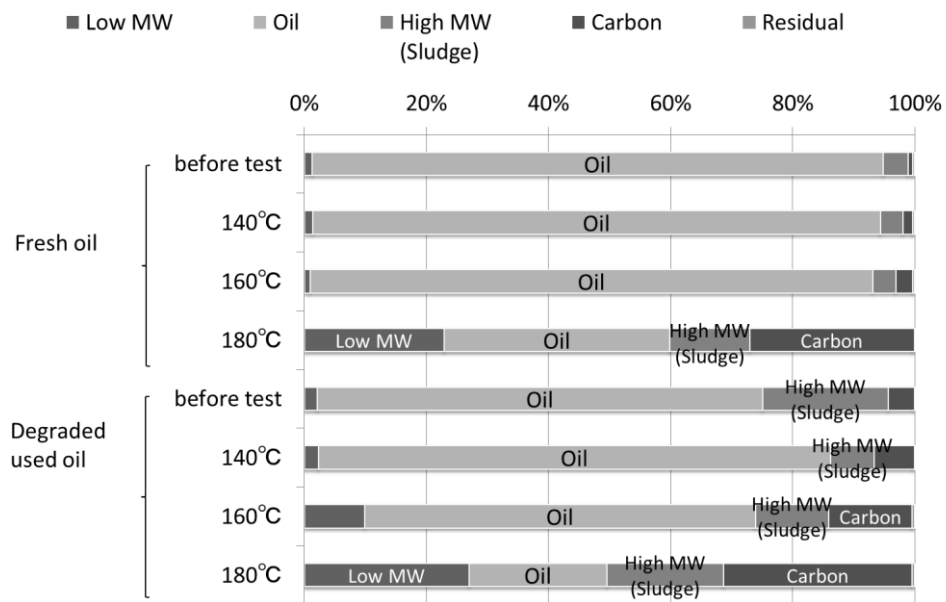


図 5\_37 試験後試料の組成への温度の影響(0W-20)

次に、180℃の温度条件にて、再現試験を異なる酸素分圧にて実施した結果を図 5\_38 に示す。新油および劣化使用油の何れも酸素分圧の増加とともに外観が変化していることがわかる。新油の場合には酸素分圧 0.6MPa で半固体化し、劣化使用油の場合には酸素分圧 0.4MPa で半固体化した。劣化使用油の方が、新油より低温デポジットを形成し易いと考えられる。TG-DTA による組成分析の結果を図 5\_39 に示す。半固体化している試験後の油は、いずれも無機残渣をほとんど含まず、大半を有機分で構成し、高分子の有機分および炭素を比較的多く含む低温デポジット特有の組成になっていることがわかる。また、劣化使用油の場合、元々高分子有機分および炭素分を含有していたため、より低い酸素分圧で半固体化したと考えられる。

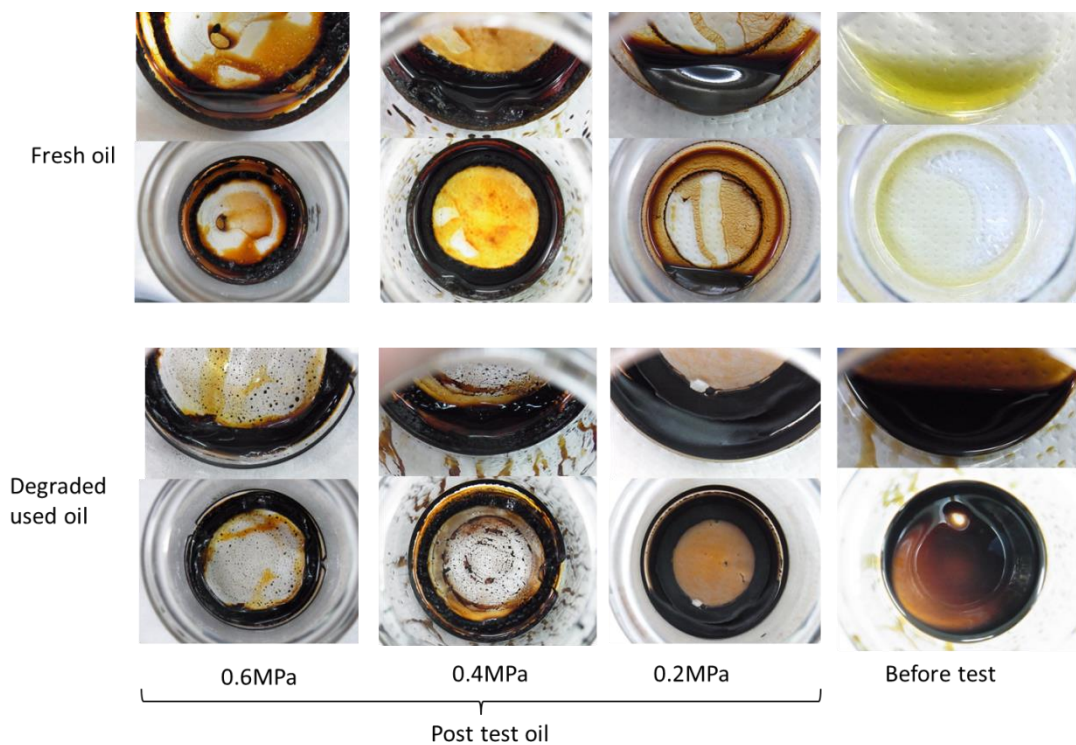


図 5\_38 デポジット形成への酸素圧力の影響(試験後の油の状態, 0W-20)

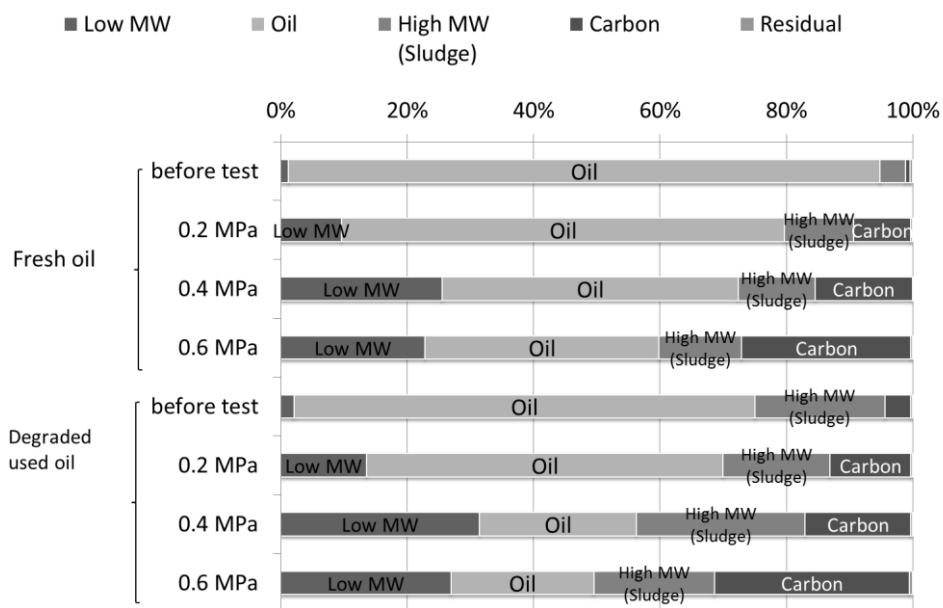


図 5\_39 試験後試料の組成への酸素圧力の影響(0W-20)

### 5.3.6 油中不溶解分デポジットの形成再現

#### 5.3.6.1 デポジットの前駆体である油中酸化劣化物

油中不溶解分粒子径の分布を図 5\_40 に示す。表記は、各粒子径毎の新油の場合に対する個数比とした。図 5\_41 に示す通り、実機使用油、模擬劣化油のいずれも、全酸価、動粘度に変化のない劣化のレベルではあるが、Group I 系鉱油以外は、油中不溶解分が増加していることが確認された。

また、油中の不溶解分の粒子径の分布は、基油タイプによって異なり、Group I 系鉱油の場合、 $15\mu\text{m}$  以下の粒子が多く、それ以外の基油タイプの油種は  $15\sim 50\mu\text{m}$  の粒子が多い傾向にある。実機回収油の場合、 $15\mu\text{m}$  以下の粒子が多い傾向にあった。前述の通り、デポジットの形成と基油タイプ Group I から Groups II もしくは III への変更が影響していると考えられているが、それは油の極性、つまりは劣化物の溶解性と関係して説明されている。精製度が上がるに従い、極性が低下し、油の劣化生成物を溶解し難くなっているため、油中の不溶な劣化生成物が増えているとする説である。実際、本試験でも、Group I の場合、不溶解分が減少しており、

比較的小さい粒径のみが存在している状態であることが確認されている。

ここで、粒子径分布だけでなく、不溶解分の量的な差異を確認するため、粒子平均径と個数に基づいた体積換算を行い、各試料油中の不溶解分量を比較した。その結果を図 5\_42 に示す。表記は、新油中の不溶解分量を差し引いた値であり、局所酸化にて生成した劣化生成物の量とした。前述の通り、Group I の場合、不溶解分が減少しているが、他の基油タイプの場合は増加傾向にある。ただし、劣化生成物量には差異があり、Group I と同様に極性のある Group V の場合、概して劣化生成物量が少ないのに対し、酸化安定性に優れるはずの Groups II や III の場合には、劣化生成物量が多い油種もある。Group I を基油にするタービン油の場合、フェノール系の酸化防止剤が主流だが、Groups II や III の場合、アミン系の酸化防止剤を配合するのが一般的である。図 5\_40-42 にはアミン系酸化防止剤を配合した油種に“\*”表記をした。一般的にアミン系酸化防止剤はスラッジを生成しやすいとされているが、必ずしも多い結果にはなっておらず、最適な配合をすれば、抑制できると考えられる。

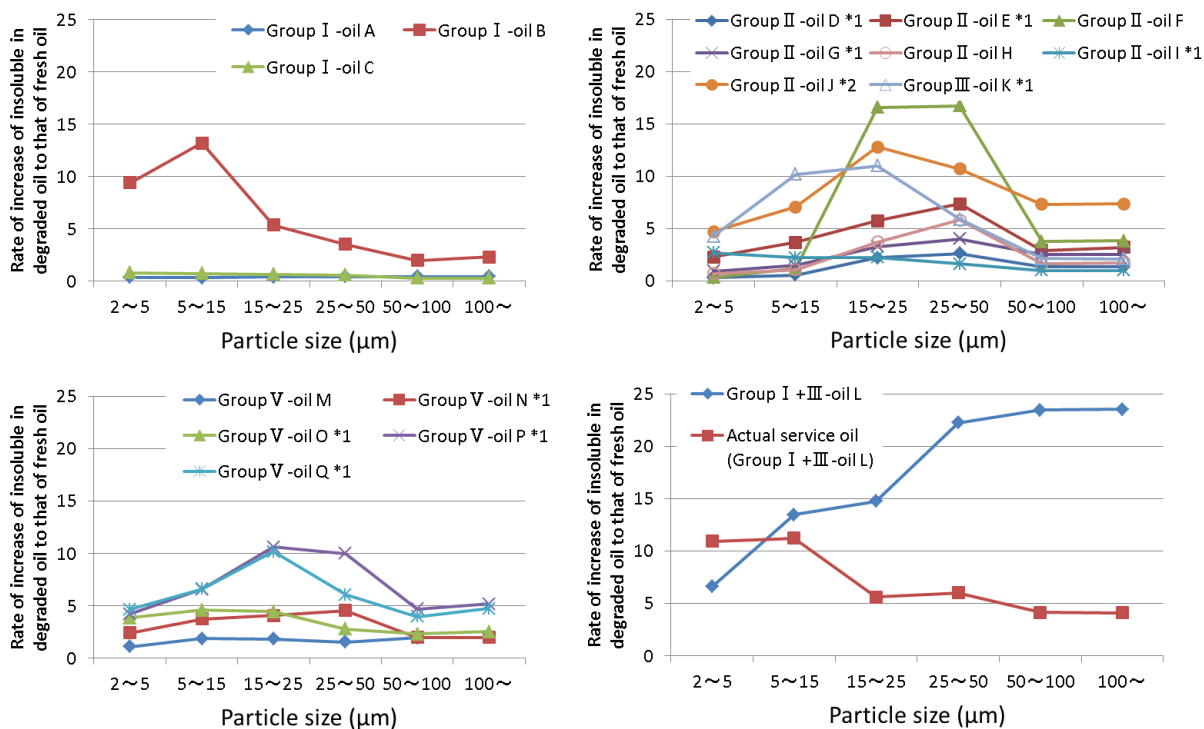


図 5\_40 実機使用油, 模擬劣化油の油中不溶解分の粒子径分布 (各粒子径毎の新油の場合に対する個数比)

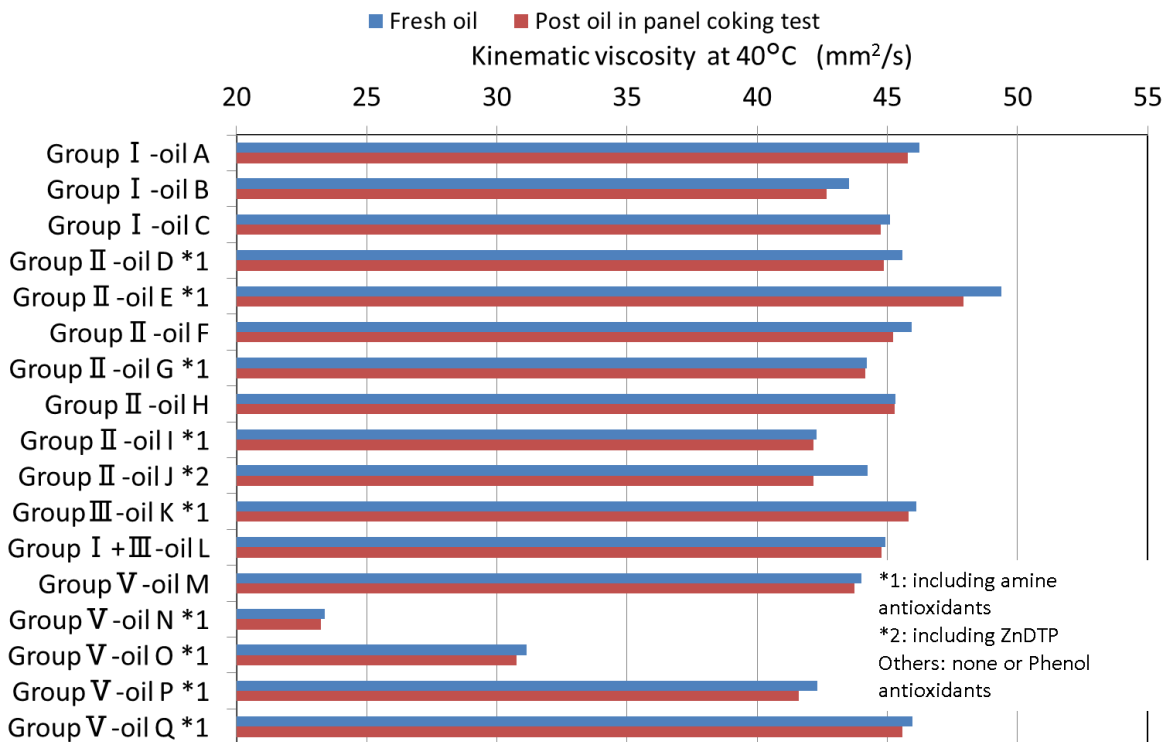


図 5\_41 模擬劣化油の試験前後の動粘度

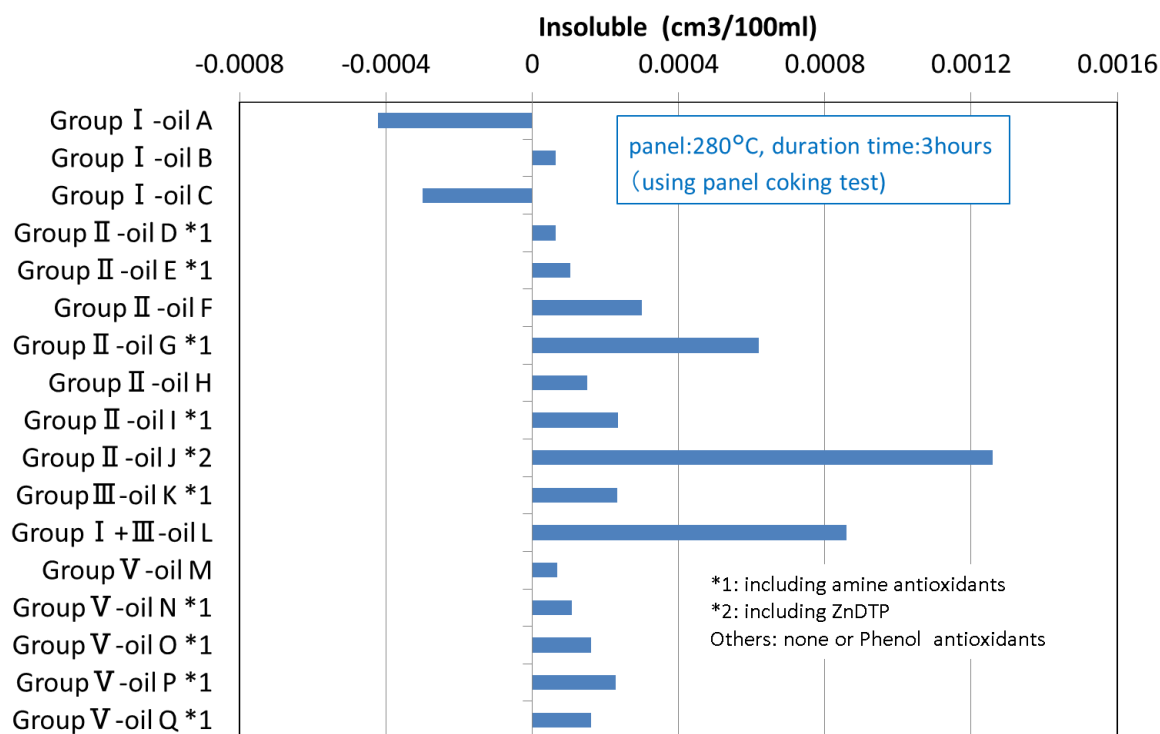


図 5\_42 実機使用油, 模擬劣化油の油中不溶解分の推定量

### 5.3.6.2 基油タイプによる油中酸化劣化物の生成傾向の違い

油循環式の局所酸化劣化試験の試験結果を図 5\_43 に示す。粒子平均径と個数に基づいた体積換算を行い、各試料油中の不溶解分量を比較したもので、新油中の不溶解分量を差し引いた値であり、局所酸化にて生成した劣化生成物の量を表記している。なお、本試験においても、試験後の油は動粘度、全酸価ともに新油とほぼ変わらないことは別途確認済みである。

全酸価、動粘度に変化のない劣化のレベルではあるが、Group I 系鉱油以外は、油中不溶解分が経時的に増加していくことが確認された。ただし、極性を持つ Group V の油種には、ほとんど油中不溶解分が増加しないものもあった。Group I 系鉱油の場合、初期段階では油中不溶解分が少なく、増加傾向にない(新油に対して)が、溶解量が飽和したためと考えられるが、ある時間経過すると不溶解分が増加することがわかった。

少なからず、デポジット形成には、使用する油種の極性が関与しており、デポジット形成を抑制するには、油種の極性に着目した検討が必要といえる。

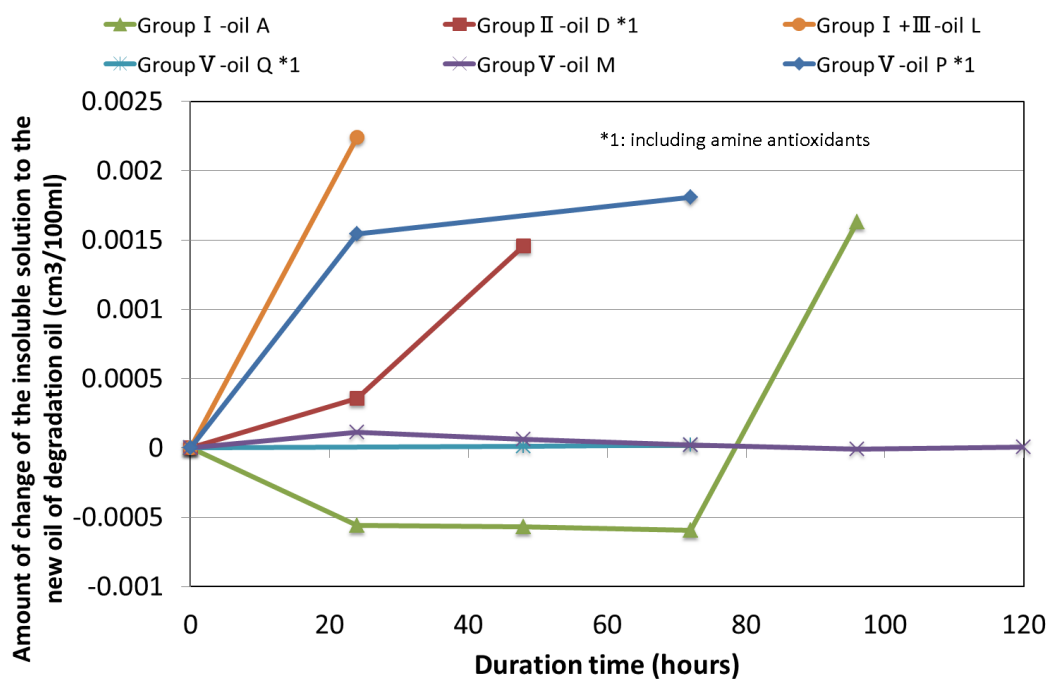


図 5\_43 油循環式の局所酸化劣化試験での油中不溶解分の形成傾向

### 5.3.6.3 油中不溶解分デポジットの形成再現

転がり四球試験にて、極僅かな劣化生成物を含む実機回収油を用いて、堆積事象の再現を実施した。その結果、図 5\_44 に示す様に、200 時間と比較的短時間で、レース面に、実機と同様なデポジットを形成することが確認できた。SEM-EDX にて唯一検出される炭素(=劣化生成物)の分布から堆積状況がわかるが、油膜がかなり薄い、本再現試験では、デポジットが押し潰されている状態ではあるが、実機と同様に斑であり、もともとは粒子の付着から始まった事象であることがうかがえる。なお、油の劣化生成物以外にも、油に難溶な煤を分散した油についても、同様な結果を得ており、油に不溶な成分であれば、同様な事象が起これと考えられる。実際、圧縮機においても、劣化生成物ではなく、金属系の酸化防止剤の分解物が軸受に堆積した事例もある。

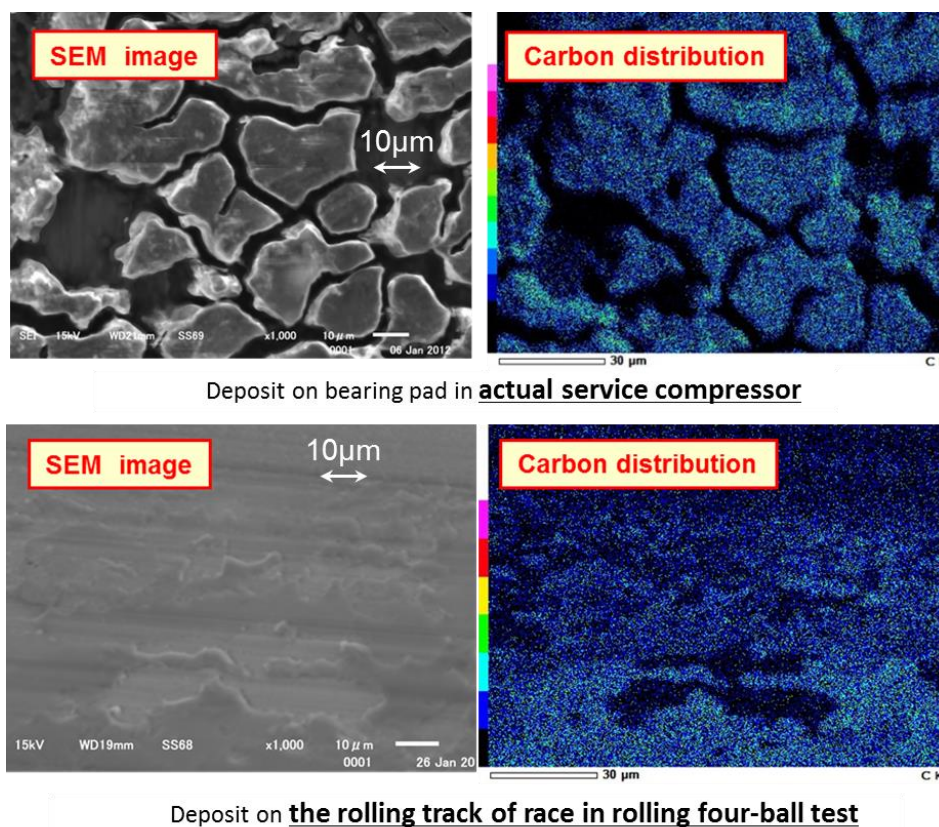


図 5\_44 再現デポジットおよび実機デポジットの SEM-EDX による観察結果

#### 5.3.6.4 油中不溶解分デポジットの形成への影響因子検討

油に不溶解の劣化生成物は、薄い油膜にて濃縮することで、同部位にデポジットを形成すると考えられ、前述の通り、転がり四球試験にて事象を再現することができた。ここで、油中の不溶解分である酸化劣化物の量の影響、速度や荷重、温度条件で決まる油膜厚さのデポジットの形成への影響について、同様に、転がり四球試験を用いて評価した。同評価では、定量的な比較を行うため、レース面にデポジットが形成し始める時間に着目することとした。しかし、転がり四球試験では、疲労剥離損傷に伴う異常振動を試験中に明確に検知できるものの、前述したデポジットの形成を再現した際には、振動変化が軽微であり、デポジットの形成を試験中に検知するのは困難である。そこで、ある程度の長時間の試験を実施し、試験後、その際の振動のデータを解析することで、軽微な振動変化が起こっている時間を確認することとした。一般的な異常振動は、

図 5\_45 に示す様に振動加速度の分散を二乗( $\sigma^2$ )にて評価するが、振動変化をより敏感に捕えられるように、6乗( $\sigma^6$ )にて評価することとした。計測例からも分かる通り、 $\sigma^6$ を使うと、デポジットの形成開始を捕えることができると考えられる。

圧縮機では、通常、振動計測を実施しており、その結果を図 5\_46 に示す。同図には、油中不溶解分の量の計測結果も付記した。運転開始から 150 時間程度から $\sigma^6$ が増加し、300 時間後には顕著な増加が確認されている。360 時間後に開放点検したところ、軸受には  $20\mu\text{m}$  程度のデポジット形成が確認された例である。 $\sigma^6$  と油中不溶解分量の増加傾向に整合性が認められ、デポジットの形成開始時間については、 $\sigma^6$  の出現時間として評価することとした。

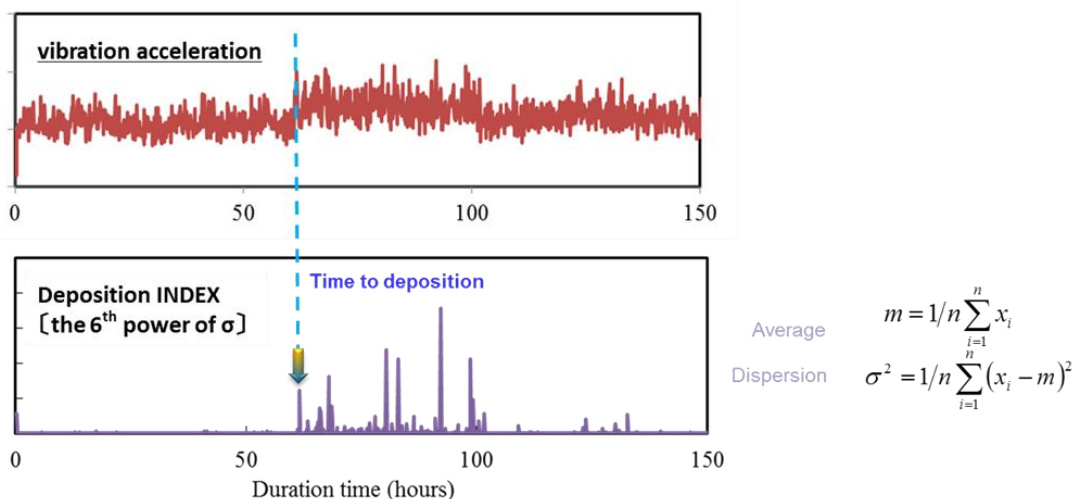


図 5\_45 振動加速度の分散の6乗( $\sigma^6$ )によるデポジットの形成開始の検知

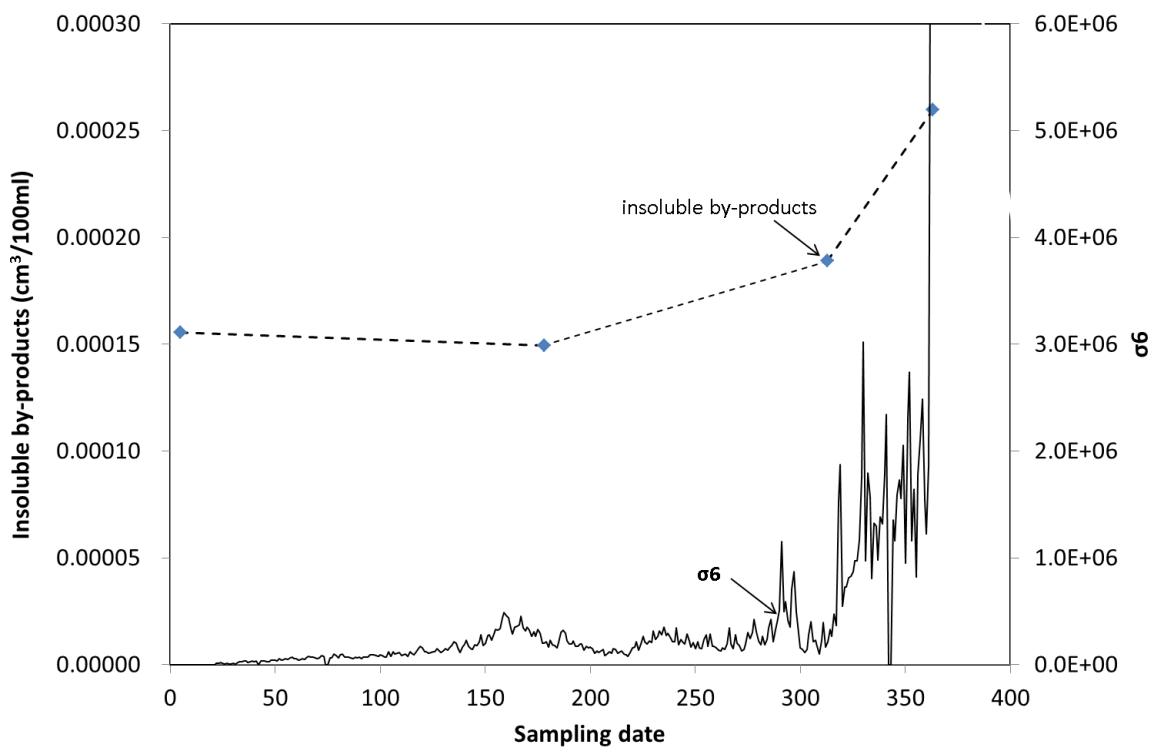


図 5\_46 実機圧縮機における $\sigma^6$ と油中不溶解分の関係

油中酸化劣化物の量の影響について、評価した結果を図 5\_47 に示す。温度、試験時間等の試験条件、油種を変更してパネルコーキング試験にて油中の不溶解分量の異なる模擬劣化油を用いて、評価した結果である。データ数は多くはないが、油中の不溶解分量が多いとデポジットが形成しやすいことがわかる。また、この傾向は基油のタイプによらないと考えられる。

速度や荷重、温度条件で決まる隙間・油膜厚さの影響について、実機回収油、模擬劣化油、油に不溶なカーボンブラック混合油の 3 種を用いて評価した結果を図 5\_48 に示す。異なる隙間・油膜厚さは、温度、荷重、速度を種々変更して調整した。本結果から、油膜厚さが小さい程、油中の不溶解分量が多い程、デポジットが形成しやすいことが分かり、想定していた機構を裏付ける結果となった。

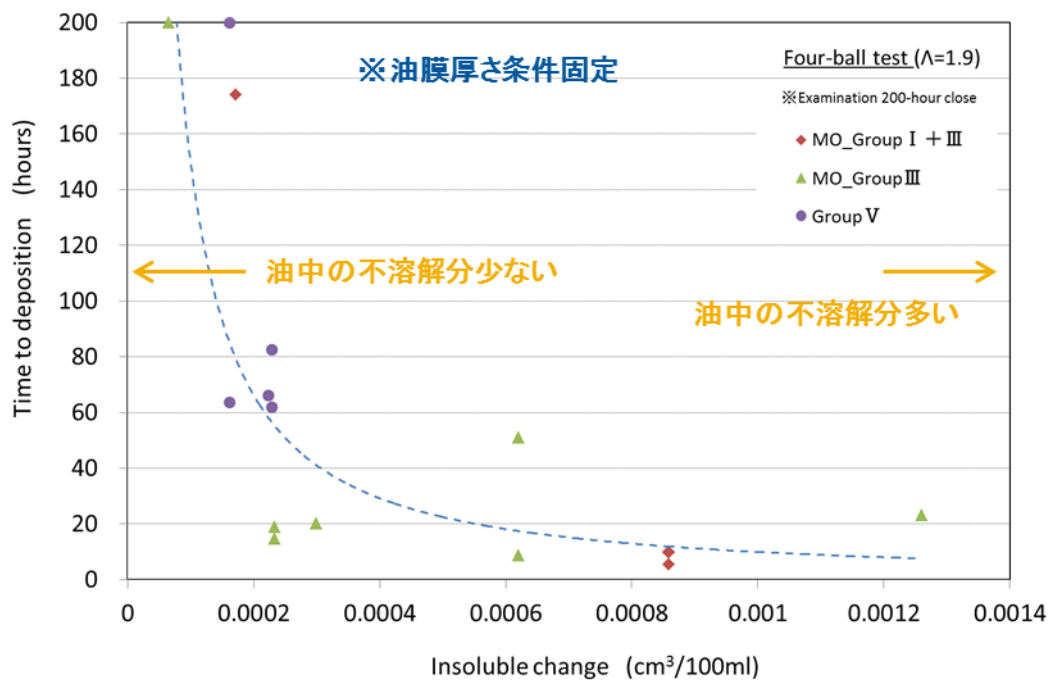


図 5\_47 油中酸化劣化物の量のデポジット形成への影響

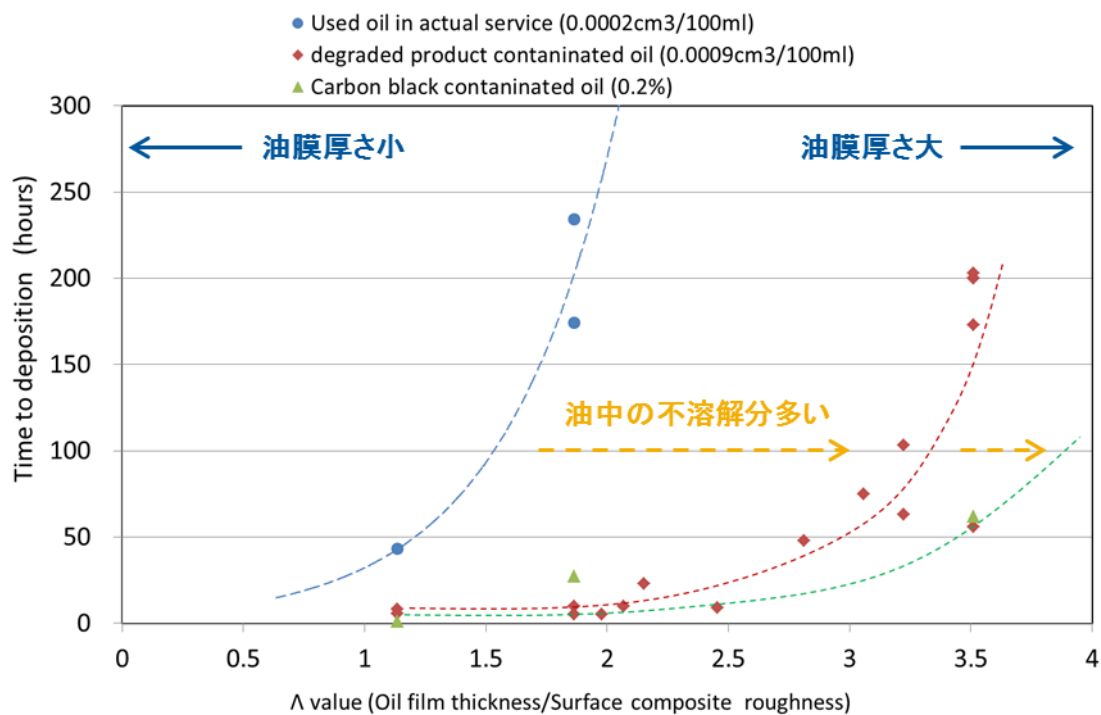


図 5\_48 潤滑状態(油膜厚さ)のデポジット形成への影響

## 5.4 考察

### 5.4.1 デポジットの発生条件

前述した通り、高温デポジットについては、酸素を含む雰囲気で行った熱分析の結果と整合性がある一方で、他のデポジットについては、形成温度域と各反応温度域の整合性が取れない。これらのデポジットの形成については、他の形成条件が影響していると考えられた。

本研究を通じて得られた発生条件をまとめたものが、図 5\_49 である。高温デポジットについては、温度条件だけでなく、潤滑油の極性、低温デポジットについては、温度だけでなく、酸素分圧、気化成分デポジットについては、雰囲気、油中不溶解分デポジットについては、潤滑油の極性と潤滑状態が影響すると考えられる。

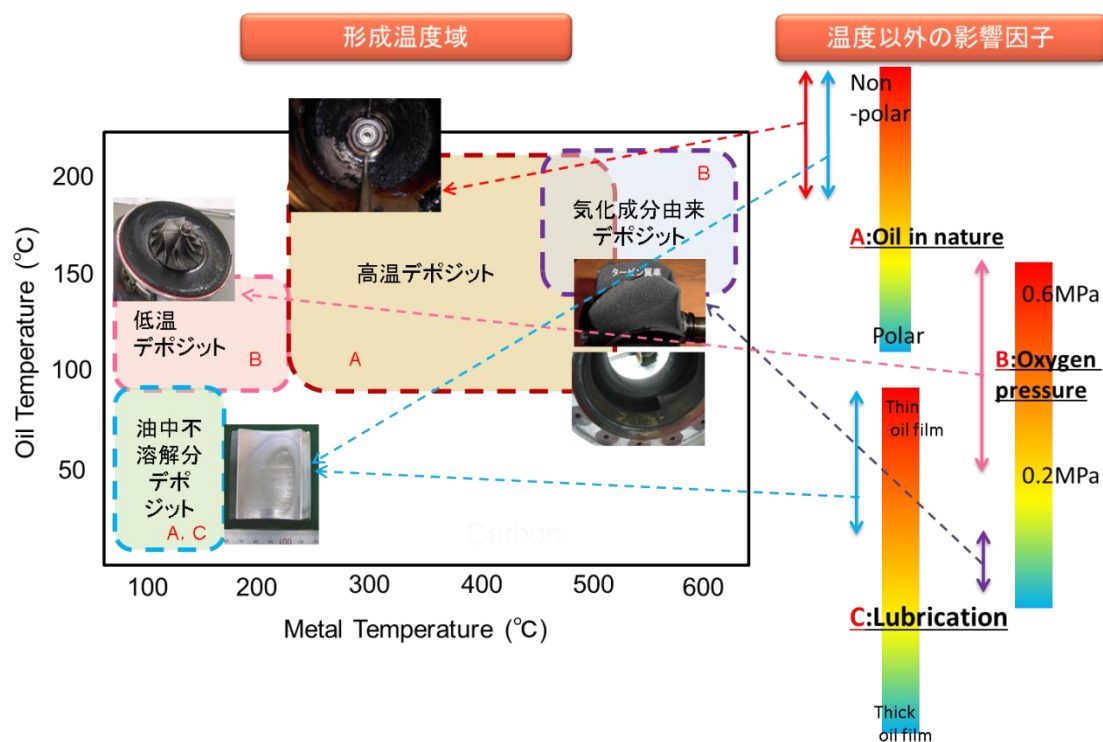


図 5\_49 デポジット組成への温度と他の影響因子

#### 5.4.2 デポジット形成の低減策

デポジット形成の低減策としては、設計的なアプローチ、潤滑油の最適化、デポジットが形成する金属表面への被膜処理が考えられる。本研究で取り上げた 4 種のデポジットについては、表 5\_10 に示す手段が考えられる。温度低減が有効であるが、もともと使用限界温度が要求事項であり、設計的には不可であり、現実的には潤滑油の最適化もしくは金属表面への被膜処理が有効である。ただし、潤滑油の指定ができる場合は少なく、実際には金属表面への被膜処理が最有力として考える必要がある。

表 5\_10 デポジット形成の低減策

	高温デポジット	低温デポジット	気化成分由来デポジット	油中不溶解分デポジット
設計的なアプローチ	温度低減	温度低減	温度低減	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ 温度低減</li> <li>➤ 潤滑状態改善</li> </ul>
潤滑油の最適化	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ 極性基油の適用</li> <li>➤ 最適添加剤処方</li> </ul>	最適添加剤処方	—	極性基油の適用
金属表面への被膜処理	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ 反応抑制</li> <li>➤ 撥油</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ 反応抑制</li> <li>➤ 撥油</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ 反応抑制</li> </ul>	—

##### 5.4.2.1 高温デポジットの形成機構とその低減策

高温デポジットは、高温の金属表面に潤滑油が油滴状あるいは薄膜状で接触し、局所的な酸化・炭化反応が急激に起こり形成されるものであり、高分子の酸化劣化生成物、カーボンの固形分等から構成される。つまり、同事象は、油の酸化および炭化反応の進行で生成されるものである。また、油種によっては、それらの反応の進行度合いは異なり、反応生成物量に相当するデポジット量は異なってくると考えられる。さらには、油種によって、デポジットを構成する成分比率、特に炭素分に対する高分子成分の含有比率が変わり、潤滑油によるデポジットの溶解作用も異なってくる。また、油種の極性の差異も同溶解作用に影響する。高温デポジットの生成は、種々の因子が複雑に影響しあう機構ではあるが、生成するデポジット量は、酸化および炭化反応による反応生成物量と油との接触による溶解作用による減量の総計であると考え

られる。

一方、潤滑油は、使用時間とともに、酸化による劣化が進行し、極性を持つ含酸素化合物を生成する。したがって、酸化劣化進行に伴い油の組成が変化し、生成するデポジットの構成成分比率が変わるだけでなく、極性も増加する。上述した知見から類推すると、高温デポジットの生成へ油の酸化劣化の影響は少なからずあるはずである。そこで、種々の潤滑油について、酸化劣化段階の異なる試料油を用いたパネルコーキング試験を実施し、油の酸化劣化による高温デポジットの生成への影響を評価した。

評価に使用した油は、MIL-PRF-23699 適合のジェットエンジン油 Ester Oil-A, Ester Oil-B, Ester Oil-C, Ester Oil-D の 4 種 (VG22 相当), 圧縮機用のエステル系潤滑油 Ester Oil-E (VG100), 水素化精製された高品質の鉱油系タービン油 Mineral Oil-B (VG32) である。Mineral Oil-B のみが非極性の油である。なお、それぞれ、別途、Federal-STD-791 に準じた酸化安定度試験にて、試験時間、温度を振り、酸化劣化段階の異なる試料油を作成し、評価に供した。

新油での試験結果を図 5\_50 に、劣化に伴うデポジット量の変化を図 5\_51-52 に示す。なお、同図では、一般的に油の劣化段階の指標 [174] に用いる動粘度変化率および全酸価変化量を関数に、デポジット量を表記した。また、新油を用いた試験にて生成した高温デポジットの構成比分析の結果を図 5\_53 に示す。

一般的な許容限界は、動粘度の変化率 25%、全酸価の増加量 2mgKOH/g が目安になっている。この許容限界を超え、極度に劣化進行が進んだ場合、デポジット量は過大になる傾向にある。ただし、炭素分に対する高分子成分の含有比率の低い Ester Oil-C, Ester Oil-E, Mineral Oil-B については、例外的に全酸価 3 mgKOH/g 以上にもかかわらず、デポジット量は少ないケースが観察された。潤滑油によるデポジットの溶解・剥離が起こりやすいデポジットの構成が起因しているためと考えられる。また、非極性油の Mineral Oil-B については、劣化進行により極性を持つようになったことで、極性油の場合と同様、潤滑油によるデポジットの溶解・剥離が発現す

る。

潤滑油によるデポジットの溶解・剥離は、潤滑油の許容限界範囲内でも発生していると考えられ、デポジット量のバラツキを引き起こしている。特に Ester Oil-C については、そのバラツキ度合いが顕著である。新油を用いてデポジットの進展を評価した結果を図 5\_54 に示すが、Ester Oil-C については、デポジットの成長速度が速い特徴がある。過度なデポジット生成と油による溶解・剥離が顕著に進行した結果が、顕著なバラツキの原因と考えられる。

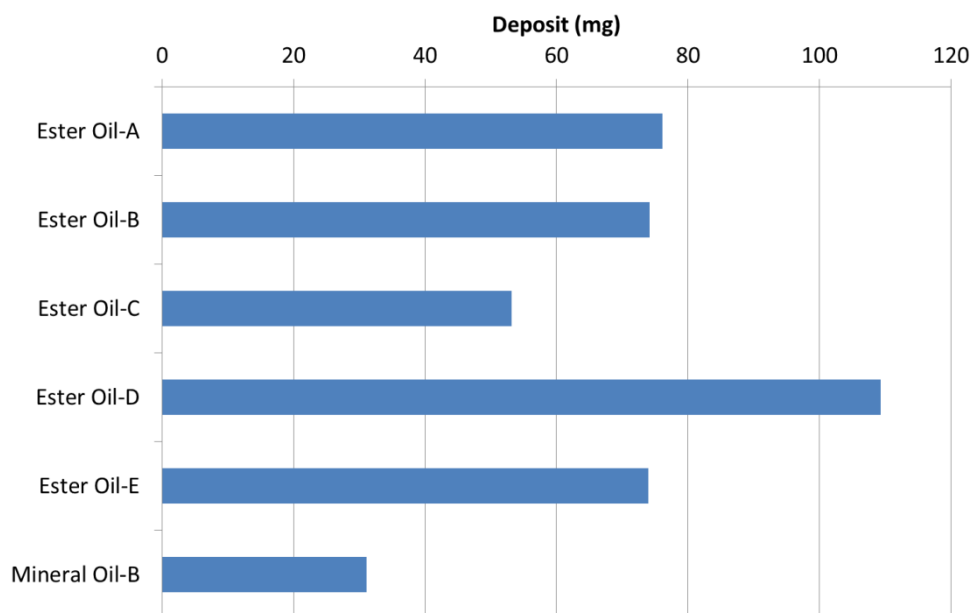


図 5\_50 パネルコーキング試験でのデポジット形成量(各種合成潤滑油\_新油)

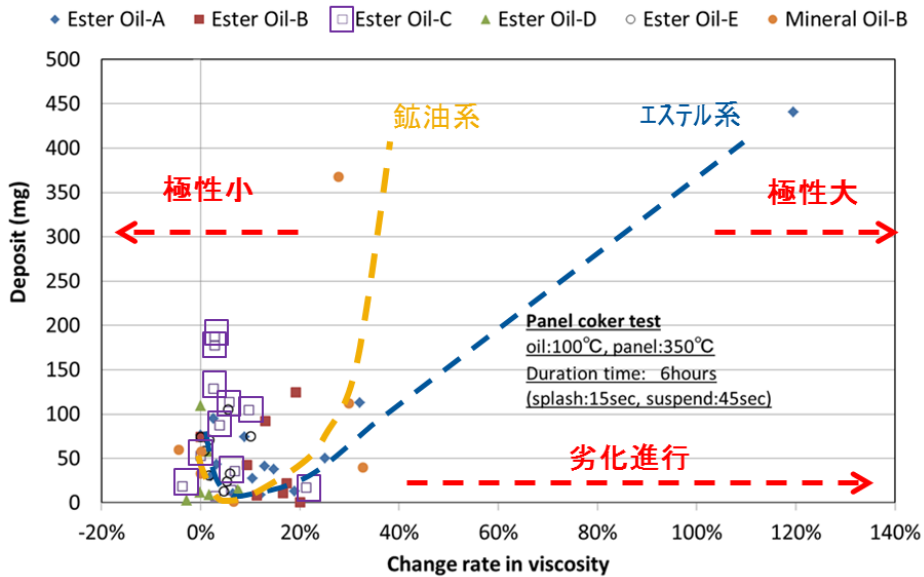


図 5\_51 デポジット形成量への油劣化の影響(劣化指標:動粘度変化率)

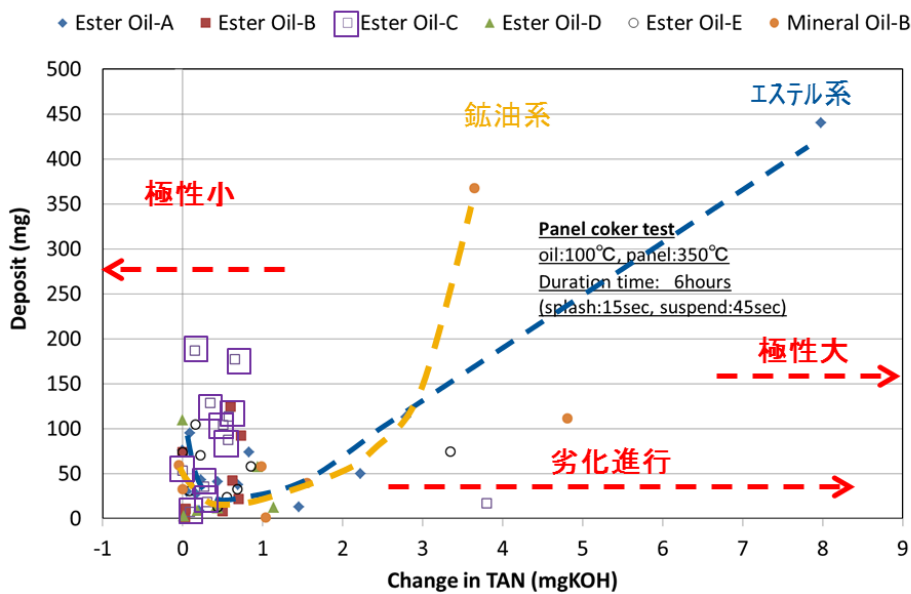


図 5\_52 デポジット形成量への油劣化の影響(劣化指標:全酸価変化量)

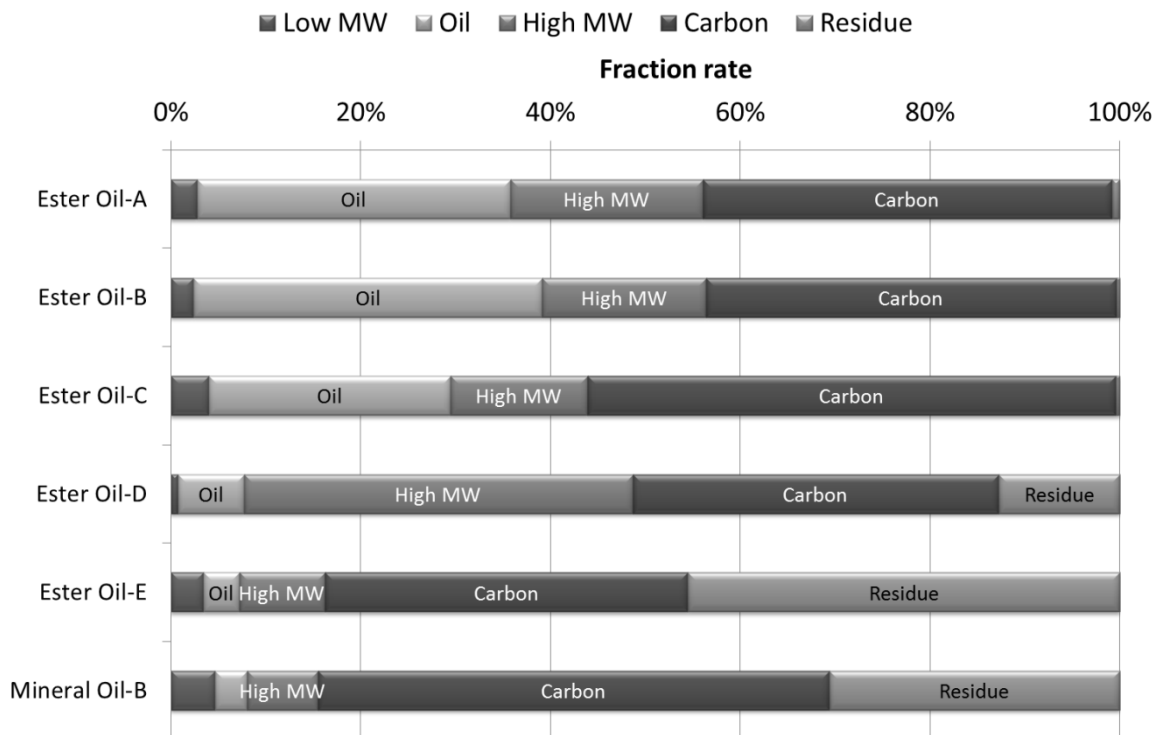


図 5\_53 パネルコーキング試験にて形成するデポジットの組成

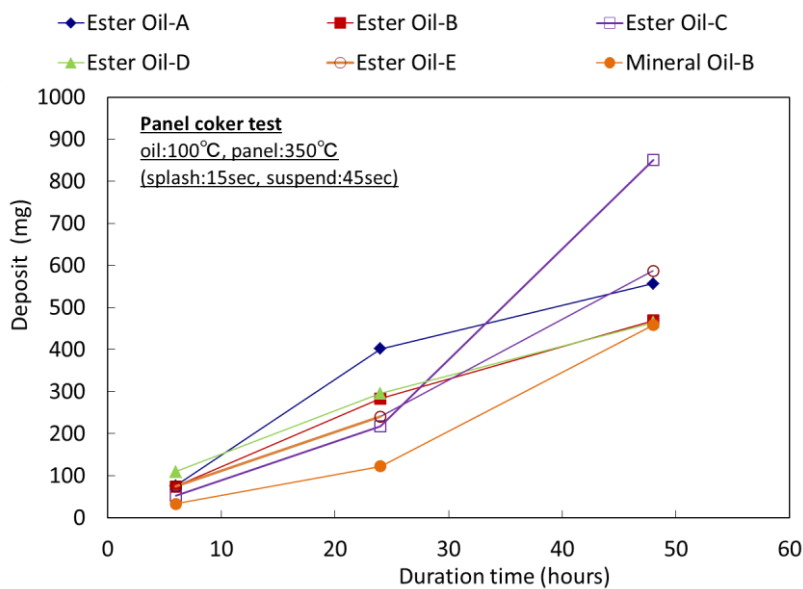


図 5\_54 デポジット形成量と試験時間の関係

前述の通り、高温デポジットの過度な生成により、油路の閉塞等による潤滑不良を引き起こすこともあり、できる限り最小化する試みが必要である。低減策については、添加剤処方最適化

や温度低減が有効であるが、金属表面に被膜を施工する手段も考えられる。酸化および炭化反応の進行を抑制し得る被膜、あるいは撥油性のある被膜が低減策の候補になり得る。そこで、シリコン系塗料(顔料を Al,Ni,Co 粉末, Al 粉末とする 2 系統)の保護膜形成による反応抑制を狙った被膜および反応抑制効果が期待できる Ni[175-178]と撥油効果が期待できる PTFE から構成される Ni-P/PTFE 系被膜(PTFE 含有量が異なる 3 種)に着目した。撥油性のある PTFE の単一系も候補に考えられるが、デポジット生成への抑制効果が少ないこと、固着したデポジットを乾燥すると剥離しやすい特徴があることは別途、確認できているが、デポジットが形成する 300℃以上での耐熱性に難があり、候補にはならない。なお、Ni-P/PTFE 系被膜は、PTFE を含有するが、成形金型等にて 400℃以上での適用実績もあり、耐熱性に優れる。

パネルコーキング試験にて、候補被膜の高温デポジットへの抑制効果を確認した結果を図 5\_55 に示す。本結果から、シリコン系塗料にも、ある程度の抑制効果があるが、Ni-P/PTFE 被膜の抑制効果がより大きいことがわかる

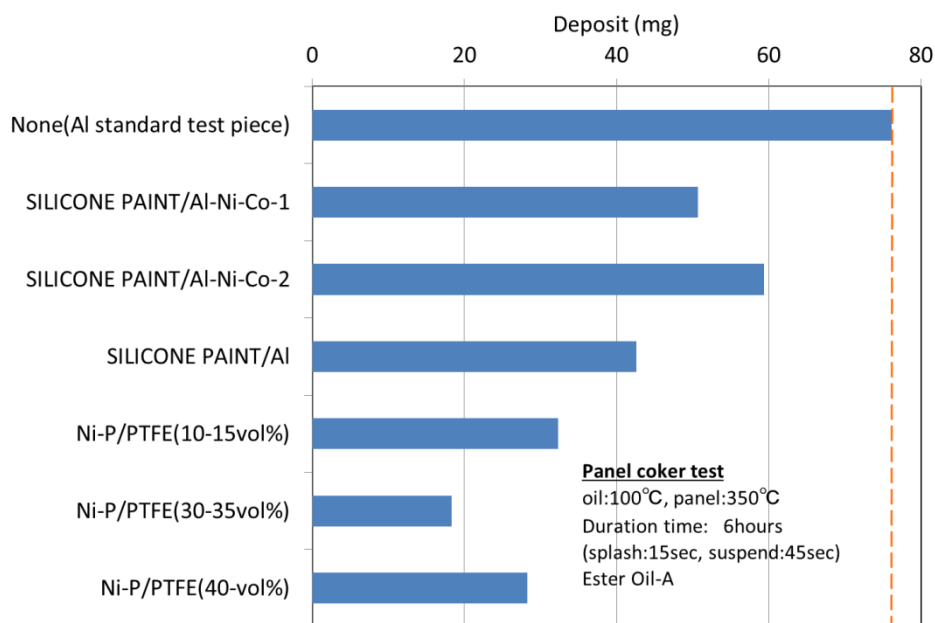


図 5\_55 候補被膜のデポジット抑制効果評価結果

#### 5.4.2.2 気化成分由来デポジット形成機構とその低減策

長年、製造元、ユーザ共に模索しているデポジット低減の解決策としては、潤滑油(LO: Lubricating Oil)および燃料(FO:Fuel Oil)の最適化があるが、油種指定が困難であり、排ガス流路内を被膜処理する手段が現実的である。本デポジットは、500℃以上の高温で形成すること、炭化反応を抑制する効果が期待できるのはNiであることから、被膜処理候補にはNiを主体に選定した。

抑制効果を確認する際に、定量的な評価方法の課題がある。炭素が主体の黒色系デポジットの形成を再現する試験法では、試料に使うFOの品質が安定しない問題がある。FOは産地、製造時期等々で品質(アスファルテン、バナジウム・ナトリウム・硫黄等の無機成分の含有量、炭素残渣分等)が安定しておらず、常に同一のFOを試験に供することができない。そこで、再現試験を実施する際、評価する表面被膜処理の試験片だけでなく、デポジット評価部に必ずリファレンス試験片(過給機ハウジング材の鋳鉄)もセットし、試験前後の重量比から求めるデポジットの形成量を式(1)に示す様に相対比較することとした。

$$[\text{Carbon deposit Index}] = \frac{[\text{Weight change for evaluation subject}]}{[\text{Weight change for reference piece}]} \quad \dots (1)$$

上記評価法にて、試験を実施した結果を図 5\_56 に示す。リファレンス材である鋳鉄と比し、Niを含有するステンレス、Ni-Cr合金および被膜、Ni被膜(めっき)、さらにはNiを含有しないCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のいずれもデポジットの低減効果があることが確認できた。特に、Ni被膜(めっき)の低減効果は顕著であった。

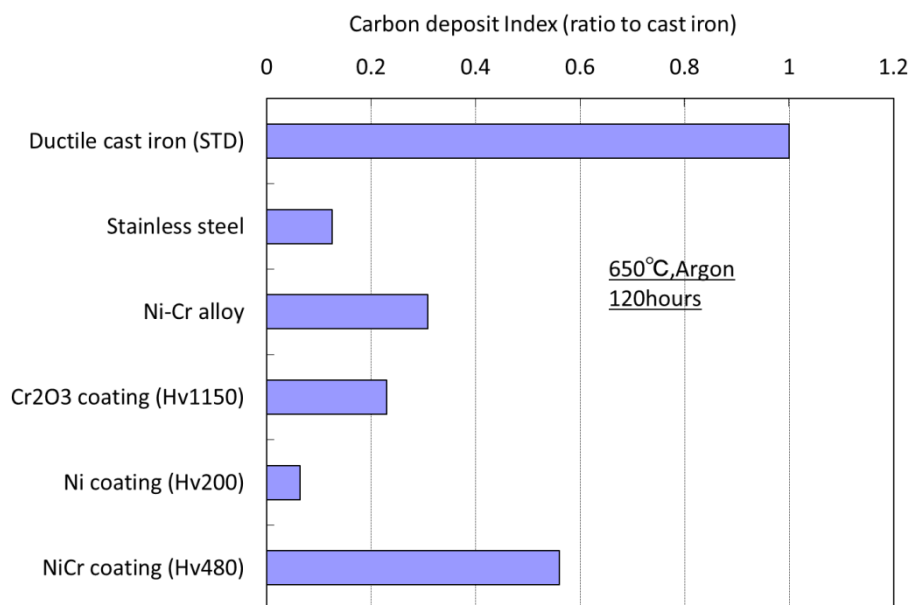


図 5\_56 候補被膜のデポジット抑制効果評価結果

#### 5.4.2.3 低温デポジットの形成機構の解明とその低減策

TG-DTA によるデポジットの組成分析の結果から、半固体状の低温デポジットは、無機残渣をほとんど含まず、大半を有機分で構成し、高分子の有機分および炭素を比較的多く含む特有の組成を持つことがわかった。また、半固体化せず液状を保っている場合でも、低温デポジット特有の高分子の有機分および炭素が増加している。半固体化に寄与すると考えられる高分子の有機分および炭素に着目すれば、低温デポジットの形成を定量的に評価できると考えられ、式(2)に示す固形化度合(デポジット指標)を定義した。ここでは、極僅かしか含まれないが、無機残渣も半固体化に寄与するとして同式に含めた。ただし、実際には、本試験が密閉系での評価故に低分子有機分も含まれるものの、実機では容易に揮発すると考えられ、同式には含めないこととした。

$$\text{Solidification index (Deposit index)} = \frac{\text{High MW+Carbon+Residue}}{\text{Oil+High MW+Carbon+Residue}} \dots (2)$$

この定量的評価を実施した結果を図 5\_57-58 に示す。同図には試験前の油の組成から算

出した指標値も表記した(横線)。劣化使用油の場合、高分子の有機分および炭素を多く含むため、新油よりも指標値が大きいことがわかる。指標値は、温度あるいは酸素分圧の増加に伴い増加しており、半固体化した試料油については高い指標値を示している。反応速度を考えた場合、温度は反応速度定数の乗数であり、反応物濃度(酸素濃度)に相当する酸素分圧は定数である。そのため、低温デポジット形成への影響は、温度増加は急激な変化をもたらし、酸素分圧の増加は正比例的な変化をもたらすと考えられる。

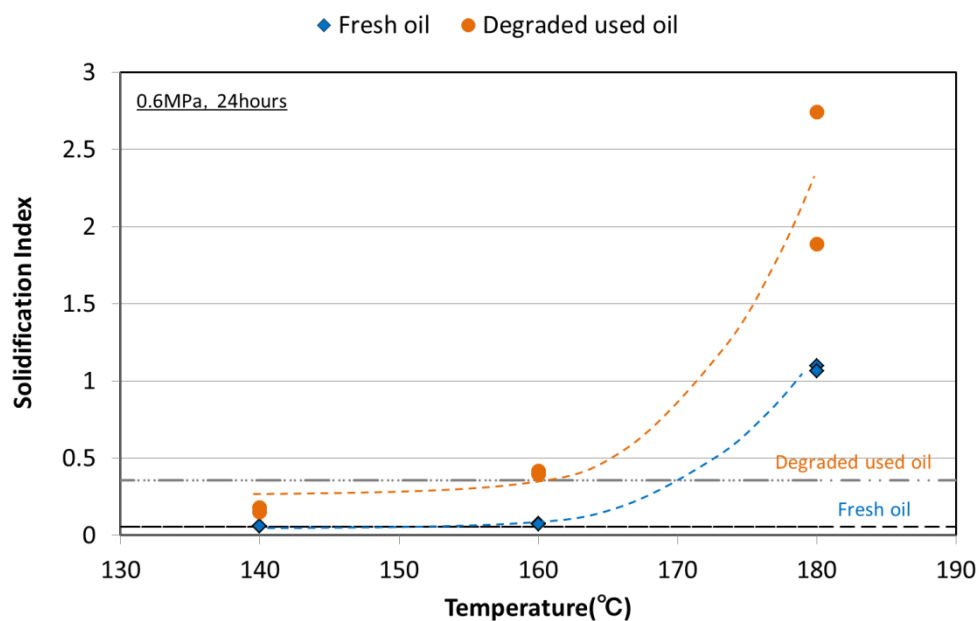


図 5\_57 デポジット形成への温度の影響(固形化度合, 0W-20)

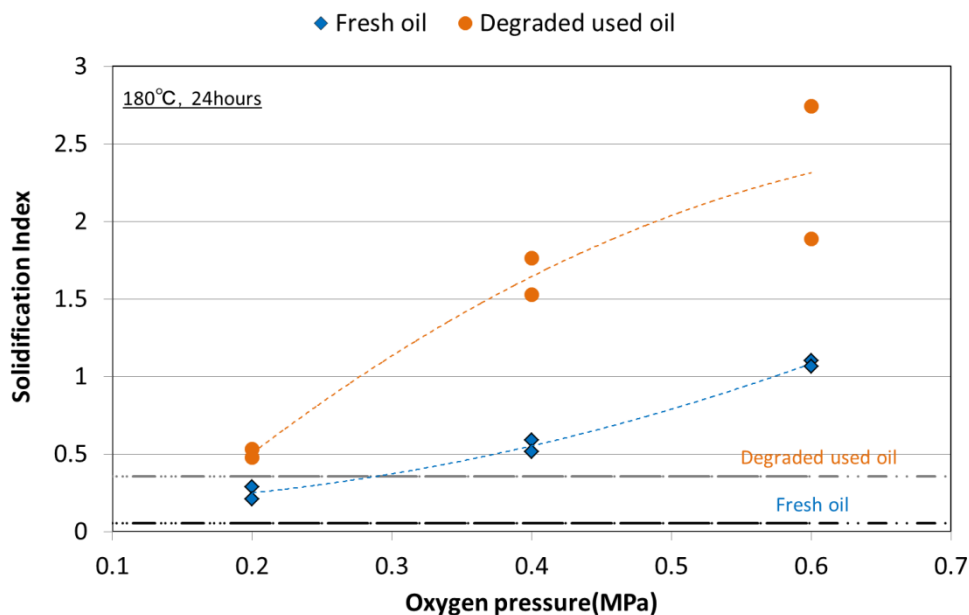


図 5\_58 デポジット形成への酸素圧力の影響(固形化度合, 0W-20)

過給機の圧縮機系内に油ミストが混入し、壁面に薄膜状の油分が付着し、高い酸素分圧故に、比較的低温でも低温デポジットの形成が始まると考えられる。低温デポジットの抑制を図るには、系内壁面への油付着を防止する被膜処理や酸化安定性により優れたエンジン油の配合最適化が有効と考えられる。被膜処理については、油付着防止だけでなく、酸化反応や炭化反応を抑制することもできれば、なお良い。

まず、被膜処理によるデポジットの抑制効果を評価した。撥油性を持つ PTFE および炭化反応を抑制する効果が期待できる Ni の両者を含む Ni-P PTFE タイプを被膜に選定し、異なる PTFE 濃度を持つ 3 種の被膜を施工した金属試験円板 (SUS304) を試験に供した。試験の際、同円板はデポジットの再現試験装置の円柱型の試験容器底部に設置した。なお、同円板を固定する都合上、ガラス製試験容器ではなく、試験円板と同径の金属製 (SUS304) の容器に変更して、試験を実施した。デポジットの形成状態の観察、TG-DTA による組成分析を実施するとともに、反応の進行度合いを把握するためにデポジットの指標値についても評価した。

酸素分圧 0.6MPa , 180°Cの温度条件にて、10W-30 の市販エンジン油および 0W-20

の使用油を用いて評価した結果を図 5\_59-61 に例示する。Ni-P PTFE 被膜は概してデポジット形成を抑制し得ることが確認できた。しかし、PTFE の量が多すぎると、表面の Ni の濃度が相対的に少なくなるためと考えられるが、抑制効果が小さくなり、適正な配合が必要であることもわかった。

Coating	10W-30 (fresh oil)	0W-20 (used oil)
None (SUS304)		
Ni-P/PTFE (10-15%)		
Ni-P/PTFE (30-35%)		
Ni-P/PTFE (40%)		

図 5\_59 候補被膜のデポジット抑制効果評価結果(試験後の油付着状態)

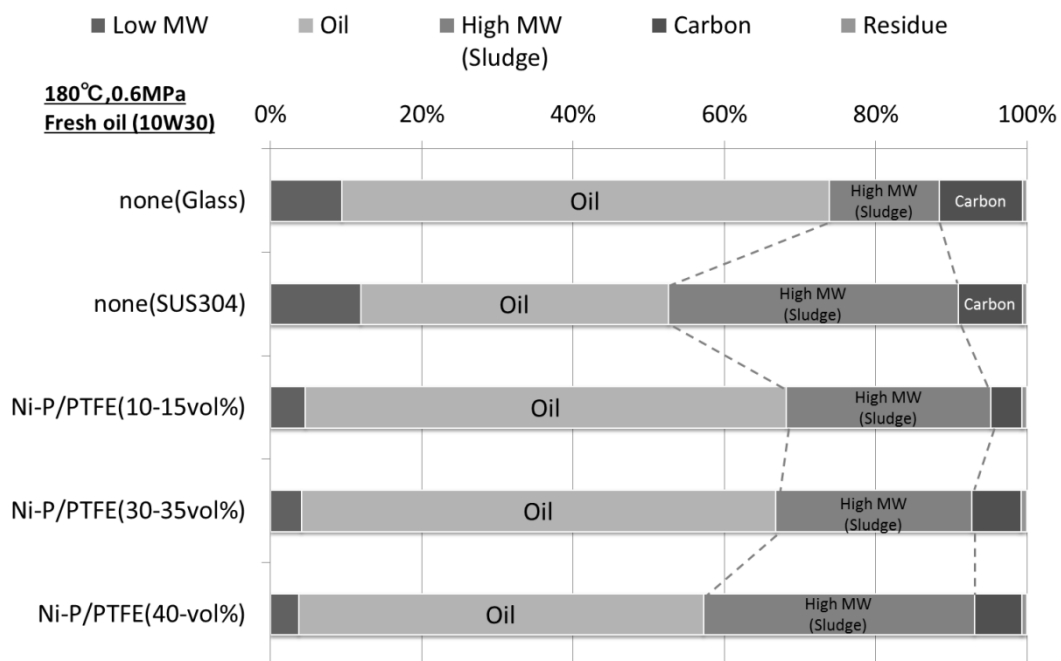


図 5\_60 試験後試料の組成への候補被膜の影響(10W - 30)

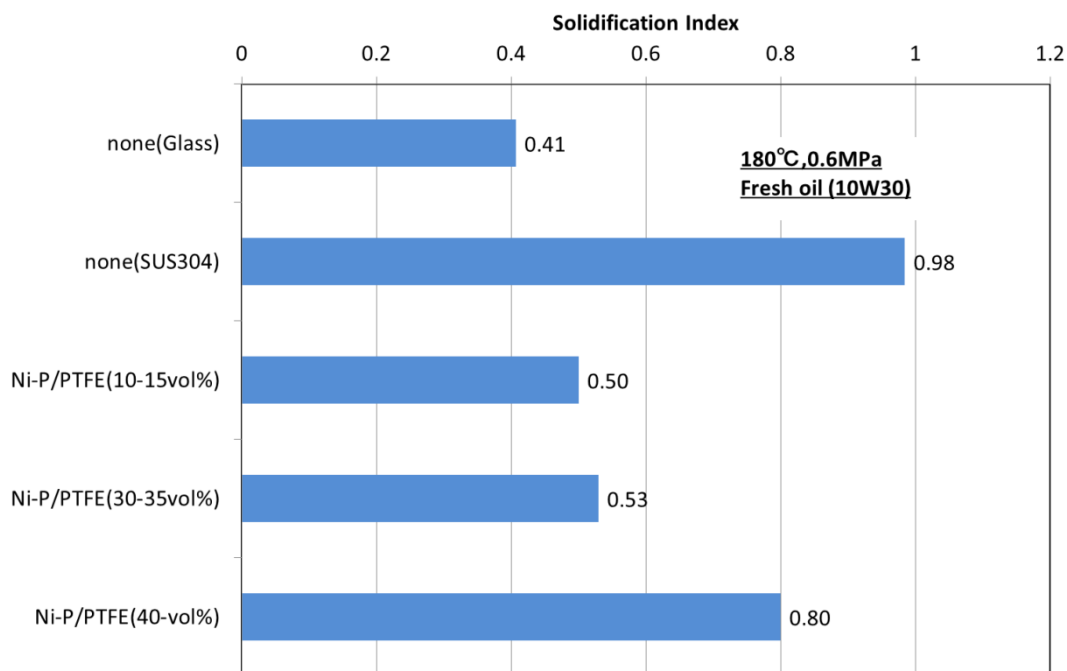


図 5\_61 候補被膜のデポジット抑制効果評価結果(反応性比較, 10W - 30)

次に、欧州の過給機搭載車で広く使用される低粘度仕様の 5W-30 のエンジン油を用いて、配合によるデポジット形成への影響を評価した。Oil-A は粘度グレード 5W-30 の sec-ZnDTP と混合清浄分散剤を配合した標準的なエンジン油である。同油をベースに、Oil-B は酸化防止剤を prim-ZnDTP に変更した油であり、Oil-C は酸化防止剤を 2 倍量の sec-ZnDTP に変更した油である。Oil-D は粘度指数向上剤(VII)を抜いた油、Oil-E は揮発性の高い基油に変更した油、Oil-F は揮発性の低い基油に変更した油、Oils-G, H, I は異なる清浄分散剤を配合した油である。

酸素分圧 0.6MPa , 180°Cの温度条件にて、評価した結果を図 5\_62-63 に示す。揮発性の低い基油に変更した場合、清浄分散剤にサリシレート系とした場合にデポジット形成を抑制する効果があることがわかった。VII の影響はほとんどなかった。

最適な被膜処理あるいはエンジン油の配合によって、低温デポジット形成を抑制することが可能であることがわかった。ただし、エンジン油の配合については、低温デポジット形成に抑制効果

があっても、高温デポジット形成には逆効果になる場合もあり、他の特性等も評価結果をもって判断する必要がある。

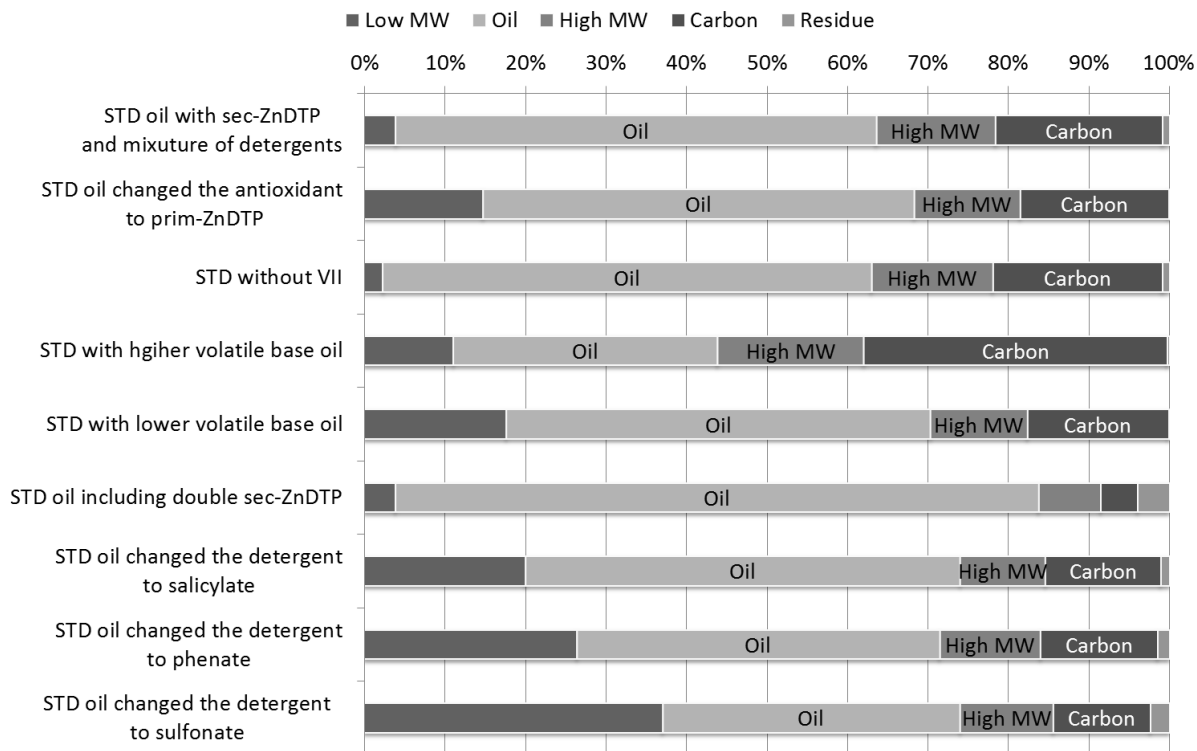


図 5\_62 試験後試料の組成への添加剤配合の影響(5W-30)

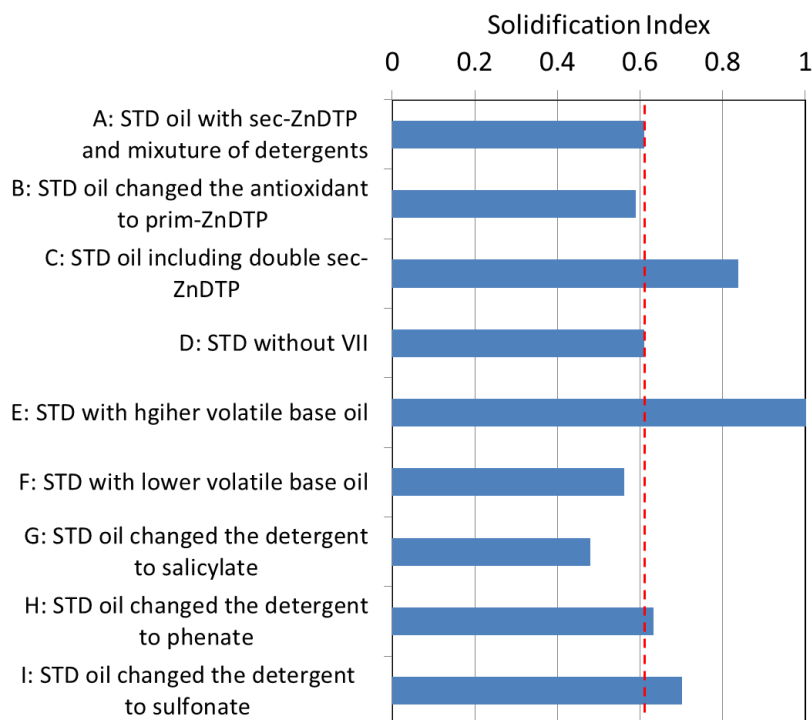


図 5\_63 添加剤配合によるデポジット抑制効果評価結果(反応性比較, 5W-30)

## 5.5 結言

四種のデポジットについて、熱分析等による組成分析や考案した再現試験を通じて、発生条件や形成機構を明らかにすることができた。

- 1) ガスタービン、車両用過給機で多くみられる粘着性のあるデポジットの場合、高温金属表面(250-500°C)に油が液体状で断続的に接触して形成する。また、極性を持つ油種に接触することで溶解・剥離する特徴があり、デポジット量に影響する。
- 2) 船用過給機のタービン側でみられる硬質なデポジットの場合、油の気化成分が高温金属表面(500°C以上)上で酸化・炭化反応が進行し形成する。形成機構は上記高温デポジットとほぼ同様であるが、雰囲気の影響がある。
- 3) 車両用過給機の圧縮機内で発生する軟質なデポジットの場合、炭化反応が進行し難い200°C以下の比較的低温度域であるが、酸素分圧が0.4-0.6 MPaと比較的高く、雰囲気中に含まれる微量なミスト状の油が金属表面で薄膜となることなどから、低温度域

(160~180℃)でも急速な酸化・炭化反応が進行して形成する。

- 4) 圧縮機の油潤滑を行うすべり軸受表面で見られるデポジットの場合、酸化反応が進行し難い 100℃程度の比較的低温域であるが、油中に極僅かに含まれる、油に不溶な劣化生成物が、油膜厚さの薄くなる部位で濃縮されて形成する。また、デポジット形成には潤滑油の極性、潤滑状態が大きく影響する。

また、これら各デポジットの低減方法を検討した結果を表 5\_11 にまとめた。固体表面では、酸化・炭化反応進行への抑制効果を持ち、撥油性のある Ni-P/PTFE 系被膜等の適正な被膜処理を行うこと、潤滑油側では極性の制御あるいは最適な添加剤を配合するなど、油の配合が有効であることも明らかにした。

表 5\_11 各デポジットの低減方法の検討結果概要

低減方法		高温 デポジット	低温 デポジット	気化成分由 来デポジット	油中不溶解 分デポジット
	発生温度域	250~500℃	180℃~	~650℃	~120℃
	雰囲気	油ミスト, 油はねかけ	油ミスト	気化油分	油潤滑下
設計条件	金属表面温度 の低減	(○)	(○)	(○)	(○) ※油膜厚さを大きく する運転条件選定
潤滑油	基油(極性)の選定	◎	○	×	◎
	添加剤の選定	○	○	×	○
金属表面 (被膜施工)  ※ 反応抑制・ 撥油効果	シリコン系 耐熱塗料	○		○	
	Niめっき		○	◎	
	Ni-PTFE(10-15%)	○	◎		
	Ni-PTFE(30-35%)	◎	◎		
	Ni-PTFE(40%)	○	○		

## 第6章 総括

各種回転機械は、より高温域の厳しい条件で使用される傾向にあり、同劣化起因事象はより顕在化していくと考えられる。既存の市販潤滑油あるいはグリースでは、満足のいく潤滑性能を発揮できない場面も増える。したがって、潤滑油およびグリースが持つ本来の役割を発揮できる適用温度限界を明確にするとともに、回転機械の使用温度限界を向上させるために、潤滑油およびグリースについての劣化起因事象の解明が不可欠である。

そこで、本研究では、潤滑油およびグリースについて、劣化起因事象の解明に取り組み、回転機械の使用温度限界向上のために必要な基礎的知見を得ることを目的とし、潤滑油およびグリースについて、高温域での劣化形態の把握、化学的安定性と潤滑特性の評価を通じ、適用温度限界の把握、潤滑油およびグリースの開発指針の取得、ならびに潤滑機能あるいは回転機械の機能に多大な影響を及ぼす油の酸化劣化由来の多種多様なデポジットの発生条件および形成機構の解明に取り組んだ。得られた研究成果及び今後の展望を以下にまとめる。

**第一章「序論」**では、回転機械における開発動向に合わせた潤滑油およびグリースの技術課題について述べ、本研究と目的と本論文の構成を示した。

**第二章「示差熱天秤を用いた潤滑油の化学安定性評価手法の確立」**では、潤滑油およびグリースの化学安定性の評価および劣化起因事象を考察するための手段として、示差熱天秤(TG-DTA)に着目し、その活用方法について検討した。その結果、DTA 曲線から、蒸発・酸化・炭化・灰化・分解の各進行温度領域が特定でき、そのときのTG 曲線の変化等に注目することで油剤の化学安定性の評価およびデポジットの組成分析に活用し得ることを示した。そして、TG-DTA の結果および同結果に基づく反応速度解析によって、パーフルオロポリアルキルエーテル(PFPE)系およびポリフェニルエーテル(PPE)系合成油の中には、エステル系ガスタービン

油よりも長寿命を期待できる有望な高温用潤滑油があることを示した。

**第三章「高温用潤滑油の適用温度限界の解明」**では、エステル系ガスタービン油について、高温度域での化学安定性の評価に加え、境界潤滑領域および流体潤滑領域での潤滑特性の評価を実施し、使用温度限界について検討した。潤滑油の酸化寿命、蒸発性、境界潤滑領域での潤滑特性の観点では、使用温度限界は 200℃程度であるが、同温度での油の粘度が低いため、流体潤滑領域での潤滑特性の改善が必要であることを示した。また、同潤滑特性の改善には、粘度圧力係数が高いことを特長とし、高温用潤滑油として有望な PPE 系合成油をエステル系ガスタービン油に適度に混合することが有効であることも示した。

**第四章「高温用グリースの寿命に及ぼすグリース諸特性の影響の明確化と長寿命化」**では、劣化起因により潤滑状態が喪失されるまでの時間を意味するグリース寿命へのグリース特性の影響を明らかにするために、多変量解析に基づく考察を試みた。その結果、増ちょう剤を伝って毛管現象で転動面に潤滑油が染み出る機構が、グリース寿命を大きく支配することがわかった。回転機械の使用温度限界向上を図るためには、グリースの長寿命化が必要であり、同機構の改善が有効であることも示した。

**第五章「油の劣化を起因とするデポジットの発生条件および形成機構の解明」**では、さまざまな機種 of 金属表面で確認されるデポジットについて、熱分析等による組成分析を行うとともに現象の再現に取り組んだ。四種のデポジットについて、考案した再現試験によって、発生条件や形成機構を明らかにすることができた。

ガスタービン、車両用過給機で多くみられる粘着性のあるデポジットの場合、高温金属表面(250–500℃)に油が液体状で断続的に接触して形成する。また、極性を持つ油種に接触することで溶解・剥離する特徴がある。

船用過給機のタービン側でみられる硬質なデポジットの場合、油の気化成分が高温金属表面(500℃以上)上で酸化・炭化反応が進行し形成する。また、雰囲気の影響を受ける。

車両用過給機の圧縮機内で発生する軟質なデポジットの場合、炭化反応が進行し難い200℃以下の比較的低温域であるが、酸素分圧が0.4-0.6 MPaと比較的高く、雰囲気中に含まれる微量なミスト状の油が金属表面で薄膜となることなどから、低温域でも急速な酸化・炭化反応が進行して形成する。

圧縮機の油潤滑を行うすべり軸受表面でみられるデポジットの場合、酸化反応が進行し難い100℃程度の比較的低温域であるが、油中に極僅かに含まれる、油に不溶な劣化生成物が、油膜厚さの薄くなる部位で濃縮されることで形成する。また、デポジット形成には潤滑油の極性、潤滑状態が大きく影響する。

これら、各デポジットの低減方法を検討した結果、固体表面では、酸化・炭化反応進行への抑制効果をもち、撥油性のあるNi-P/PTFE系被膜等の適正な被膜処理を行うこと、潤滑油側では極性の制御あるいは自動車用エンジン油の場合にはサリシレート系の清浄分散剤を配合するなど、油の配合が有効であることも明らかにした。

**第六章「総括」**では、本論文で得られた結果をまとめた。

本研究の成果によって、高温度域で潤滑油の本来の潤滑性能を確保・維持するために必要な技術を構築でき、回転機械の使用温度限界向上のために必要な基礎的知見を得ることができた。各種回転機械に対する本研究の意義と今後の展開は以下の通りである。

航空用のガスタービンおよび航空エンジン転用型GT発電設備については、新規のガスタービン油の開発の方向性の糸口を見出すとともに、既存ガスタービン油の適用限界の把握を含む高温度域での適用技術が確立できた。航空エンジンの場合、離陸や緊急時等の推進力を得るときに高い温度になるが、巡航時には温度は比較的低いので、実際には使用可能な温度域は推

進に要する時間で決定されることになる。巡航時間に対し推進に要する時間の比率次第であり、今後は、設計段階での熱マネージメントの検討を進め、具体的な要求仕様を定めて、新規のガスタービン油の開発につなげていきたい。

車両用過給機については、低粘度のエンジン油の適用を実現に際し、課題であった劣化起因事象、高温度のタービン側、比較的低温度のコンプレッサー側で発生するデポジットへの対応策を明らかにした。特に後者のデポジットについては、報告例のない課題であり、大きな前進をしたと考えている。従来の設計条件を超える温度域でも使用可能なエンジン油の課題につなげていきたい。

船用大型ディーゼルエンジン用過給機の場合、各社が長年解決できなかった、油の気化成分により形成するデポジットへの対応策を明らかにした。油潤滑のすべり軸受を適用する大型圧縮機の場合、油膜が薄い軸受表面に形成する劣化生成物のデポジットへの対応策を明らかにした。今後、各種デポジットの低減策の効果については、実機モニター機にて検証していく。

さらには、車両用過給機での環境問題に連動した開発機種およびグリース潤滑転がり軸受を適用している製品が増えつつある小型圧縮機においては、より長寿命なグリースの開発の方向性を見出した。ベンチテンスとでの耐久性は確認できており、今後、実機にて検証していく。

## 参考文献

- [1] 西川秀次(IHI),"民間航空機用エンジン技術の発展", 日本機械学会誌, 2009, 112, 1092, 6-9
- [2] J. Schmidt, W. K. Hank, Dr. A. Klein, Dr. K. Maier (MTU), "The oil / air system of a modern fighter aircraft engine", AGARD Conf. Proc., 323, 1982, 7-1,
- [3] 大浜信一,日本ガスタービン学会誌, 16, 66, 1989, 3
- [4] R.G. Edge and A.T.B.P. Squires, "Lubricant evaluation and systems design for aircraft gas turbine engines", SAE690424,1-21
- [5] K. Maier , "Aircraft engine oils and their behaviour at high temperature", AGARD Conf. San Antonio TX, USA, No.394, Pap 15-1, 1985
- [6] 肥田, 花島, "ガス・タービン用合成潤滑剤(上)", 内燃機関\_vol13\_No147\_1974, 35-40, "ガス・タービン用合成潤滑剤(下)",\_内燃機関\_vol13\_No148\_1974\_, 41-50
- [7] Spiridon Siouris, et al., "Development of an apparatus for the degradation of aviation gas turbine lubricants", TRIBOLOGY & LUBRICATION TECHNOLOGY, 56 , 2013, 215-223
- [8] B.W. Dohaty , "Aircraft fuels, lubricants and fire safety", Advisory group for aerospace research and development Paris, August, 1971, AD-729-570
- [9] J.A.Keller, H.V. Lowther and T.W. Rogers, "Lubricant performance in passenger car turbochargers", SAE Tech Pap Ser (Soc Automot Eng) , 810016, 1981
- [10] M. Kagaya, "An Evaluation and Optimization of Lubricants for Turbocharged Gasoline Engines", SAE Paper, 1984, 840261
- [11] A. L. Burrows, "Optimized Lubricants for Turbocharged Passenger Car Engines", SAE Paper, 1981, 811227
- [12] 吉田悟, 内藤康司 (ジャパンエナジー),"MoDTC 配合エンジン油の TEOST 33C デポジット生成メカニズムの解析", 自動車技術会学術講演会前刷集, No.32-08, Page.7-10
- [13] W.G. Dyer, B.B. Siater and D.G. Witt, "Lubrication of turbocharged passenger car engines", SAE Paper, 852177, 19-29
- [14] D.F. Wilcock and E.R. Booser, Bearing Design and application
- [15] H. Diergarten and J. Stocker, Kostrunktion, 10, 9, 1958, 5336
- [16] K. Wilson, "The users views of having to use low-sulphur fuels combined with slow-steaming", CIMAC Congress, Bergen, 2010, Paper No.157
- [17] H. Jungbluth, A. Tippl, D. Daniels, I. Crutchley, S. Bludszuweit, H. Stueckrad, "Theoretical and practical results of engine and exhaust gas performance optimization", CIMAC Congress, Bergen, 2010, Paper No.69
- [18] Lihui Dong, Xingyu Liang and Gequn Shu, "The influence of lubricating oil on deposits

- formation in a diesel engine under the operation condition of high power density", *Lubrication Science*, 25, 2013, 441-451
- [19] Ogawa M, Miyake M, Mizuhara S, Endo Y, Shimotsu M, Murakami S (Mitsui Engineering & Shipbuilding Co., Ltd.), "Investigation on degraded fuels in a medium-speed diesel engine", *Int Congr Combust Engines*, VOL.14th,NO.D 43 PAGE.25p 1981
- [20] M. Johnson and G. Livingstone, "Identifying varnish and oxidation precursors in lubricant sumps", *Tribology & lubrication technology*, 2011, April, 22-27
- [21] M. J. Neale, "Turbo-alternator bearing problems caused by degradation products", *Tribology Int.*, August, 1982, 184-186
- [22] Jim C. Fitch, et al , "Review of degradation mechanisms leading to sludge and varnish in modern turbine oil formulations", *Journal of ASTM international*, paper ID JAI13504, 3, 8, 2006, 54-63
- [23] L. Day, "Solving varnish problems in gas turbine lubricants", *Tribology & lubrication technology*, January , 2008, 33-38
- [24] William R Mallett, et al, "Air compressor deposits in heavy duty engines with multigraded oils", *SAE paper*, 841367
- [25] Del holley, "Hydraulic fluid maintenance : Make varnish varnish", *Die casting engineer*, July/August, 1992, 35-37
- [26] Rob Profilet, "A way to prevent varnish buildup" , *Tribology & Lubrication Technology*, November, 2008, 46-48
- [27] Shyam Prasad, "Formulating low varnish turbine technology : Lubricant additives with improved deposit control", *Tribology & lubrication technology*, Nov. , 2013, 44-46
- [28] G. Khemchandani: "Non-varnishing and tribological characteristics of polyalkylene glycol-based synthetic turbine fluid", *Lubrication Science*, 24 , 2012 , 11-21
- [29] A. Yano, S. Watanabe and Y. Miyazaki, "Study on sludge formation during the oxidation process of turbine oils", *Tribology Transaction*, 47, 2004, 111-122
- [30] G. J. Livingstone, et al., "Physical, performance, and chemical changes in turbine oils from oxidation", *J. ASTM Int.*, 4, 1, paper ID JAI100465
- [31] W. Moehle et al., "Practical approaches to controlling sludge and varnish in turbine oils", *Proceedings of ASTM Conference Meeting*, 2007, 584-590
- [32] *Gas turbine world*, "Gas turbine lube oil purification technology removes and prevents varnish" November-December, 2005 , 19-20
- [33] A.Sasaki, et al., "A study of the colors of contamination in used oils", *Tribology & Lubrication Technology*, December, 2013, 64-74
- [34] Renee L. Webster, et al , "A method for the identification and quantitation of hydraulic fluid contamination of turbine engine oils by gas chromatography-chemical

- ionization mass spectrometry", *Lubrication Science*, 24 , 2012, 373-381
- [35] Dave Wootin, et al, "Lubricant deposit characterization", OILDOC, 2013, proceedings
- [36] Hans Overgaag, et al , "Combining different advanced varnish mitigation technology for turbine oil system", OILDOC , 2013, proceedings
- [37] G. J. Livingstone, et al., "Detecting and solving lube oil varnish problems", *Power*, August, 2007 , 74-81
- [38] R.K. Jensen, S. Korcek, L.R. Mahoney and M. Zinbo, "Liquid-phase autoxidation of organic compounds at elevated temperature. 2. Kinetics and mechanisms of the formation of cleavage products in n-hexadecane autoxidation", *American Chemical Society*, 103, 1981, 1742-1749
- [39] 加藤, 益子, "トライボロジーの基礎", 培風館, 158-160
- [40] "The long road ahead. Extending drain intervals promises miles of trouble- free motoring. But formulating the lubricants is not as simple as it may seem.", *Lubrication Engineering*, 56, 11, 2000, 14-16
- [41] Dennis A J, G. Arner C P, Taylor D H C , "The Effect of EGR on Diesel Engine Wear", *Spec Publ Soc Automot Eng*, NO.SP-1427, 1999, 45-57
- [42] Ookawa et al., "Deterioration of Oil in Heavy-Duty Diesel Engine.", *Komatsu Tech Rep*, .38, 1, 1992, 30-39
- [43] Bijwe J, Garg A, "Reassessment of Engine Oil Periodicity in Commercial Vehicles", *Lubrication Engineering*, 56, 1, 2000, 23-29
- [44] Retief E, Taylor A, Strachan P, Homayoun M , " Oil Degradation in Light Commercial Vehicles", *SAMEA, Afr Mech Eng*, 49, 11, 1999, 27-29
- [45] Spivey David, "How distillate fuel additives can benefit operators", *Mar Propul Aux Mach*, 29, 4 , 2007, 175-178
- [46] Spiridon Siouris, et al., "Development of an apparatus for the degradation of aviation gas turbine lubricants", *TRIBOLOGY & LUBRICATION TECHNOLOGY*, 56 , 2013, 215-223
- [47] FEDERAL-STD- 791 : FEDERAL STANDARD, "TESTING METHOD OF LUBRICANTS, LIQUID FUELS, AND RELATED PRODUCTS"
- [48] R.M.Fuoss,I.O.Saler,etal, "Evaluation of Rate Constants from Thermogravimetric Data", *J.polymer Sci.*, A2, 1964, 3147
- [49] Retief E, Taylor A, Strachan P, Homayoun M , " Oil Degradation in Light Commercial Vehicles", *SAMEA, Afr Mech Eng*, 49, 11, 1999, 27-29
- [50] M.A.G. Teixeira and M.L.A. Goncalves, "The combination of thermal analysis and supercritical extraction as a tool of the characterization of mixed deposits and sludges", *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 32, 2001, 249-255

- [51] Walker J A, Tsng W, "Characterization of lubricating oils by differential scanning calorimetry", SAE Tech Pap Ser. (Soc Automot Eng), No.SAE-81383 (1980)
- [52] Hsu S, Cummings A L, Clark D B, "Evaluation of automotive crankcase lubricants by differential scanning-calorimetry", Spec Publ Soc Automot Eng, NO.SP-526, 127-139 (1982)
- [53] Alfred Zeman, "Die Differential-Scanning-Kalorimetrie(DSC,PDSC) Moeglichkeiten bei der Beurteilung der thermisch-oxidativen Stabilitaet von synthetischen Flugturbinenoelen", Schmiertech Tribologie, vol29, no2, 55-58(1982)
- [54] Alfred Zeman, Rainer Stuwe and Karl Koch, "The DSC cell- A versatile tool to study thermal-oxidative degradation of lubricants and related problems" , Thermochim Acta, vol80,no1,1-9(1984)
- [55] Alfred Zeman, Sprengel A, Niedermeier D, Spaeth M, " Biodegradable lubricants-studies on thermo-oxidation of metal-working and hydorauclic fluids by differencial scanning calorimetry(DSC)", Thermochim Acta, vol268, 9-15 (1995)
- [56] Wesoloski M, "Thermal analysis of petoleum products", Thermochim Acta, vol46, no1, 21-45, 1981
- [57] Wesoloski M, "Thermogravimetric assessment of service performance of M-20 Bp and MS-20p lubricating oils" , Thermochim Acta, vol91, 265-286 (1985)
- [58] Wesoloski M , "Thermogravimetric assessment of service performance of Marinol CB SAE-30 lube oils" , Thermochim Acta, vol99, 333-348 (1986)
- [59] Wesoloski M, "Thermogravimetric assessment of service performance of DS-11 lube oils", Thermochim Acta, vol101, 9-17 (1986)
- [60] Wesolowski M, "Thermoanalytical assesment of the quality of edible and technical oils", J Therm Anal, vol32,no6,1781-1784(1987),
- [61] EL Naga H H A , Salem A E M, "Testing the thermooxidation of lubricating oils via differential thermal analysis", J Therm Anal, vol32,no5 1401-1413(1987)
- [62] R.E. Kauffman, W.E. Rhine, Lubrication Engineering, 44, 2 (1988) 154-161,
- [63] J.R. Barnes and J. C. Bell, "Development of Remaining Useful Life of a Lubricant Evaluation Technique. Part1: Differential Scanning Calorimetric Techniques", Journal of Society of Tribologists and Lubrication Engineer-s,45,9(1988)549-555, "Laboratory Screening of Engine Lubricants for High Temperature Performance"
- [64] 湯川治夫, 熱測定, vol12, no1, 43-45(1985) , "熱重量測定-示差熱分析法による潤滑油の評価"
- [65] 神保幹夫, 熱測定, vol17,no4,195-197(1990), "Determination of engine oil evaporative loss by a TG method"
- [66] 加藤, 村上, 前園;第6回熱測定討論会講演要旨集(1970)p.A106
- [67] Biswas A K. Chattaraj BD, et al, "Evaluation of antioxidants in lubricating oils by

- differential thermal analysis and infrared spectroscopy”, PB Rep, no.PB-83-14942, V6.1-V6.4 (1981)
- [68] Gimzewski E, *Thermochim Acta*, “A Multi-sample high-pressure DTA for measuring oxidation induction times”, 170, 97-105, 1990,
- [69] Gustavsson B, “Volatility determination of oils by TG”, *Thermochim Acta*, 175, 1, 73-77, 1991
- [70] Patterson G h, Riga A T, “Factors affecting oxidation properties in differential scanning calorimetric studies”, *Thermochim Acta* , 226, 201-210, 1993,
- [71] E.S.Freeman,B.Carroll, *J.Chem.*, 62 (1958)394
- [72] C.D.Doyle;*J.Appl.Polm.Sci.*,5, 1881-1886(1961)285, “Kinetic Analysis of Thermogravimetric Data”
- [73] T.Ozawa;*Bull,Chem,Soc.Japan*,38(1965)1881, “A New Method of Analyzing Thermogravimetric Data”
- [74] A.W.oats,J.P.Redfern, “Kinetic Parameters from Thermogravimetric Data” , *Nature*, 201, 1964, 68
- [75] H.L.Friedman;*J.PoymerSci.PartC No.6(1964)183* , “Kinetic of Thermal Degradation of Char-Forming Plastics from Thermogravimetry.Application to Phenolic Plastic”
- [76] P.K. Chatterjee, “ Application of Thermogravimetric Techniques to Reaction Kinetics”, *J.Polymer Scie.A3(1965)4253*
- [77] 横山文彦,君島孝尚,羽石正,益子正文, "熱分析と赤外分光分析の同時分析による潤滑油の劣化過程の評価", *トライボロジスト*, 50, 5, 2005, 579-590
- [78] F. Yokoyama, “Evaluation of Thermal and Oxidation Stability for Gas Turbine Lubricants under High Temperature”, *Proceedings of International Tribology Conference* , Yokohama Japan, 1995,857-861
- [79] F. Yokoyama , “Estimation of oil life using thermogravimetric analysis”, *World Tribology Congress, proceedings*, 1997
- [80] F. Yokoyama, “Estimation of Service Lives and Operating Temperature Ranges of High-Temperature Lubricating Oils Using Thermal Analysis”, *Journal of Physical Science and Application*, 4, 8, 516-523 (2014)
- [81] M. Husnawan, H.H. Masjuki, T.M.I. Mahlia and M.G. Saifullah, "Thermal analysis of cylinder head carbon deposits from single cylinder diesel engine fueled by palm oil-diesel fuel emulsions", *Applied Energy*, 86, 2009, 2107-2113
- [82] J.M. Perez, P. Pei, Y.Zhang and S.M. Hsu, *SAE Technical Paper Series 910750*,11p (1991) , “Diesel Deposit Forming Tendencies - Microanalysis Methods”
- [83] Blenkiron, et al , "Lubrication of the Olympus 593 engine", *SAE technical paper*, 680318, 1968

- [84] Loomis, W.R. and Fusato, R. L., "Liquid lubricants for advanced aircraft engines", NASA Tech. Rep. , 1992, NASA-TM-104531
- [85] J.M.Perrez, C.S.Ku and S.M. Hsu, "High Temperature Liquid Lubricant for advanced Engines", SAE paper No.910454 (1991) 1
- [86] B.W. Dohaty , "Aircraft fuels, lubricants and fire safety", Advisory group for aerospace research and development Paris, August, 1971, AD-729-570
- [87] Larry S. Helmick (Cedarville College) and William R. Jones, Jr. (Lewis Research Center),"Determination of the Oxidative Stability of Perfluoropolyalkyl Ethers and Correlation with Chemical Structure", Lubrication Engineering, 50, 8 , 1993, 649-655
- [88] P. Sutor (Midwest research institute), "High-temperature lubricant characterization", AIAA90-2043, 26th joint propulsion conference
- [89] T. Nakanishi, "Heat-resistant lubricants", Tribologist (JAST), 42, 3, 211-216 (1997)
- [90] William R. Jones, Jr., "The tribological behavior of polyphenyl ether and polyphenyl thioether aromatic lubricants", NASA Technical Memorandum 100166, (1987)
- [91] 横山他, "ジェットエンジンオイルの高温特性", (社)日本トライボロジー学会トライボロジー会議予稿集 盛岡 1992-10, (1992) 469(1992)469-472
- [92] 横山他, "ターボエンジンへの潤滑油適用研究", 石川島播磨技報, 40, 2, 2000, 72-75
- [93] F. Yokoyama et al, "Characteristics of Hindered Ester at High Temperature", ASM/TMS MaterialsWeek'94
- [94] F. Yokoyama and H.Spikes, "Film-forming properties of polyol esters,polyphenyl ethers and their mixtures over wide range of temperature", Tribology Transactions , 43, 1, 2000,130-136
- [95] F. Yokoyama and H.Spikes, "Film-forming properties of polyol esters,polyphenyl ethers and their mixtures over wide range of temperature", STLE/ASME conference, proceedings, 1999
- [96] F. Yokoyama and H.Spikes, "Influence of degradation on the film-forming properties of polyolester oils", Synthetic lubrication ,12, 1, 2000, 7-22
- [97] C. A. Foord, W. C. Hammann, and A. Cameron, "Evaluation of lubricants using optical elastohydrodynamics", ASLE Transactions 11, 31-43 (1968)
- [98] G. J. Johnston, R. Wayte and H.A. Spikes, "The measurement and study of very thin lubricant films in concentrated contacts" , Tribology Transactions, 34, 2, 187-194 (1991)
- [99] F. Yokoyama,"Influence of degradation on change in properties and performance of gas turbine lubricants", International Tribology Conference Nagasaki, Proceedings of ITC, 2000
- [100] F.G. Rounds, "Lubricant and ball steel effects on fatigue life", Transaction of the ASME, 1971, 236-245

- [101] R.W. Mould and H.B. Silver, "The effect of acid on the fatigue life of EN31 steel balls", *Wear*, 37, 1976, 333-343
- [102] J.A. Ciruna and H.J. Szieleit, "The effect of hydrogen on the rolling contact fatigue life of AISI 52100 and 440C steel balls", *Wear*, 24, 1937, 107-118
- [103] 日本精工, "軸受のグリース寿命予測方法", 特願 2007-59663
- [104] 伊藤裕之他, "密封玉軸受用グリースの寿命式", *NSK Technocal Journal*, No660, 1995, 8-14
- [105] E.R. Booser, "Grease life forecast for ball bearings", *Lubrication Engineering*, 30, 11, 1974, 356-541
- [106] 星野道男, "特集/グリース潤滑の最新技術動向: グリース潤滑の理論", *トライボロジスト*, 47, 1, 2002, 8-14
- [107] S. Hurley and P. M. Cann, "Grease composition and film thickness in rolling contacts", *NLGI Spokesman*, 63, 4, 1999, 12
- [108] S. Hurley and P. M. Cann, "Starved lubrication of EHL contacts - Relationship to bulk grease properties", *NLGI Spokesman*, 64, 2, 2000, 15
- [109] T. Kawamura, M. Minami, M. Hirata, "Grease Life Prediction for Sealed Ball Bearings", *Tribol Trans*, 44, 2, 2001, 256-262
- [110] T. Kawamura, M. Minami, M. Hirata, "Grease Life Prediction for Sealed Ball Bearings", *Prepr ASME/STLE Tribol Conf (American Soc Mech Eng Tribol Lubrication Eng, Vol.2000 Page.54-60 (2000)*
- [111] Lugt Piet M. (SKF, Nieuwegein, NLD), "A Review on Grease Lubrication in Rolling Bearings", *Tribol Trans*, Vol.52 No.4 Page.470-480 (2009.07)
- [112] 坂口智也, 佐藤則秀 (NTN 先端技研), "軸受技術 玉軸受の保持器の新設計による潤滑技術の改善", *月刊トライボロジー*, No.296 Page.24-26 (2012.04.10)
- [113] 日比野澄子 (鉄道総合技術研), 松岡孝一, 永山孝 (東芝), "主電動機軸受の潤滑寿命延伸の取り組み", *JREA (Jpn Railw Eng Assoc)*, Vol.51 No.11 Page.33749-33752 (2008.11.01)
- [114] 葛籠伸年 (日本エスケイエフ), "グリースの製品と技術 転がり軸受とグリース~軸受ライフサイクルの延長~", *潤滑経済*, No.488 Page.42-47 (2006.08.05)
- [115] 山本直太, 水谷守 (NTN), "ULTAGE 超高速・長寿命複列円筒ころ軸受", *NTN Tech Rev*, No.72 Page.42-45 (2004.10.31)
- [116] 穴田幸平 (不二越), "長寿命,メンテナンスフリー,大アキシアル荷重「ボールねじサポート用軸受」", *Nachi Bus News*, Vol.3 No.A1-B2 Page.B1.1(1),B1.1-B1.10 (2004.05.10)
- [117] Hibino Sumiko, Hosoya Tetsuya, Nakamura Kazuo, Matsuoka Koichi, Nagayama Takashi, Kitamura Minoru, Sunohara Teruhiko, "A New Grease-Pocket Shape to Extend the Service Life of Grease", *Tribology Online*, Vol.3 No.2 Page.54-58 (2008)

- [118] Kleinlein E, "Lebensdauerschmierung von Waelzlagern", Tribol Schmier, Vol.40 No.1 Page.36-41 (1993.01)
- [119] The research committee on lubricating grease for the 18th tern, Japan Society of Lubrication Engineers, "Report of joint research on lubricating grease (2) Some factors influencing grease life on ASTM D 1741 grease life test", Lubrication, 20, 9, 1975, 658-662
- [120] The research committee on lubricating grease for the 19th , 20th and 21st tern, Japan Society of Lubrication Engineers, "Report of joint research on lubricating grease (3) Effect of grease characteristics on ball bearing performance", Lubrication, 22, 10, 1977, 641-646
- [121] F. Yokoyama , "Optimization of Grease Properties to Prolong the Life of Lubricating Greases", International TribologyCongress - ASIATRIB 2010, proceedings, 2010
- [122] F. Yokoyama , "Optimization of Grease Properties to Prolong the Life of Lubricating Greases", Journal of Physical Science and Application , 4, 4, 2014, 236-247
- [123] Herguth W R (Herguth Lab., Inc., California), "When to Regrease ", Tribol Lubr Technol , Vol.60 No.5 Page.35-37 (2004.05)
- [124] P. Baat, B.V. der Vorst, P.M. Lugt and R.A.J. Van Ostayen, "Oil-bleeding model for lubricating grease based on viscous flow through a porous microstructure", Tribology Transaction, 53, 2010, 340-348
- [125] "Oil separation from lubricating grease (Conical sieve method)", ASTM-D-6184
- [126] A.E.Baker, "Grease Bleeding - A Factor in Ball Bearing Performance", NLGI spokesman , 9, 1958, 271-277
- [127] "Oxidation stability of lubricating grease by the oxygen bomb method", ASTM-D-942
- [128] "Evaporation loss of lubricating greases over wide temperature range", ASTM-D-2595
- [129] "Life of lubricating grease in ball bearing at elevated temperatures", ASTM-D-3336
- [130] "Pitting failure tests for oils in a modified four-ball machine", IP Standard test methods , IP300
- [131] M. Diaby, "Understanding Carbonaceous Deposit Formation Resulting from Engine Oil Oxidized", CARBON, 47, 2009, 355-366
- [132] Yoshida Satoru, Naitoh Yasushi, "Analysis of Deposit Formation Mechanism on TEOST 33C by Engine Oil Containing MoDTC", SAE Tech Pap Ser (Soc Automot Eng) , SAE-2008-01-2480, 2008, 7
- [133] D.G. Dowse, E. Janstan and K. Maier, "Deposition in gas turbine oil systems - part1: analysis and classification", SAE technical paper, 851869, 115-131
- [134] W.G. Dyer, B.B. Siater and D.G. Witt, "Lubrication of turbocharged passenger car engines", SAE Paper, 852177, 19-29
- [135] 森谷浩司,野沢右, "ガソリンエンジンにおけるピストンセカンドランド部での油劣化 ", トライボロジスト, 44, 8, 1999, 657-664

- [136] Robert Farmer ; "Gas and steam turbine mineral oils reduce deposits and limit oxidation", Gas turbine world, September-October , 2008, 26-27
- [137] Gonsel S, Klaus E E, Duda J L, "High temperature deposition characteristics of mineral oil and synthetic lubricant basestocks", Lubrication Engineering , 44, 8, 1988, 703-708
- [138] E. Klaus, C.C Jerry Wang and J.L. Duda, "Thin-film deposition behavior of lubricants as a function of temperature : Lubricant stability map", Lubrication Engineering, 48,7,1992, 599-605
- [139] M. Kagaya, T. Isoda, K. Tamai and Y. Takezawa, "Development of a laboratory bench detergency-Dispergence test for automobil crankcase lubricants and its application to the lubricating oil technoliogy", SAE paper , 758-766
- [140] Sutor, E. A. Bardasz, W. Bryzik, "Improvement of high temperature diesel engine lubricants", SAE Technical paper 900687 (1990)
- [141] M. J. Covitch, D.T. Gundic and R. T. Graf, "Microstructure of carbonaceous diesel engine piston deposits", Lubrication Engineering, 44, 2, 1988, 128-138
- [142] S. Mitsumoto, T. Mityamto and H. Yamamoto, "Effect of lubricant viscosity, additives and ash content on durability in a heavy duty engine", SAE Paper, 892050
- [143] S. Haas, "Introduction of the caterpillar common rail on M32 engine family – Operational experience", CIMAC Congress, Bergen, 2010, Paper No.287
- [144] 小倉 莊一 (岩大 院), 藤田尚毅, 北野三千雄 (岩手大),"小型 2 ストローク機関のピストン・シリンダヘッド表面における CCD 堆積特性", 日本機械学会関東支部・精密工学会山梨講演会講演論文集, Vol.2008, Page.183-184
- [145] 小平佳典, 鶴田祐孝 (群馬大 大学院), 古畑朋彦, 新井雅隆 (群馬大 工), "ディーゼル機関におけるシリンダヘッドデポジットの生成", 日本機械学会関東支部ブロック合同講演会講演論文集, Vol.2008, Page.111-112
- [146] 藤田尚毅, 北野三千雄 (岩大 工), 今洋 (岩大 大学院), ABULIZI Yisilahaiti , "小型 2 ストローク機関のピストンクラウン面における燃焼生成物堆積と潤滑油流の関係", 日本機械学会年次大会講演論文集, Vol.2008, No.Vol.7, Page.69-70
- [147] C.A. Bailey, et al, "The lubrication engineers manual", United State Steel, 66
- [148] "Standard test method for determination of high temperature deposits by thermo-oxidation engine oil simulation test", ASTM-D-6335
- [149] "Standard test method for determination of moderately high temperature piston deposits by thermo-oxidation engine oil simulation test – TEOST MHT", ASTM-D-7097
- [150] Kenneth K. Chao and Costandy S. Saba, "Tribo-Evaluation of High Temperature Candidate Fluids in a Sliding "TBOD" Bench Tester", Tribology Transactions, 38, 1, 1995, 63-68
- [151] 長沼伯之 , "船用潤滑油の清浄性評価技術-パネルコーカー試験・ホットチューブ試

- 験について", マリンエンジニアリング, 45, 1, 2010, 63-66
- [152] D. Smolenski, "Component performance in engine oil formulation", Tribology and Lubrication Technology, October, 2013, 34-41
- [153] A. L. Burrows, "Optimized Lubricants for Turbocharged Passenger Car Engines", SAE Paper, 1981, 811227
- [154] F. Yokoyama, et al., "Influence of Volatility on the Engine Oil Coking Formation", 4th World Tribology Congress, 2009
- [155] F. Yokoyama, "Consideration of mechanism of coking deposit on high temperature metal surfaces", International Tribology Conference Hiroshima, proceedings, 2011
- [156] F. Yokoyama, "Coking deposit formation of the mixture of marine diesel engine oil and fuel oil", STLE 67th Annual Meeting & Exhibition, proceedings, 2012
- [157] F. Yokoyama and Y. Iwama, "Mechanism of carbonaceous deposit formation caused by lubricating oil on high temperature metal surfaces", Tribology Online, 9, 2, 2014, 71-79
- [158] R. Murano, Y. Hirata, Y. Horii and T. Yoshikawa, "A new AT14 turbocharger with high reliability and durability", Proceedings of the 7th International Symposium on Marine Engineering, Tokyo, October, 2005, 1-5
- [159] T. Fukuda, "Fouling of turbocharger nozzle ring by fuel in large-scaled diesel engine", Mechanical Engineering -Scientific Journal, 30, 1, 1995, 61-66
- [160] V. Haueisen, T. Behr, W. Gizzi, "Turbocharger performance stability under HFO conditions", CIMAC Congress, Bergen, 2010, Paper No.170
- [161] F. Yokoyama et al, "Solidly Deposit Formation on the Surface of Turbine Housing and Blades for Turbocharger at the Elevated Temperature", STLE 66th Annual Meeting & Exhibition, proceedings, 2011
- [162] F. Yokoyama et al, "Hard Solid Deposit Formation on Turbine Housing, Nozzle and Blades in Marine Use Turbocharger at the Elevated Temperature", Tribology Online, 9, 3, 2014, 95-105
- [163] 横山他, "エンジン油の低温域でのデポジット化事象の研究(第1報)", トライボロジー会議 2010 春, 予稿集, 2010
- [164] 横山他, "エンジン油の低温域でのデポジット化事象の研究(第2報)", トライボロジー会議 2010 秋, 予稿集, 2010
- [165] F. Yokoyama et al, "Deposit formation of engine oil at lower temperature around 160°C", TAE Conference, proceedings, 2012
- [166] F. Yokoyama et al, "Soft semi-solid deposit formation of lubricating oil at lower temperatures below 200°C", Tribology Online, 9, 3, 2014, 86-94
- [167] 横山他, "油中劣化生成物の軸受への堆積事象", トライボロジー会議 2012 秋 室蘭, 予稿集, 2012

- [168] F. Yokoyama et al, "Deposits on bearing pads caused by particulate contamination", OILDOC Conference, proceedings, 2013
- [169] F. Yokoyama et al, "Deposition on bearing pads by insoluble particulates in turbine oils", STLE 68th Annual Meeting & Exhibition, proceedings, 2014
- [170] F. Yokoyama et al, "Deposition on bearing pads by insoluble particulates in turbine oils", World Tribology Congress 2013, proceedings, 2013
- [171] F. Yokoyama et al, "Solution for deposition on bearing pads by insoluble particulates in turbine oils", NORDTRIB, proceedings, 2014
- [172] F. Yokoyama et al, "Deposits on bearing pad caused by particulate contamination in turbine oil", Tribology Online, 2014 (accepted)
- [173] 森谷浩司, "ラボ試験法によるエンジン油の劣化解析", トライボロジスト, 41, 10, 1996, 822-827
- [174] 横山, 益子他, "潤滑油の酸化劣化進行に伴う全酸価変化と動粘度変化の相関性", トライボロジスト, 46, 9, 2001, 733-736
- [175] 上村正雄, "グラファイト材料のトライボロジー", トライボロジスト, 54, 1, 2009, 4-9
- [176] S. Glasstone, K. J. Laidler and H. Eyring, "The theory of rate process", McGraw-Hill Co. (1941)
- [177] J. J. O'connor, J. Boyd and E. A. Avallone, "Standard handbook of lubrication engineering", McGraw-Hill Co., Chapter 12-1 (1968)
- [178] C.J. Smithrlls, Metal reference book, Butterworths, 1976, 204

## 謝辞

本論文の作成にあたって、終始御懇篤なる御指導を賜った東京工業大学 益子正文教授に深甚なる謝意を表します。また、有益なる御討論と御教示をいただいた東京工業大学 久保内昌敏教授、関口秀俊教授、和田雄二教授、京極啓史教授、青木才子准教授、香川大学 若林利明教授に深く感謝いたします。

学位論文としてまとめる機会を与えていただき、御理解と御協力をいただきました株式会社 IH 技術開発本部基盤技術研究所、R&D テクノセンターの関係各位に感謝の意を申し上げます。さまざまな技術課題を御提示いただき、本研究を進めるにあたり、御理解と御支援を賜りました、回転機械セクター回転機械設計部および開発部、車両過給機セクター開発部、航空宇宙事業本部技術開発センターエンジン技術部、エネルギー・プラントセクタープロジェクトセンター原動機PJ統括部、IJS ガスタービン総括部技術部の関係各位に厚く感謝申し上げます。

また、本研究の実施に際し、絶えず根気強く御協力、御援助頂いた技術開発本部 羽石正研究員(現:退職)、岩間由華研究員ならび試料油提供に御協力いただいた出光興産株式会社、協同油脂株式会社、コスモ石油ルブリカンツ株式会社、株式会社 MORESCO、Exxon Mobil Coporation、The Dow Chemical Company の関係各位に厚く御礼申し上げます。

**IHI**

**Realize your dreams**