

フラーレン含有潤滑油の酸化度推定法 および余寿命判定法

福井大学 学術研究院工学系部門
機械工学講座

教授 本田 知己

2023年 9月 7日

従来技術とその問題点

フラーレンが潤滑油中のラジカルを捕捉し、酸化を抑制する現象を調べた研究はある。

しかし、

フラーレンを潤滑油の酸化防止剤として活用し、さらにその余寿命を色の変化を使って簡易的に判定しようとする発明はない。

新技術の特徴・従来技術との比較

- 潤滑油などのフラーレン含有体の酸化度を簡便で迅速に推定できる。
- 添加剤としてのフラーレンの余寿命と潤滑油の交換時期を判定できる。
- 酸化度や余寿命を色で翻訳する。
- 本技術の適用により、機械にも環境にも悪影響を及ぼす物質が含まれた酸化防止剤を限りなくゼロまで削減できる。

想定される用途

- 本技術の特徴を生かすためには、環境保護やDXが重視される建設機械の油圧機器や農業機械に適用することが想定され、コスト削減と環境負荷低減のメリットが大きいと考えられる。
- 溶媒の酸化度センサ
- 潤滑油の状態監視
- 機械の余寿命予測

潤滑油の劣化

- 酸化・・・基油の自動酸化反応
- 汚損・・・水や摩耗粉の混入



基油の自動酸化反応

反応の第一段階

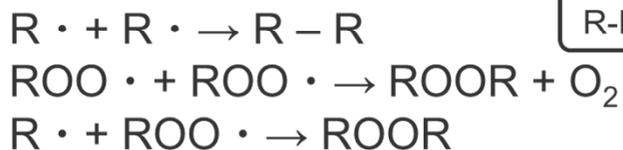
連鎖の開始



連鎖の伝播

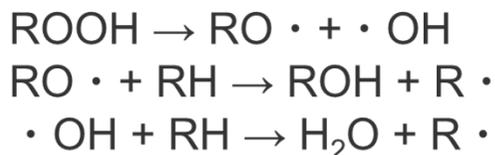


連鎖の停止

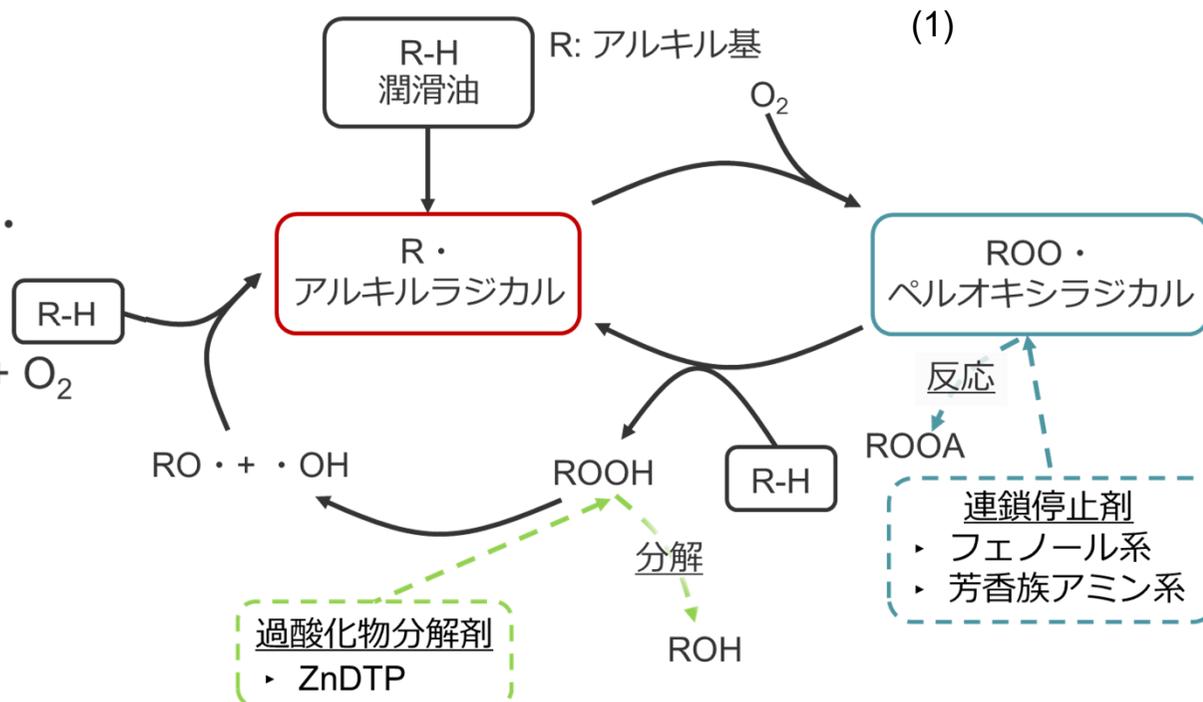


反応の第二段階

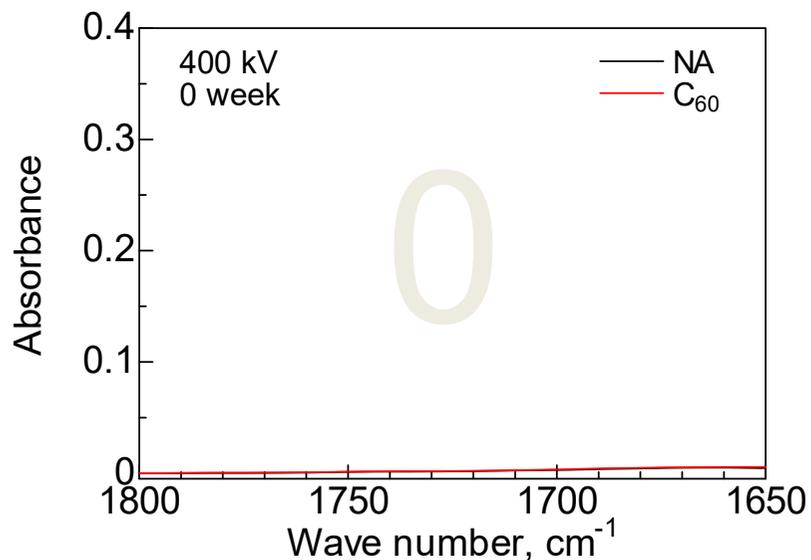
熱による分解



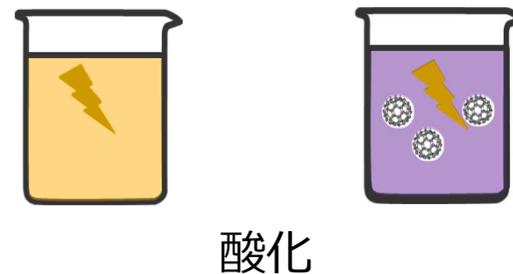
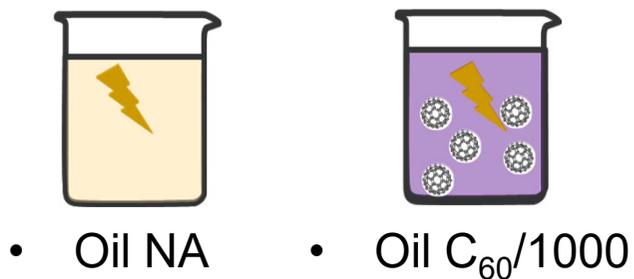
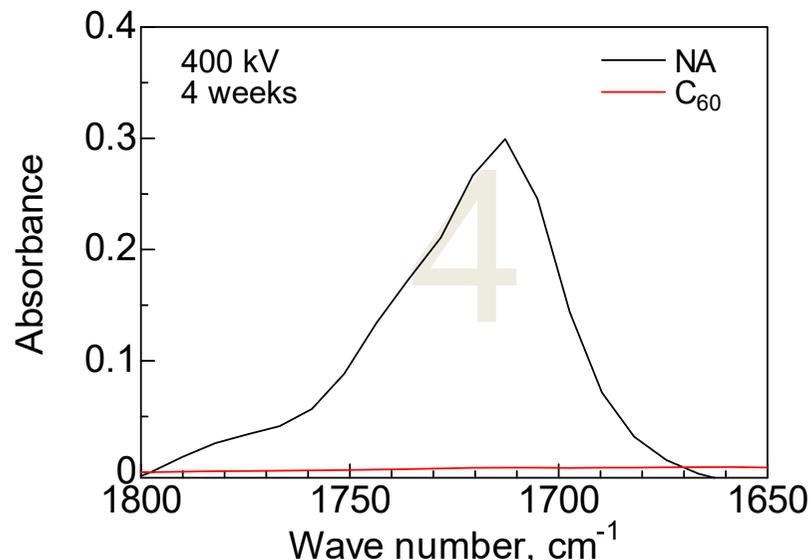
※RH：炭化水素 R・：ラジカル



先行研究(1)



加熱
➔

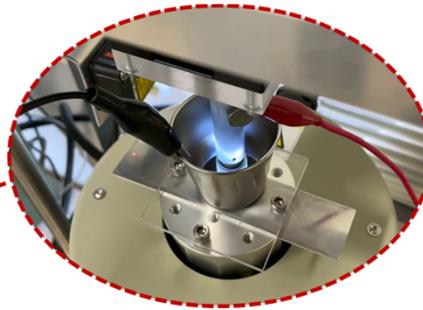
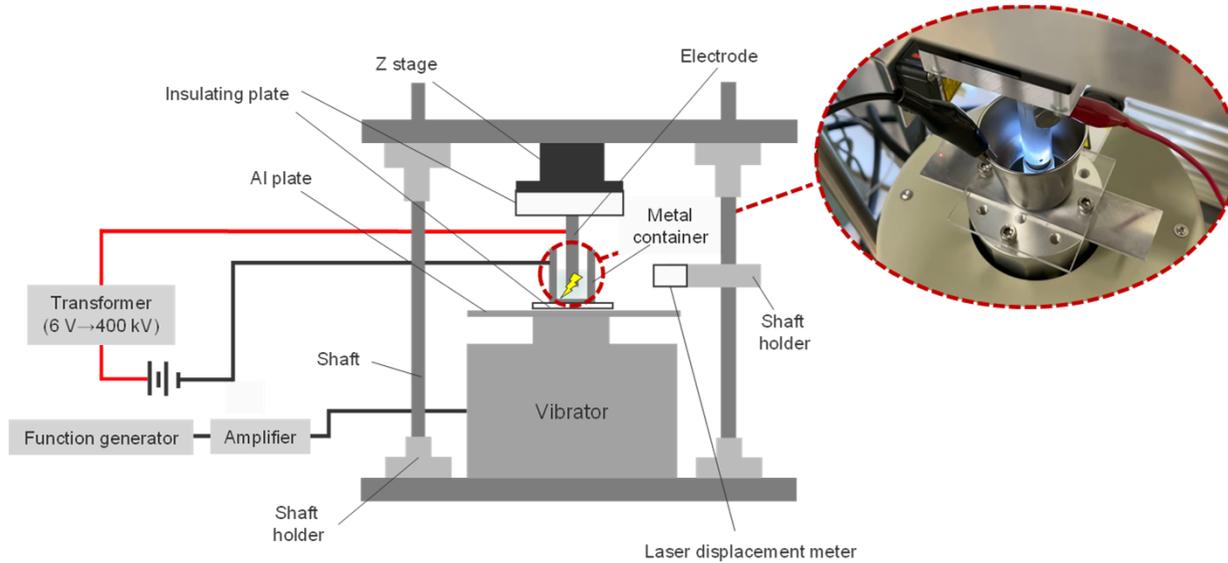


➤ 潤滑油中のフラーレンが酸化物の生成を抑制

潤滑油酸化防止剤としての潜在能力を有する

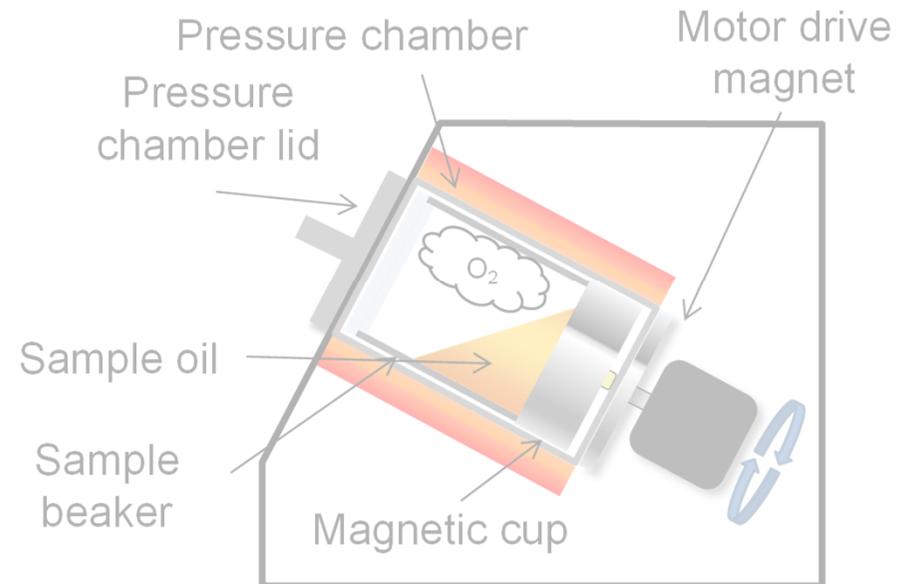
検証方法

2通りの酸化劣化試験



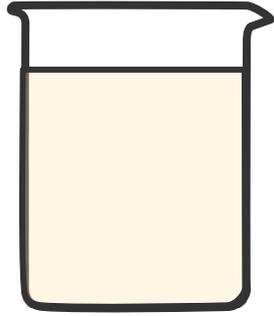
実施例(1) 油中放電試験

実施例(2) 高温酸化試験

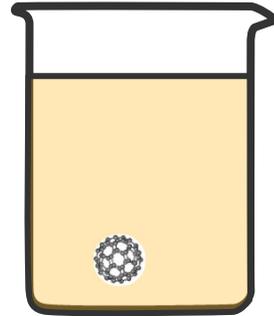


放電による模擬酸化油(フラーレン添加量の影響)

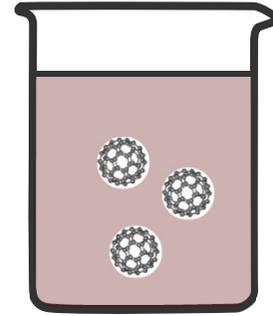
試料油



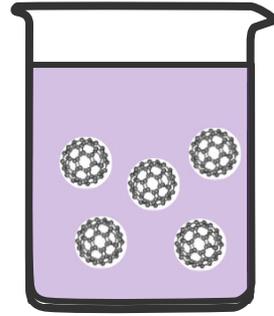
- Oil NA
- 0 kV



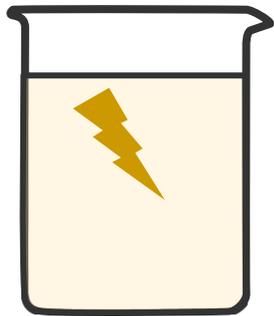
- Oil C₆₀/10
- 0 kV



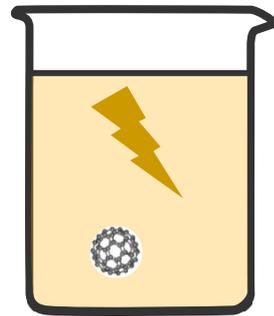
- Oil C₆₀/100
- 0 kV



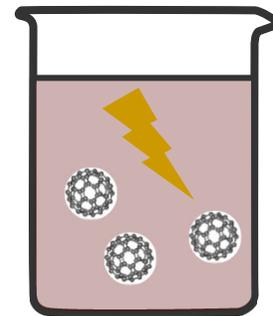
- Oil C₆₀/1000
- 0 kV



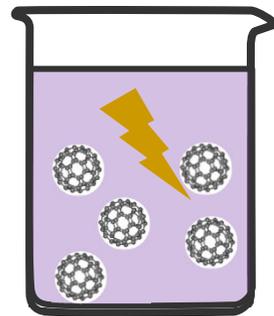
- Oil NA
- 400 kV



- Oil C₆₀/10
- 400 kV



- Oil C₆₀/100
- 400 kV



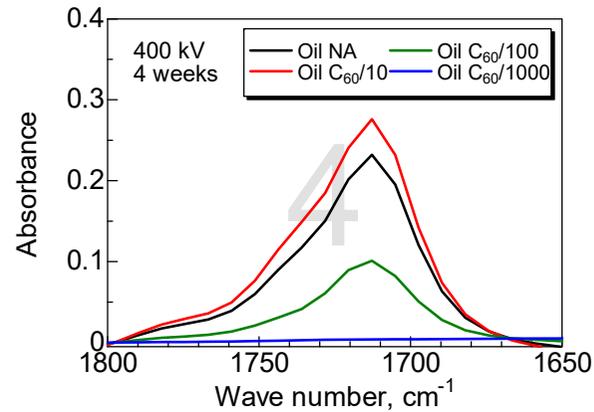
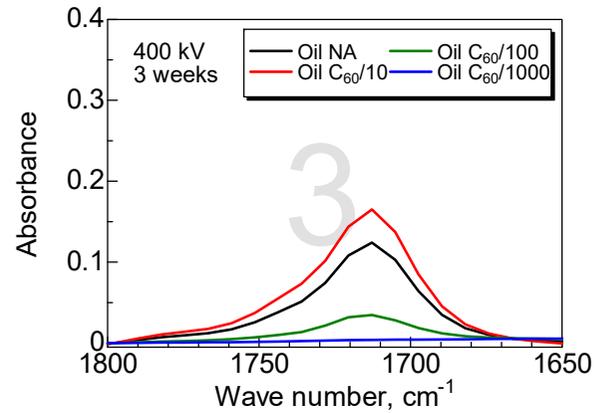
- Oil C₆₀/1000
- 400 kV

先行研究

- ▶ Base oil
- ▶ Mineral oil
- ▶ 33.1 mm²/s at 20 °C
- ▶ VI: 115

FT-IR結果 (3-4 weeks)

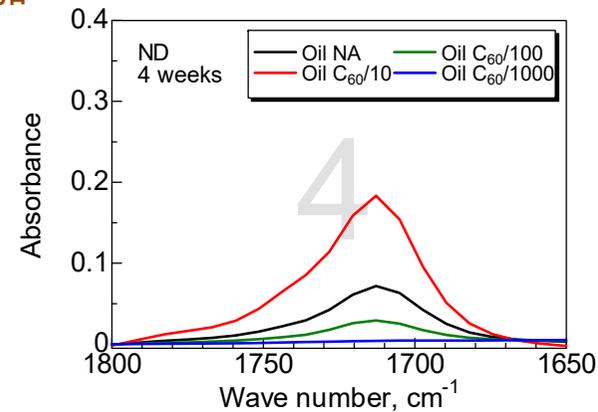
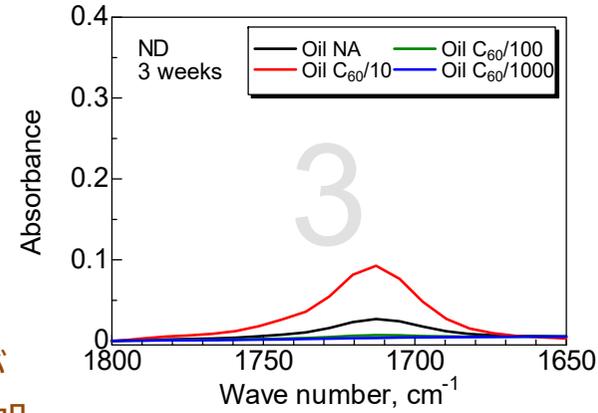
放電+加熱



酸化物が
生成・増加



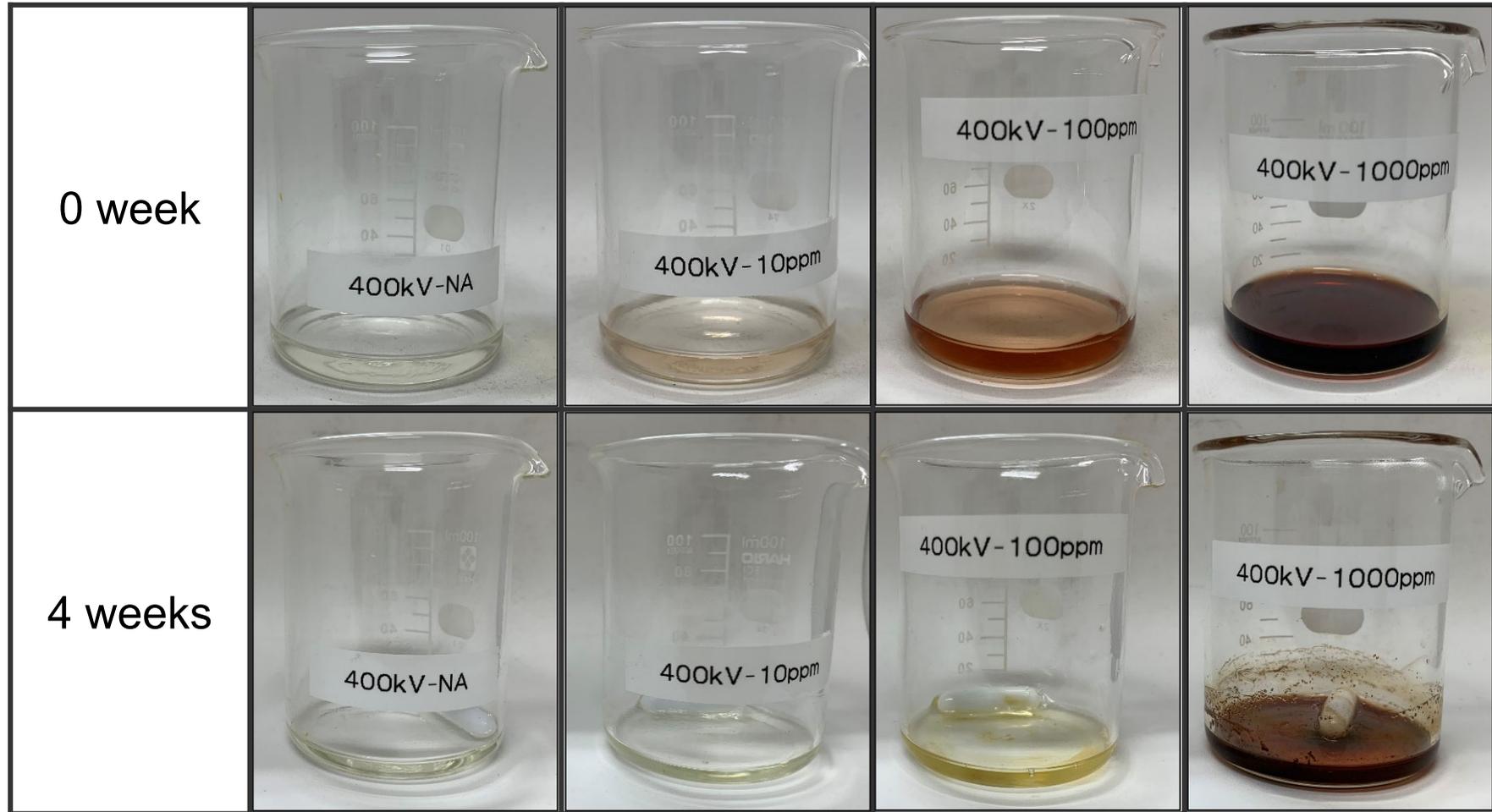
加熱のみ



- 添加量に応じて酸化物の生成を抑制
- 10 ppmは無添加よりもピークを検出

フラーレンは添加量により
ラジカルトラップ効果に差が見られる

フラーレン添加油の変色



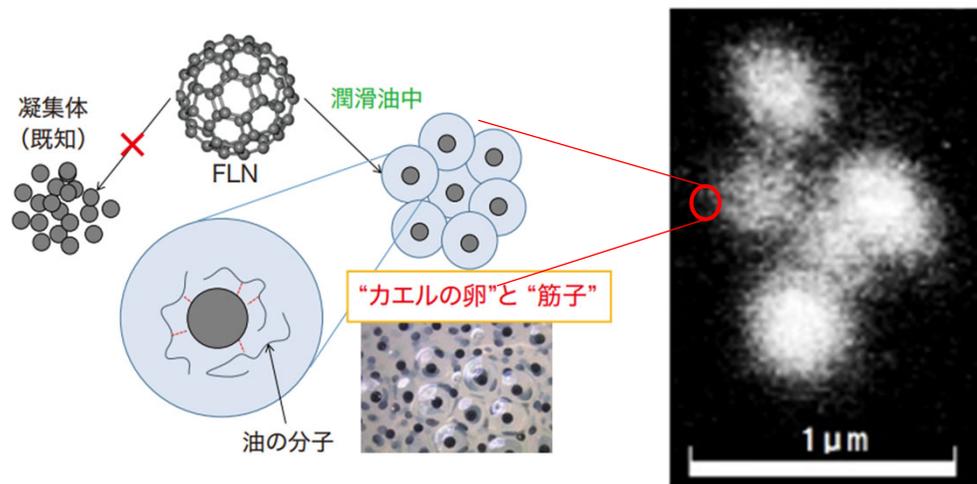
➤ ラジカルトラップ後のフラーレンは変色

どんな構造？

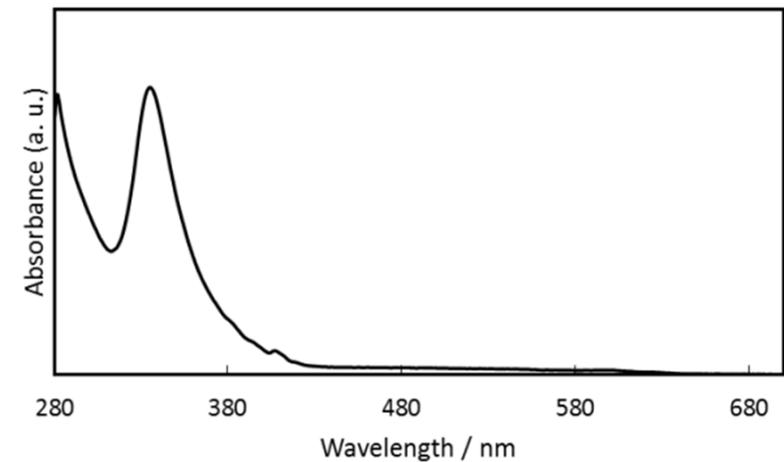
ラジカルトラップに伴う構造変化を示唆している

フラーレンの特性

ラジカルトラップに伴って
フラーレンにどのような構造変化が生じているのか考察する



フラーレン会合体 (1)(2)

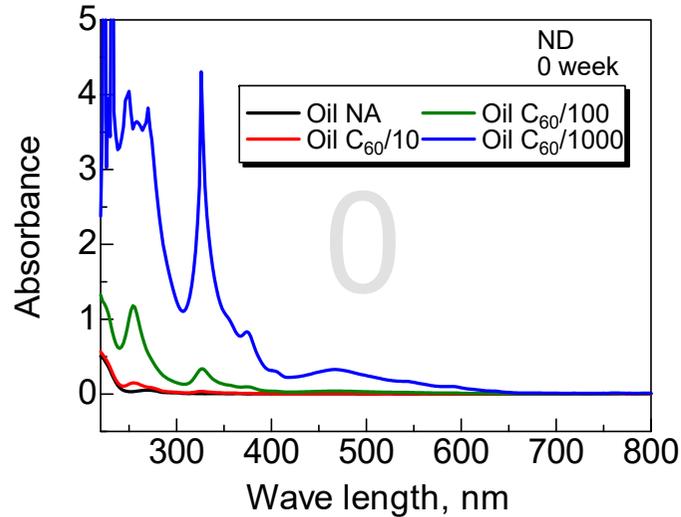


※フラーレンにより330 nm付近でピーク (3)

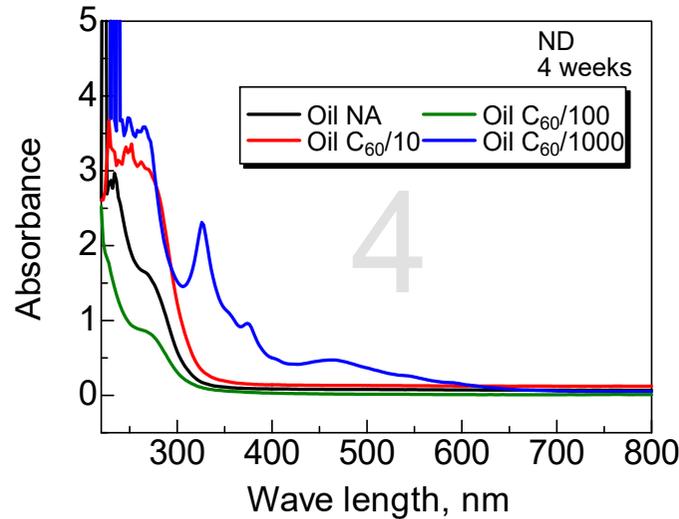
- Ref. (1) フロンティアカーボン株式会社：潤滑油中におけるフラーレンの作用メカニズム https://f-carbon.com/dl_data/06_2.pdf 2022年2月現在
Ref. (2) 近藤・門田・高・栗谷：潤滑油中のフラーレンの特異な凝集体と解析 (第3報), トライボロジー会議 2020 別府 秋 予稿集, (2020) 42-43.
Ref. (3) 遠藤：室温ガス中のレーザーアブレーションによるフラーレンとポリインの生成効率における逆相関, 首都大学東京大学院 修士論文 (2016).

紫外可視分光光度計による分析結果

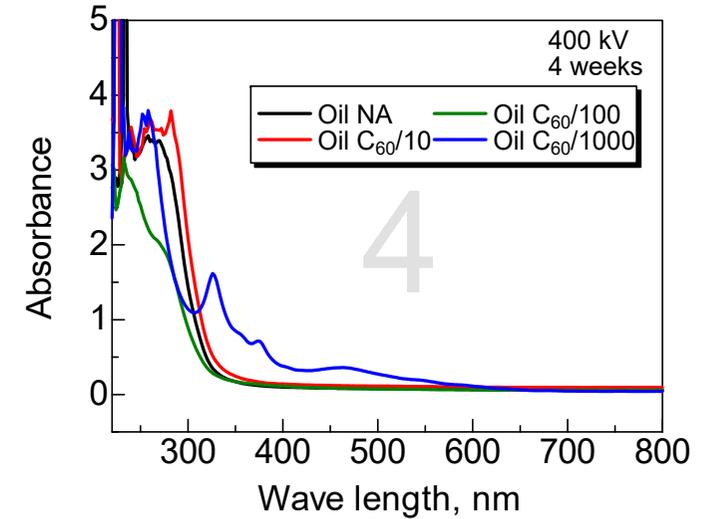
新油 0 week



加熱のみ 4 weeks



放電+加熱 4 weeks



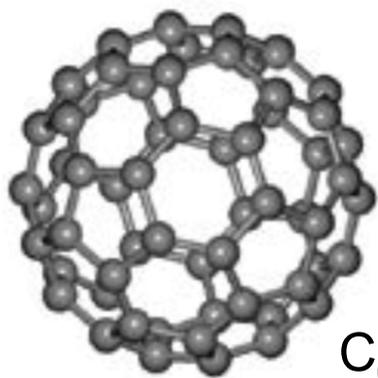
- ラジカルトラップに伴い
330 nm付近のピークがシフトせずに減少・消失

330 nm ?



ラジカルトラップに伴って
フラレーンの吸収を示す構造に変化がある

芳香族との比較



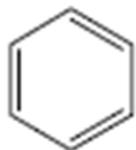
C₆₀ (FLN)

- ▶ 非平面的な共役系 (1)
- ▶ 五員環と六員環で構成

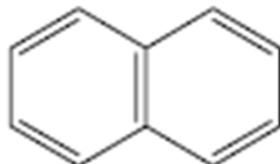
五員環：常磁性，反芳香族性

六員環：反磁性，芳香族性

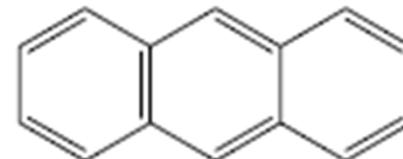
代表的な芳香族



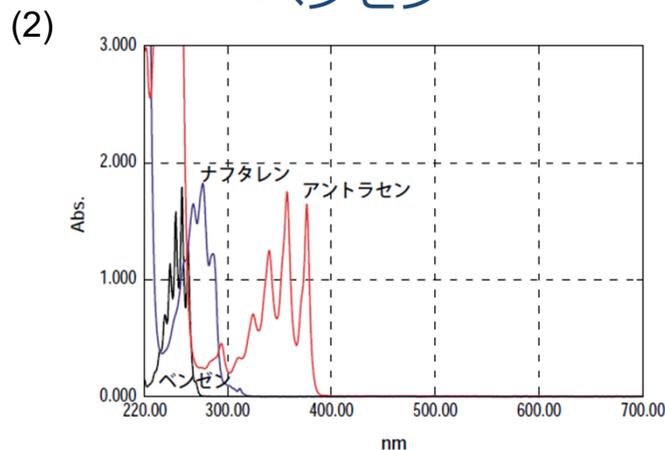
ベンゼン



ナフタレン



アントラセン



物質	吸収ピーク	モル吸光係数
ベンゼン	225 nm	180
ナフタレン	286 nm	3600
アントラセン	375 nm	7100

フラーレンの330 nm付近の吸収ピークは六員環由来

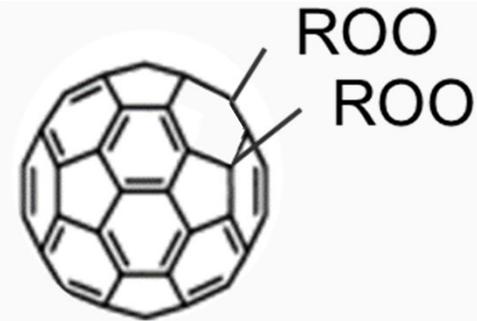
Ref. (1) A.F.Shestakov : Reactivity of Fullerene C₆₀, 78 (2008) 811-821.

Ref. (2) 島津製作所：紫外可視吸収と有機化学構造との関係 https://www.an.shimadzu.co.jp/aplnotes/uv/an_a331.pdf 2022年2月現在

反応後のフラレン



ラジカルトラップ前



ラジカルトラップ後



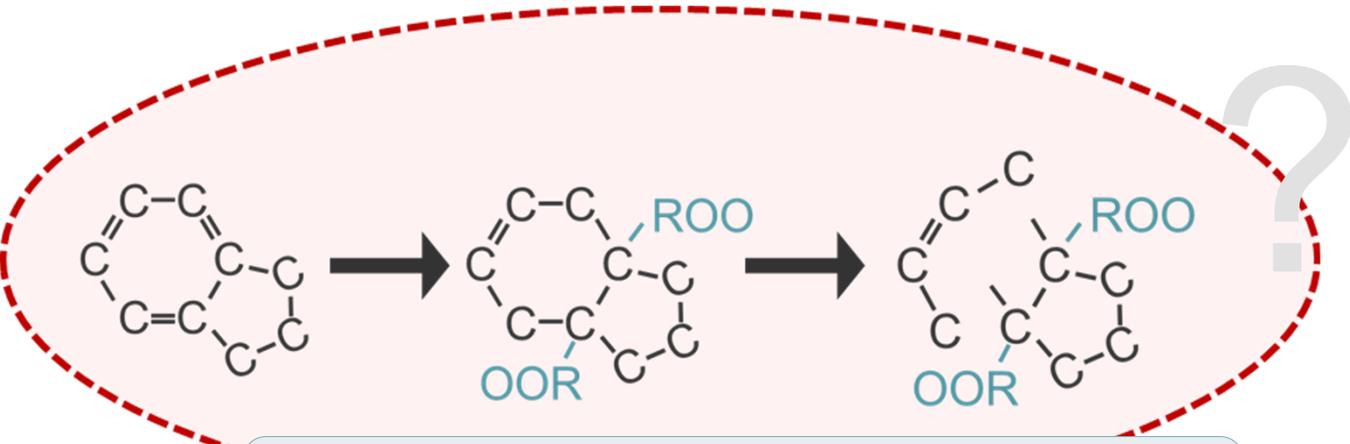
ラジカルトラップにより共役系が崩れているが
ピークのシフトが観察されない



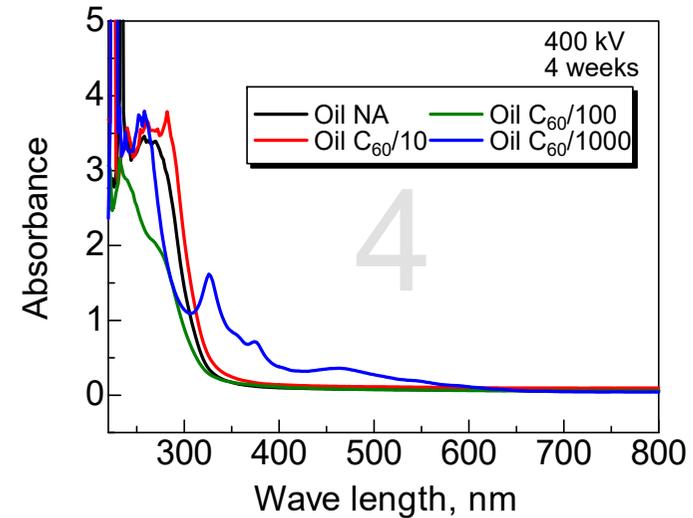
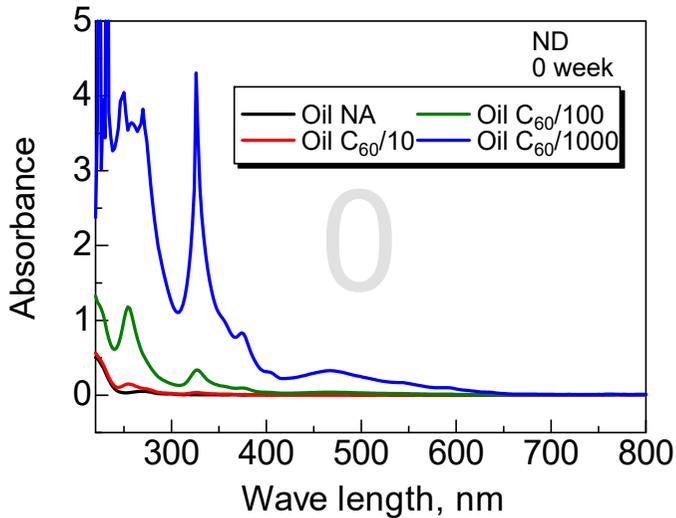
<予想>

- ✓ フラレンの構造が崩壊した
- ✓ ラジカルトラップ後のフラレンは未反応の六員環を含んでいても吸収しない

反応後のフラレン



二重結合が切断されて歪みが生じ
球状を保つことができなくなり崩壊?

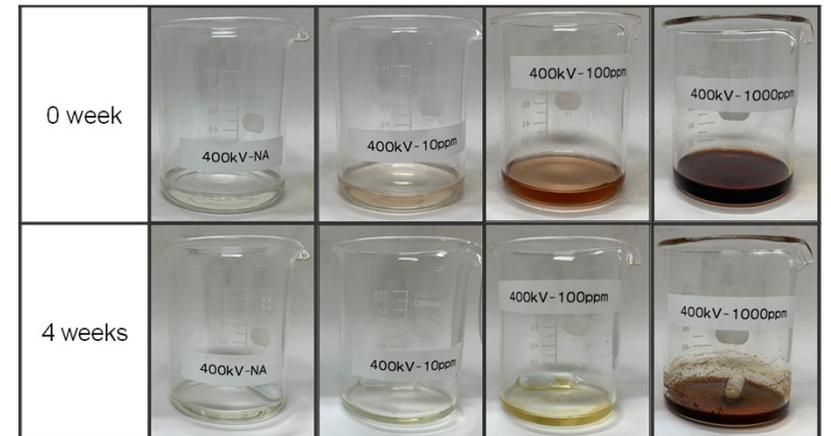
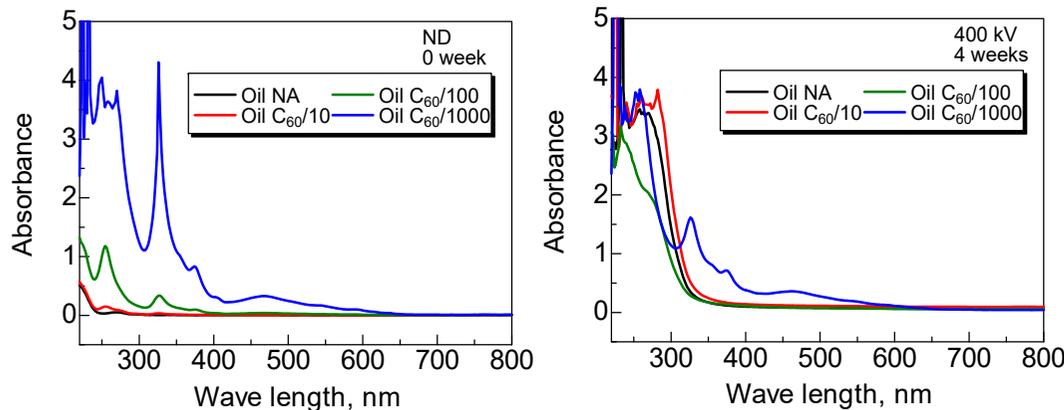


330 nm付近のピークの減少・消失は
フラレンの崩壊を示唆

新たに見いだしたこと

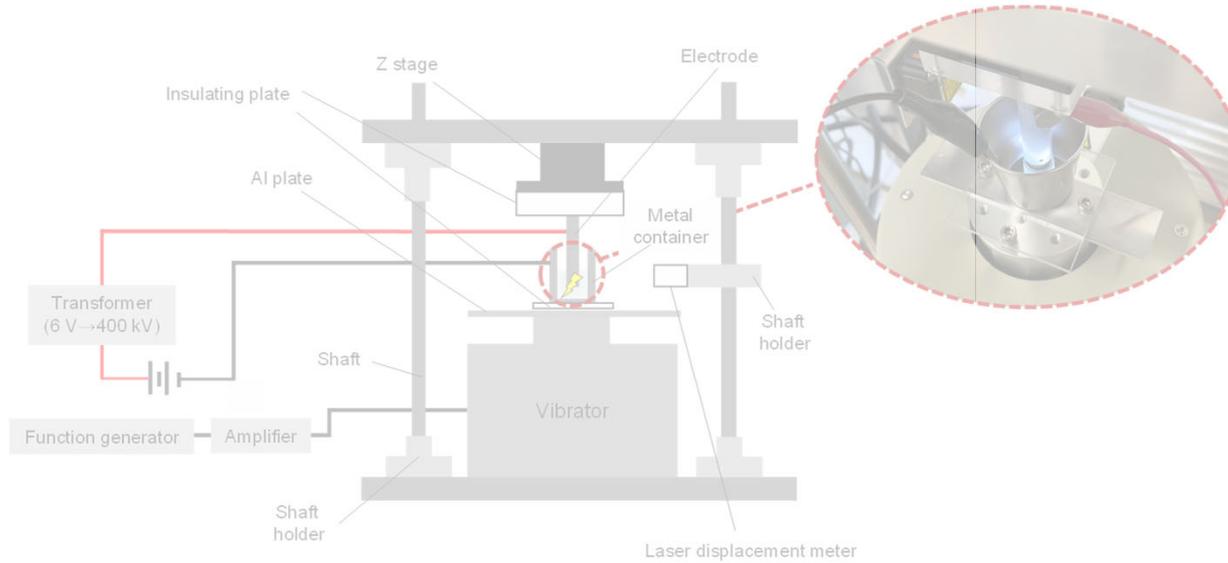
フラーレン添加量の異なる試料油中で放電を発生させ、それらを4週間加熱保持し、ラジカルトラップに伴う変化をFT-IRおよび紫外可視分光光度計を用いて分析した。

1. フラーレンはラジカルトラップに伴い、330 nmの吸収ピークが減少する。
2. フラーレンはラジカルトラップに伴って変色し、構造変化する。



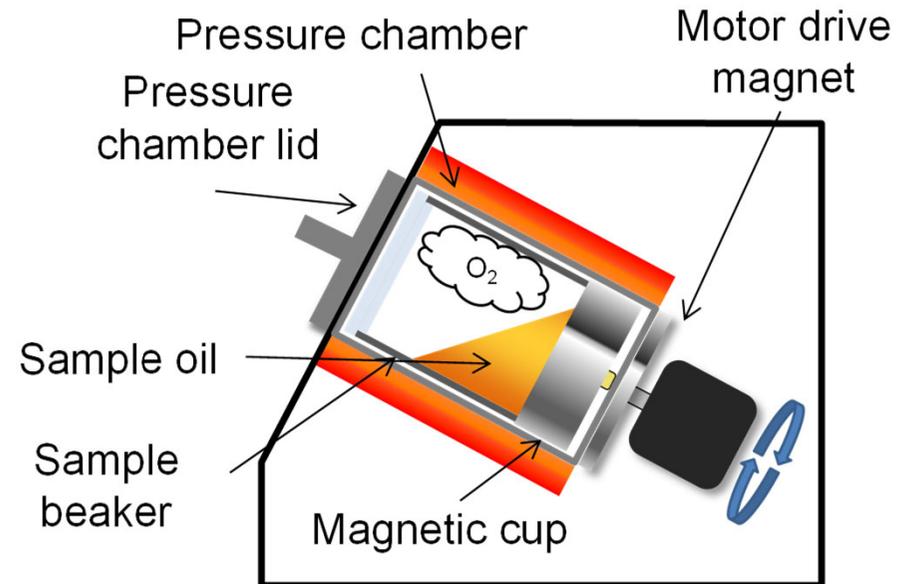
検証方法

2通りの酸化劣化試験



実施例(1)
油中放電試験

実施例(2) 高温酸化試験



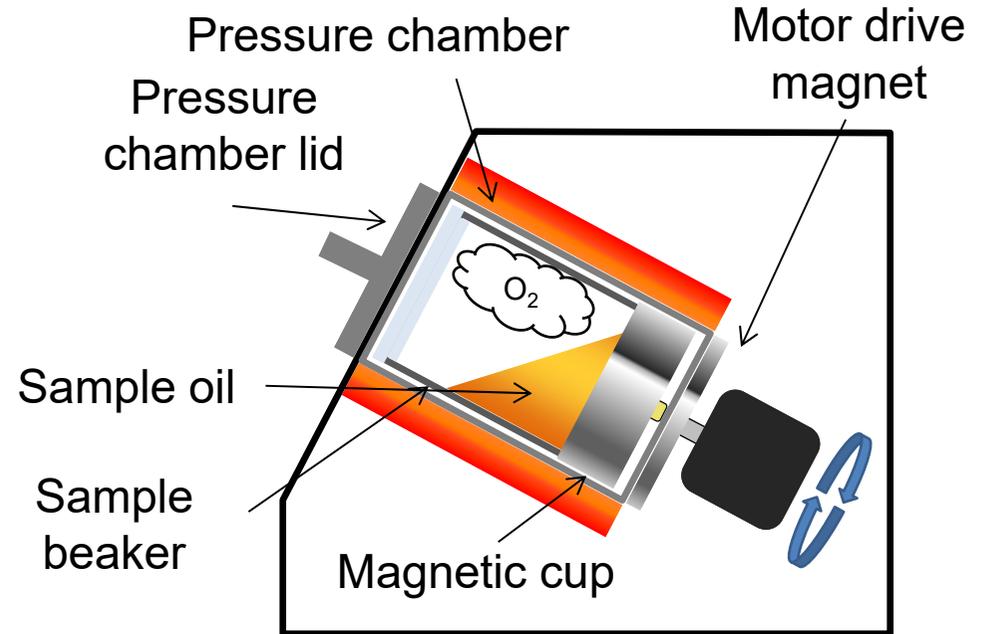
RPVOTを用いた模擬酸化油

短時間で酸化油の作製が可能

酸素を充填し高温で加熱
→酸化に伴い圧力が低下



酸化度が異なる油を作製

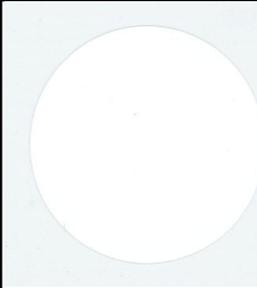
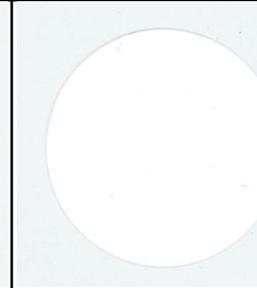
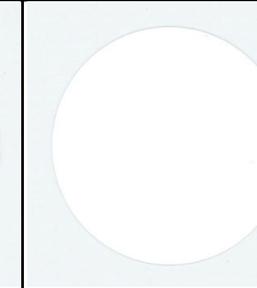
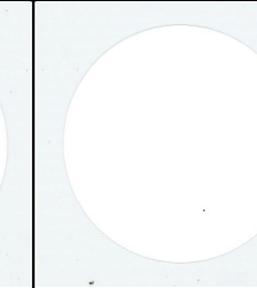
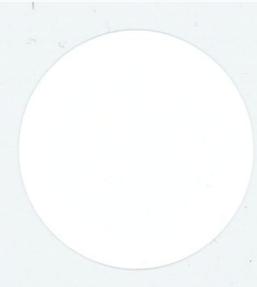
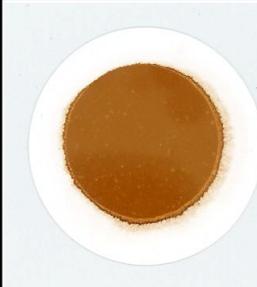


Test conditions

Change in pressure, PSI	1, 3, 5, 7
Sample oil, g	50 ± 0.5
Pressure, PSI	90 ± 0.2
Temperature, °C	130
Rotational speed, rpm	100 ± 5

1 PSI=6.9 kPa

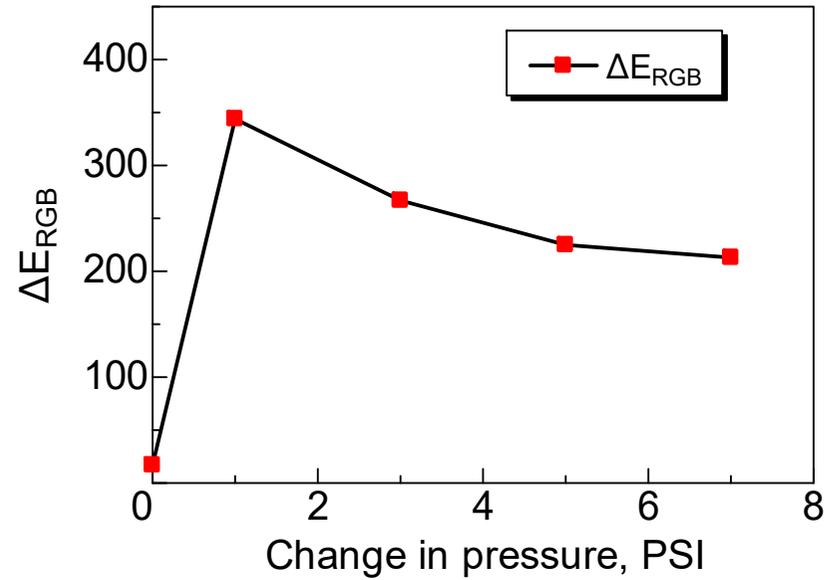
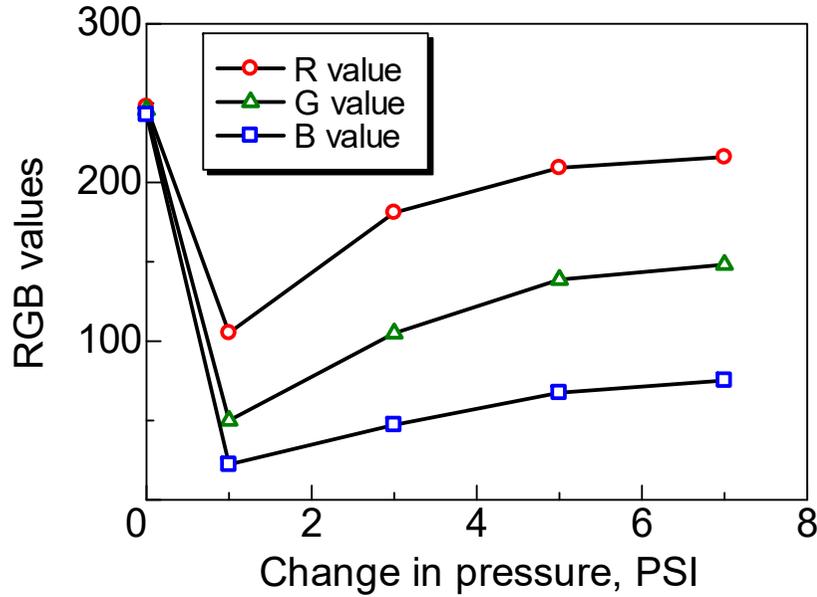
フラーレン添加油のパッチ画像

Change in pressure, PSI	0	1	3	5	7
基油(比較用)					
フラーレン 添加油					

※上澄みを使用

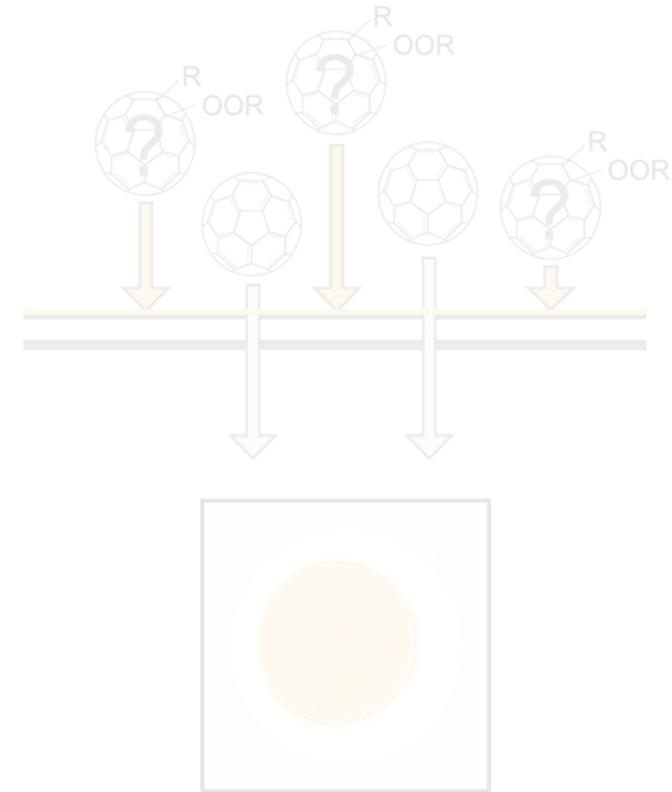
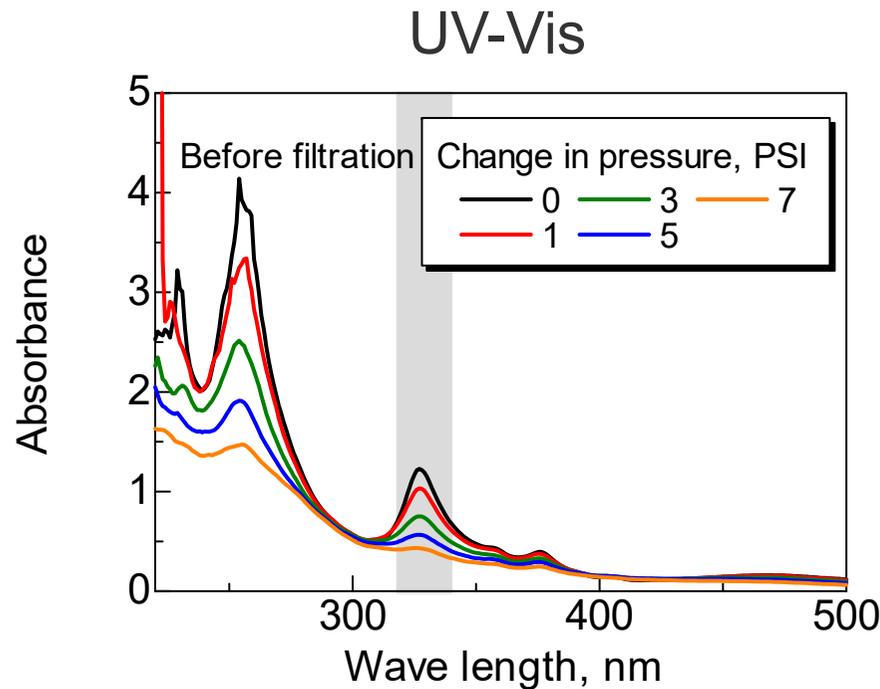
- 基油ではパッチが着色しない
- フラーレン添加油も新油 (0 PSI) ではパッチが着色しない
- ラジカルトラップに伴いパッチが**淡色化**した

パッチ表面の色パラメータ



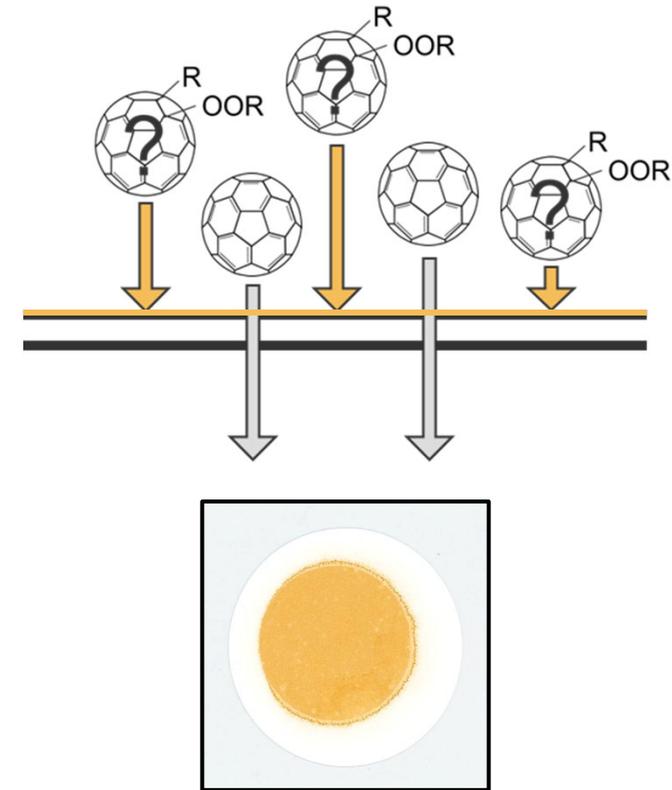
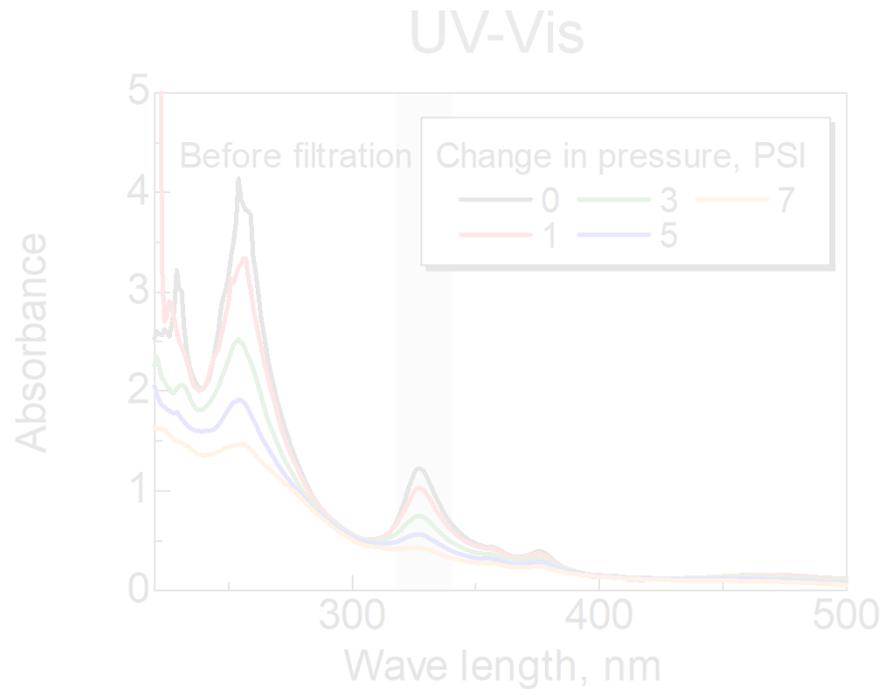
➤ ラジカルトラップに伴いRGB値が増加し、 ΔE_{RGB} が減少

パッチの色を用いた劣化診断



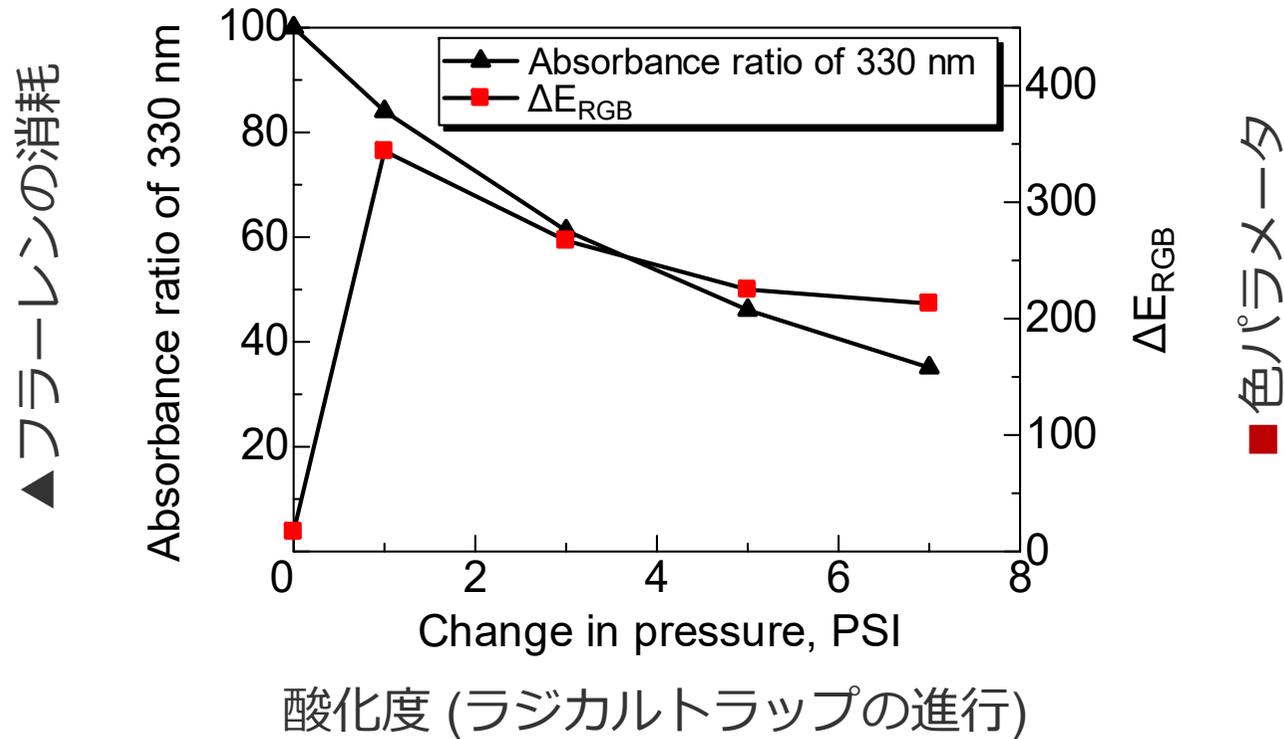
- ラジカルトラップに伴って330 nmの吸光度が減少し、それは変質物の増加を示唆し、未反応のフラレーンの消耗を検知している
- ラジカルトラップによって変質したフラレーンはパッチを着色させ、変質物の増加に伴って ΔE_{RGB} が減少する

パッチの色を用いた劣化診断



- ラジカルトラップに伴って330 nmの吸光度が減少し、それは変質物の増加を示唆し、未反応のフラレーンの消耗を検知している
- ラジカルトラップによって変質したフラレーンはパッチを着色させ、変質物の増加に伴って ΔE_{RGB} が減少する

新たに見いだしたこと



ラジカルトラップに伴う ΔE_{RGB} の減少は
フラーレンの消耗を検知する指標として期待できる

パッチの色を用いた劣化診断の可能性

実用化に向けた課題

- 現在、無添加鉱油について適用が可能なところまで検証済み。しかし、他の基油（合成油等）について未検証である。今後、他の基油について実験データを取得し、実機に適用していく場合の条件設定を行っていく。
- 汎用化に向けて、パッチ利用のオフラインの方法から色センサ利用のオンラインの方法に拡張できるように技術を確立する必要もある。

企業への期待

- 企業との共同研究により、潤滑診断の必要性を感じている実機を対象にして油の状態監視を長期的に行い、実験データを取得しながら本手法の適用条件等を明らかにしていく。
- 潤滑油状態監視のための油分析のコスト低減を図りたい企業、製品の信頼性に対して油の状態監視法という付加価値を付けたい企業には、本技術の導入が有効と思われる。

本技術に関する知的財産権

- 発明の名称 :
フラレン含有体の酸化度判定方法、潤滑油の酸化度判定方法、
潤滑油の酸化度判定セット、潤滑油の酸化度判定装置および
システム
- 出願番号 : 特願2022-082080
- 出願人 : 福井大学
- 発明者 : 本田 知己、高崎 大暉

本技術に関する学術論文

潤滑油中フラーレンの酸化防止効果とラジカル捕捉メカニズムの解明 (第1報)

– ラジカル捕捉後のフラーレン化合物に関する一考察 –

高崎大暉, 本田知己, 今 智彦, 八木 渉

トライボロジスト, 68, 6 (2023) 411-419.

潤滑油中フラーレンの酸化防止効果とラジカル捕捉メカニズムの解明 (第2報)

– ラジカル捕捉後のフラーレン化合物と劣化診断法の開発 –

高崎大暉, 本田知己, 今 智彦, 八木 渉

トライボロジスト, 68, 10 (2023) (in print)

Radical Scavenging Mechanism and Antioxidant Effect of Fullerenes in Lubricating Oils (Part 3) – Antioxidant Performance of Fullerenes Compared to Conventional Lubricant Antioxidants –

D. Takasaki, T. Honda, T. Kon

Tribology Online, 18, 12 (2023) (under review)

本技術に係わる基礎研究の経歴

- 2007年～2009年
科学研究費補助金（基盤研究(C)）に採択
- 2010年～2012年
科学研究費補助金（基盤研究(C)）に採択
- 2013年～2015年
科学研究費補助金（基盤研究(C)）に採択
- 2021年～2023年
科学研究費補助金（基盤研究(C)）に採択

本技術に係わる産学連携の経歴

- 2009年 JST シーズ発掘事業に採択
- 2010年 JST 外国特許出願支援制度に採択
- 2011年 JST A-STEP(FSタイプ)事業に採択
- 2012年 JST 知財活用促進ハイウェイ事業に採択

- 2006年～2022年 のべ41社の企業と共同研究

【油状態監視装置】



お問い合わせ先

福井大学 産学官連携本部
コーディネーター 三浦 一男

TEL 0776-27-8956

FAX 0776-27-8955

e-mail office@hisac.u-fukui.ac.jp