

2020年11月13日(金)

C会場

石油製品

[2C07] 受賞講演（技術進歩賞）

司会:萩原 和彦(コスモ石油(株))

13:15 ～ 13:45 C会場 (3F・中会議室C1-2)

[2C07] ステンレス鋼用塩素フリー加工油の開発

○高木 智宏¹、柴田 潤一¹、北村 憲彦²、村尾 卓児³（1. ENEOS(株)、2. 名古屋工業大学、3. (株)野口製作所）

13:15 ～ 13:45

B会場

石油製品

[2B14-15] 石油製品

司会:萩原 和彦(コスモ石油(株))

14:15 ～ 14:45 B会場 (3F・中会議室B3)

[2B14] IMO（International Maritime Organization：国際海事機関）規制適合油の製造と課題

○鈴木 和貴¹、鎌田 健裕¹、雨宮 正臣¹（1. ENEOS株式会社）

14:15 ～ 14:30

[2B15] ダイレクトヒーティング搭載 GCを用いた装置集約によるヘリウム削減対策

○中野 一生¹、木村 一彦¹（1. ENEOS株式会社水島製油所品質管理グループ）

14:30 ～ 14:45

石油製品

[2C07] 受賞講演（技術進歩賞）

司会:萩原 和彦(コスモ石油(株))

2020年11月13日(金) 13:15 ～ 13:45 C会場 (3F・中会議室C1-2)

[2C07] ステンレス鋼用塩素フリー加工油の開発

○高木 智宏¹、柴田 潤一¹、北村 憲彦²、村尾 卓児³（1. ENEOS(株)、2. 名古屋工業大学、3. (株)野口製作所）

13:15 ～ 13:45

ステンレス鋼用高性能塩素フリー加工油の開発

(ENEOS(株)*・名工大**・(株)野口製作所***)

たかき ともひろ* しばた じゅんいち きたむら かずひこ** むらお たくじ**
○高木 智宏・柴田 潤一*・北村 憲彦・村尾 卓児**

1. はじめに

絞り・しごき加工といった塑性加工において、摩擦低減や焼付きを防止するために塗布する潤滑油には、極圧添加剤が配合される場合が多い。代表的な極圧添加剤は、塩素系、硫黄系およびリン系などの化合物であり、その中でも塩素系極圧添加剤の焼付き防止性能は非常に優れる。しかし、塩素を含む廃液の焼却処理によるダイオキシンの発生や特定の塩素化パラフィンに対する発がん性の懸念など、塩素系極圧添加剤には環境汚染や安全性の問題がある。欧州では、2004年から原則的に短鎖塩素化パラフィン（炭素数10-13）の金属加工での使用が規制されている。現在、日本国内では塩素系極圧添加剤を配合した加工油（以下、塩素系加工油という）を使用することはできるが、廃棄する際に塩素系化合物を使用しない加工油との分別義務がある²⁾。また、塩素系加工油を廃棄する費用は塩素非含有油に比べて数倍から30倍程度と極めて高い³⁾。

これら実用上の理由と環境配慮から、多くの金属加工では塩素フリー加工油への切り替えが進められている⁴⁾。しかし、ステンレス鋼の一部の加工において、塩素フリー加工油への切り替えが進んでいない。ステンレス鋼はクロムの不動態皮膜に覆われており、耐食性に優れる反面、極圧添加剤が反応しづらく、摩擦低減や焼付き防止に寄与する潤滑膜を形成しにくい⁵⁾。また、ステンレス鋼は加工硬化しやすいため、加工中に被加工材と金型（工具）との面圧が非常に高くなり、非常に厳しい潤滑条件となる。このようなステンレス鋼に対する加工をはじめとした一部の難加工では、現在も塩素系加工油が多用されている。全国工作油剤工業組合が金属加工メーカーに調査した結果、塩素フリー加工油へ切り替えできない理由の53%が「技術的に困難、もしくは性能と価格」であった⁶⁾。

また、ステンレス鋼を用いた実加工ライン（多段絞り・しごき加工）において、市販の塩素系加工油と数種類の塩素フリー加工油を評価した結果、2006年当時の塩素フリー加工油はいずれも不十分な性能であり、金型寿命が塩素系加工油対比で10分の1未満であった⁷⁾。すなわち塩素系加工油使用時と比較して、金型交換に要する時間や人件費が、塩素フリー加工油では10倍以上要することになる。したがって、製造現場は高性能な塩素フリー加工油を強く望んでいる。

2. しごき加工の潤滑油評価方法

加工油の開発において、実加工ラインから得られるデータは貴重である。しかし、実加工ラインを使用し

た評価は多大なコストと労力を要する。そこで、油剤開発に先んじて、実加工ラインと相関性が高く、簡易的に油剤の潤滑性能を評価できる手法（しごき加工の実験室評価方法）の開発を行った。過去にも実機と相関する実験室評価法は数多く検討されている^{8) 9)}。多くの実験室評価法の課題は、実機と比較して摺動部位の面圧が低く、また試験速度も低いため、実機の摺動状態を模擬できていないことである。我々が提案した内面しごき試験の概要をFig. 1に示す。本試験では、実際の絞り加工で成形し加工硬化した円筒状の試験片を用い、油圧プレス機にアキュムレータを接続して高速で試験を行う。これにより実機の摺動状態（高面圧、高温）を再現することを試みた。なお、通常のパンチ等の工具を用いると、工具に発生した焼付きの観察や修復に多大な労力を要すること、また修復に伴う工具の形状あるいは表面粗さの変化が修復後の試験結果に大きな影響を及ぼすことから、工具ではなく、寸法・品質が一定で、かつ安価に入手できる軸受用鋼球を用いた。

油剤性能の評価可否を判断するため、各々40℃動粘度が約200 mm²/sの市販の塩素系加工油CI-1、塩素フリー加工油S-5および添加剤が未配合のパラフィン系鉱油VG200を試験した。Fig. 2に試験片内面を光学顕微鏡で撮影した写真を例示する。CI-1では、しごきにより表面が磨かれ平滑になり、また良好な潤滑状態の際に観られるオイルピットらしき白い点を観察することができる。一方、S-5やVG200では、オイルピットが消失して、しごき方向にそって発生した重度の傷や焼付きが生じた。このように試験片内面の表面状態により、加工油の焼付き防止性能を評価することが分かった。

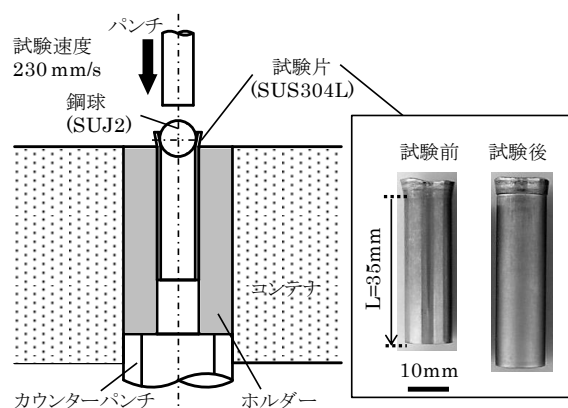


Fig. 1 内面しごき試験概要

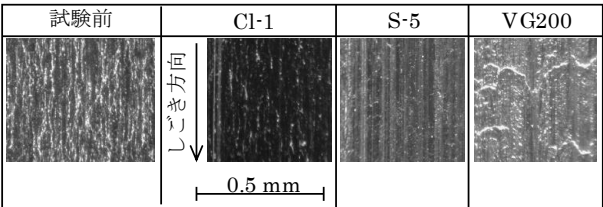


Fig. 2 内面しごき試験後の試験片内面

3. 塩素フリー加工油の開発

3.1 硫黄系極圧剤の選定と配合比率の検討

塩素系極圧添加剤の代替添加剤として、硫黄系やリン系の極圧添加剤が用いられている。リン系極圧添加剤を主体的に用いた高性能な加工油を開発した事例はあるが、リン系極圧添加剤は種類により金属（鉄系）を腐食させ、被加工材の変色や装置に損害を与える可能性がある。また、一部のリン系極圧添加剤は、加水分解しやすいため、加工油に配合するとスラッジの発生源となる場合がある。そこで、本油剤開発では硫黄系極圧添加剤を選定し、主体的に用いることにした。

試験に用いた市販の硫黄系極圧添加剤の動粘度と硫黄含有量を Table 1、試験結果を Fig. 3 に示す。試験片内面の損傷状態を定量的に評価するため、試験片内面を周方向に二か所（試験片入口側と出口側）の表面粗さを測定した。粗さが小さいほど損傷が少なくいこととなり、サンプル D が最も優れた焼付き防止性能を有していた。なお、サンプル B は最も多く硫黄を含有するものの、表面粗さが大きく、焼付き防止性に劣っていた。硫黄系極圧添加剤の性能は硫黄含有量だけでなく、分子構造に大きく影響を受けると推察した。

硫黄系極圧添加剤を評価した試験片摺動部を X 線光電子分光法（XPS）にて分析した。XPS により検出された主要元素を Table 2 に示す。また、硫黄系極圧剤の材料表面への反応性を論ずるため鉄に対する硫黄の検出比（S/Fe）を算出し、併せて記載する。優れた焼付き防止性能を示したサンプル D の S/Fe が最も高く、表面から硫黄が強く検出された。焼付き防止性能に優れる加工油ほど、摺動部から加工油由来の元素が強く検出されることが報告されている¹⁰⁾。本結果においても同様の傾向となり、サンプル D が摺動部で反応し、より密な潤滑膜を形成し、この潤滑膜が優れた焼付き防止性能に寄与したと考えられる。硫黄元素に着目し、サンプル D の S2p のスペクトルを Fig. 4 に示す。各イオンの結合エネルギーは測定条件によって多少異なるが、過去の文献を参考にすると¹¹⁾、硫化鉄は 160.2～162.8eV、硫酸鉄は 167.7～168.9eV にそれぞれ検出される。サンプル D では 2 つのピークが検出されるが、硫化鉄の比率が高い潤滑膜を形成していることが分かった。

次に、サンプル D に過塩基性カルシウムスルホネー

トとジアルキルジチオリン酸亜鉛（ZDDP）を配合し、潤滑性能の向上を試みた。金属加工油の分野において、硫黄系極圧添加剤と過塩基性スルホネートの併用効果は古くから知られており¹²⁾、硫黄系極圧添加剤の性能を向上させることを目的に適用を検討した。また、ZDDP はプレス成形においても有効な添加剤であることが報告されている⁸⁾。これら 3 種類の添加剤を併用した際、配合比率により性能が大きく異なり、我々は硫黄系極圧剤単体よりも性能を向上させる良好な配合比率を見出すことに成功した¹³⁾。

Table 1 市販の硫黄系極圧剤

	動粘度、mm ² /s		硫黄含有量、mass%
	40℃	100℃	
A	42	7	18
B	44	5	39
C	43	8	20
D	308	25.3	28

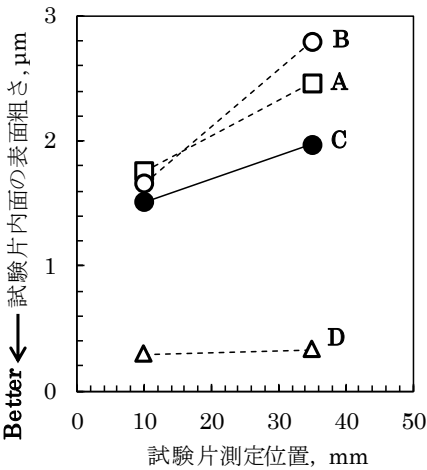


Fig. 3 硫黄系極圧剤の選定結果

Table 2 XPS 分析結果（主要元素）

	C	O	S	Fe	S/Fe
A	55.8	34.1	2.6	7.5	0.35
B	39.5	43.0	4.2	13.3	0.32
C	50.7	37.6	3.2	8.5	0.38
D	55.8	33.2	4.4	6.6	0.67

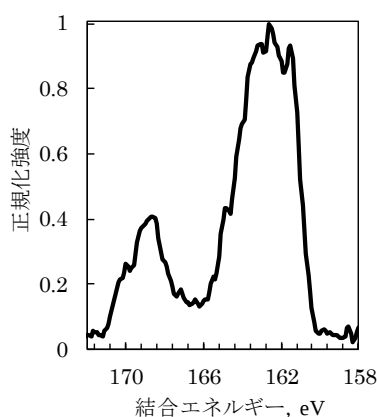


Fig. 4 XPS 分析結果（結合エネルギー）

3.2 実加工ラインでの評価

実験室評価方法で良好な性能を示したサンプルを実機試験で評価した。実加工ラインは深絞り加工としごき加工を含む十数段の多段成形により構成され、第 1 工程と最終工程で成形された加工物を Fig. 5 に示す。被加工材にはオーステナイト系ステンレス鋼 SUS304L を用いた。

Fig. 6 に加工物に焼付き等の損傷が生じない最大連続加工個数を示す。CI-1 が市販の塩素系加工油、S-2～S-7 は塩素フリー加工油であり、結果は文献⁷⁾から引用した。T-11 は、我々が開発した油剤である。本加工ラインは、1 日の最大生産個数は約 10,000 個である。塩素系加工油では連続 10,000 個の加工が可能であったのに対し、2006 年当時の市場の塩素フリー加工油は最大でも 1,000 個に未達であった。一方、T-11 は塩素系加工油と同等の連続 10,000 個の加工を達成した。また、T-11 を用いて加工した 1 個目と 10,000 個目の最終加工物の光学顕微鏡観察を Fig. 7 に示す。両加工物の表面には大きな損傷は観察されず、加工初期から最後まで良好な加工が行えていることが分かった。また、加工物の表面には多数のオイルピットが存在し、加工油が保持されマイクロプールを形成したと推測される。これらの結果から、T-11 は優れた潤滑性能を有することが実証された。

T-11 を用いて加工した加工物の摺動部を XPS により分析した。検出された主要元素を Table 3 に示す。硫黄、カルシウム、リンおよび亜鉛が検出され、その中で硫黄とカルシウムが高く検出された。T-11 に配合されている添加剤由来の潤滑膜が形成されたと考えられる。主要元素のスペクトルを Fig. 8 に示す。S2p のスペクトルにおいて、162～164eV に強いピークが検出され、本ピークは一般的に硫化物として帰属される。被加工材の材質と T-11 に配合された添加剤を考慮すると、表面には主に硫化鉄が形成されていると考えられる。ただし、ZDDP 由来の硫化亜鉛も形成された可能性がある¹⁴⁾。一方、Ca2p と C1s のスペクトルに着目すると、約

347.5eV と約 289eV にピークが検出されていることから、カルシウムの化学種は炭酸カルシウムであると判断される¹⁵⁾。したがって、過塩基性カルシウムスルホネート由来の炭酸カルシウムが潤滑膜として形成されたと考えられる。本分析では、リンと亜鉛で 133eV と 1022eV にピークが検出されている。T-11 は 3 つの添加剤より構成されているため、XPS では詳細に同定することは難しいが、X 線吸収微細構造 (XAFS) での潤滑膜を分析した報告¹⁶⁾を参考にすると、亜鉛やカルシウムと反応したポリリン酸塩が形成されたと推測される。

T-11 は加工後の熱処理や洗浄といった後工程でも問題を生じず、塩素系加工油と同等の実用性能を有している。ただし、40°C 動粘度が約 400 mm²/s と高く、スプレー塗布する際などのハンドリング性に課題があった。そこで、構成される添加剤を見直し、類似した分子構造の化合物を選定して、動粘度を 150 mm²/s 以下にした。低粘度改良品でも同様の実機試験を行い、連続 10,000 個の加工に成功し、製品化に至った。

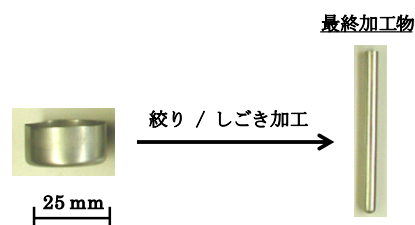


Fig. 5 第 1 工程と最終工程の加工物

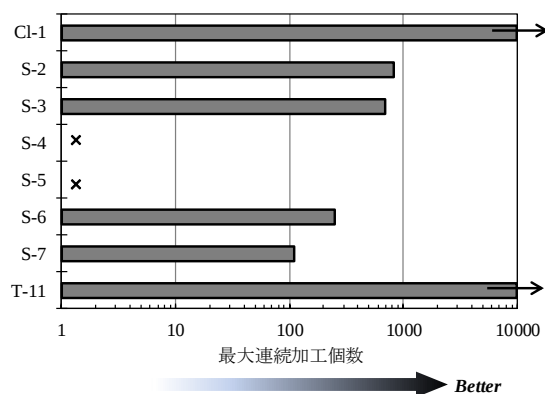


Fig. 6 実製造ラインの連続加工個数

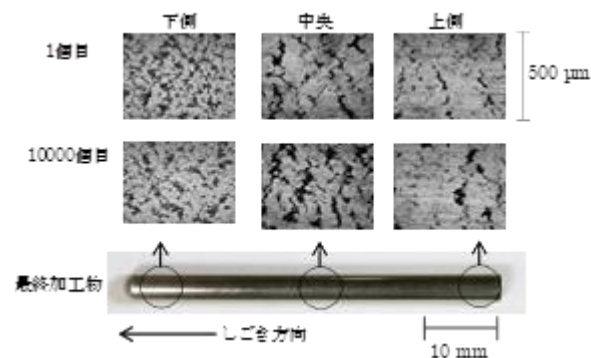
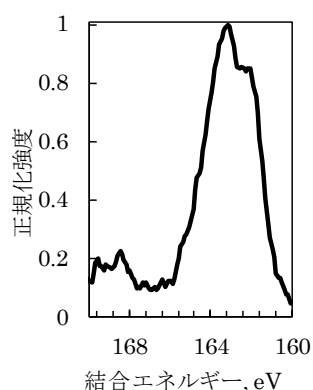


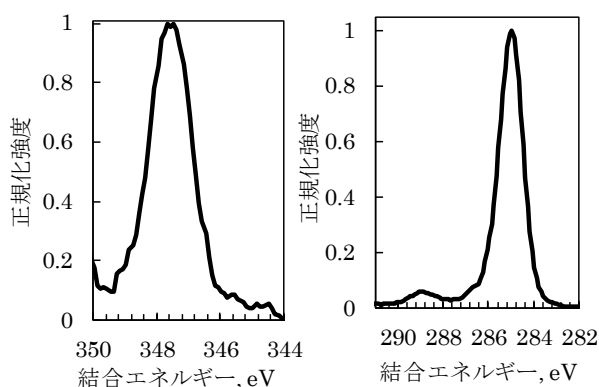
Fig. 7 T-11 を用いて製造した加工物

Table 3 加工物摺動部の XPS 分析結果（主要元素）

	C	O	P	S	Ca	Fe	Zn	Others
atom%	80.8	12.2	0.7	2.9	1.7	0.1	0.7	0.9

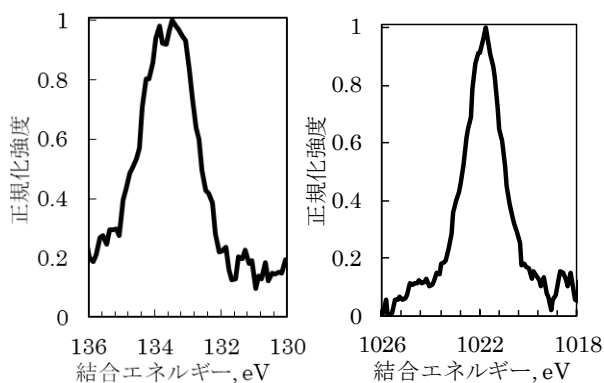


(a) S2p



(b) Ca2p

(c) C1s



(d) P2p

(e) Zn2p

Fig. 8 加工物摺動部の XPS 分析結果（結合エネルギー）

4. おわりに

難加工とされるステンレス鋼のしごき加工において、従来の塩素系加工油と同等以上の性能を有する高性能な塩素フリー加工油の開発に成功した。1章で述べたとおり、国内では塩素系加工油に対する厳しい法的規制は未だないが、我々を取り巻く状況を鑑みるに、環境

に対する規制は厳しくなることはあっても緩和されることはない。よって、今後も更なる規制強化が行われると推測される。そのような状況に直面する前から将来の規制動向を見据えた対策を事前にとことは、環境負荷低減策の早期実施や規制強化による産業の一時の停滞の回避という側面からも重要と考えられる。

ものづくりにおいて性能と環境、そしてコストを考える中で、今回開発した塩素フリー加工油が一つの選択肢となるならば幸いである。そして、我々は日々進化する潤滑油添加剤や表面処理を活用し、より一層の優れた潤滑技術を開発するためにも引き続き研鑽を積みたい。

- 1) 河合望, 堂田邦明, トライボロジスト, 30, (2), 96 (1985).
- 2) 潤滑油協会, “潤滑油リサイクルハンドブック”, (2000).
- 3) 岡田美津雄, トライボロジスト, 45, (11), 783 (2000).
- 4) 横田秀雄, 塑性と加工, 46, (528), 11 (2005).
- 5) T. Mang, “Encyclopedia of Lubricants and Lubrication”, (2014) Springer.
- 6) 全国工作油剤工業組合, 全工油 NET 塩素フリー関連情報. <http://www.zenkoyu.or.jp/enso.html>
- 7) 牧正幸, 森政樹, 北村憲彦, 山本素充, 村尾卓児, 第57回塑性加工連合講演会, 404T (2006).
- 8) 横田秀雄, 遠藤和彦, 亀塚大, 金井亮, トライボロジー会議 1999 秋, 281 (1999).
- 9) J.L. Andreasen, N. Bay, M. Andersen, E. Christensen, N. Bjerrum, Wear, 207, 1 (1997).
- 10) T. Ohmori, K. Kitamura, A. Danno, M. Kawamura, Wear, 155, 183 (1992).
- 11) 森誠之, 堀恭平, 玉井康勝, トライボロジスト, 27, (7), 505 (1982).
- 12) 若林利明, 横田秀雄, 岡嶋稔, 小倉茂稔, トライボロジスト, 39, (9), 784 (1993).
- 13) T. Takaki, K. Kitamura, J. Shibata, Mech. Eng. J., 5, (2), 1 (2018).
- 14) P. Njiwa, C. Minfray, T. L. Mogne, B. Vacher, J. M. Martin, S. Matsui, M. Mishima, Tribol. Lett., 44, 19 (2011).
- 15) N. Han, L. Shui, W. Liu, Q. Xue, Y. Sun, Tribol. Lett. 14, (4), 269 (2003).
- 16) E. S. Yamaguchi, P. R. Ryason, Tribol. Trans., 46, (4), 534 (2003).

石油製品

[2B14-15] 石油製品

司会:萩原 和彦(コスモ石油(株))

2020年11月13日(金) 14:15 ～ 14:45 B会場 (3F・中会議室B3)

[2B14] IMO（International Maritime Organization：国際海事機関）規制適合油の製造と課題

○鈴木 和貴¹、鎌田 健裕¹、雨宮 正臣¹（1. ENEOS株式会社）

14:15 ～ 14:30

[2B15] ダイレクトヒーティング搭載 GCを用いた装置集約によるヘリウム削減対策

○中野 一生¹、木村 一彦¹（1. ENEOS株式会社水島製油所品質管理グループ）

14:30 ～ 14:45

IMO（International Maritime Organization：国際海事機関）規制適合油の製造と課題

(ENEOS 株式会社 仙^{すずき}台製油所)○鈴木^{かずき} 和貴・鎌田^{かまだ} 健裕^{たけひろ}・雨宮^{あめみや} 正臣^{まさおみ}

1. 緒言

IMO（International Maritime Organization：国際海事機関）による新たな規制として、2020 年 1 月 1 日より世界の一般海域における船舶用燃料油（VLSFO）の硫黄分含有率の上限が 3.5mass% から 0.5mass%に引き下げられた。これまで VLSFO は減圧残差油や常圧残差油といった未脱硫重油を主基材油として製造されてきたが、新たな規制の施行によりこれらの基材油の使用が難しくなった。

Table 1 に IMO 規制強化後の VLSFO 規格の代表的なものを示した。製造所毎の特徴によるが、IMO 適合 VLSFO 製造においては脱硫重油を主基材油とし、硫黄規格および動粘度規格等を満足する範囲で脱硫減圧軽油や LCO などをブレンドして製造する。その際、主基材油である脱硫重油は直接脱硫装置 (RDS) 等で 0.3～0.7mass%程度まで硫黄分を低減する必要がある。一般的に RDS での深度脱硫は生成油の安定性を損ないスポットテスト等でセジメント(Sed)等が検出されることがある。また、Sed が検出されなくとも他油種とのブレンドで Sed が発生する可能性が否定できないなど生成油の安定性には、これまで以上に注意を払う必要がある。そのため、IMO 規制強化以前に比較し、全セジメント (ISO10307-2) に関する挙動が着目されるようになってきた。

本報告では Sed 生成の防止を目的とし、Sed 生成メカニズムに関する知見を得るため Sed が検出された RDS 重油の組成および Sed の物性を調査し考察した。

Table 1 船舶燃料規格

硫黄分	0.5mass%以下
動粘度 (50℃)	20mm ² /s 以上
全セジメント	0.1mass%以下
引火点	60℃以上

2. 実験

2.1 試料

ENEOS (株) 仙^{すずき}台製油所 RDS (52,000BSD) より採取した RDS 重油 (全 Sed:0.00～0.25 mass%) を検討用試料として用いた。

2.2 分析条件

全 Sed の測定は ISO10307-2 にて行った。RDS 重油の組成分析は TLC/FID にて行った。全 Sed 測定を実施したフィルタ上の堆積物の組成分

析はリガク社製蛍光 X 線装置 (ZSX Primus IVi) にて行った。

3. 結果

3.1 脱硫重油の組成と全 Sed について

Table2 に全 Sed 量と相対芳香族 (芳香族+レジ^ン+アスファルテン) 分解率 (AR) および相対飽和分増加率 (SA) の関係を示した。Sed の生成とともに AR および SA とともに増加しているが Sed 生成量との明確な相関は見られなかった。RDS 原料油の原油構成等を層別し、より詳細に調査する必要があることが分かった。

Table 2 全セジメント量と AR および SA の関係

全セジメント mass%	AR	SA
0.01 以下	100	100
0.02	118	116
0.03	108	109
0.04	112	104

3.2 セジメントの蛍光 X 線分析

保存劣化により Sed 濃度が 0.25mass%となった試料を Sed が検出されなかった脱硫重油にて希釈し全 Sed 試験実施後、フィルタ上堆積物の蛍光 X 線分析結果を Fig.1 に示した。相対硫黄含有量と全 Sed 量にはよい相関がみられた。酸化劣化によって生じた Sed 中には一定割合の硫黄原子が含まれており、酸化挙動への関与、または易酸化アスファル^{テン}の特徴をなすものか、今後詳細な分析を実施する必要があることが判明した。

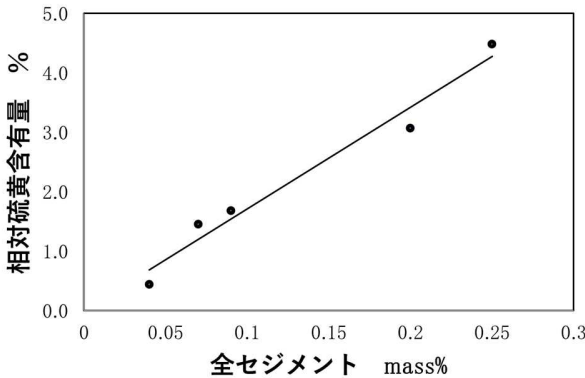


Fig1 Sed 検出量と相対硫黄含有量

4. 参考文献

1) ISO10307-2

ダイレクトヒーティング搭載 GC を用いた装置集約による
ヘリウム削減対策

(ENEOS（株）水島製油所)○中野 ^{なかの} 一生・木村 ^{きむら} 一彦 ^{かずひこ}

1. 緒言

石油化学製品の BTX の定量は、JIS K 2435 に準拠した GC 法で実施している。前回、装置集約による作業効率化とキャリアガスのヘリウムガス削減が可能であることが確認できた。今回、各成分の相対感度を求め現行 GC から 9000GC へ移行が可能であるかの検討を行った。

2. 実験

2.1 試料

下記の濃度の試料を用いた。(15 本)

Table 1 Sample	mass%
ベンゼン	0.01～10.00
トルエン	0.01～20.00
エチルベンゼン	0.01～10.00
p-キシレン	0.01～10.00
m-キシレン	0.01～70.00
o-キシレン	0.01～40.00
C9 アロマ分	0.01～30.00
非芳香族分	0.01～30.00

2.2 検討条件

今回の検討にあたり、前回検討したカラムより高温に耐えられる DB-HeavyWAX に変更した。

また、JIS に規定されている相対感度係数の設定を 9000GC で行い、現行法との比較を実試料を用いて行った。

Table 2 Gas chromatographic conditions

カラム	DB-HeavyWAX 30m×0.25mm×0.25μm
昇 温	45℃(1min)～80℃～240℃(10min) at 5℃/min、80℃/min
注入口	250℃
検出器	FID、250℃、24cm/sec
注入法	スプリット 1/100

Table3 Relative sensitivity coefficient

ベンゼン	0.980
トルエン	0.989
エチルベンゼン	0.996
p-キシレン	0.987
m-キシレン	1.000
o-キシレン	0.993
C9 アロマ分	0.993
非芳香族分	1.070

3. 結果

3.1 定量結果の比較と繰り返し精度

現行法と 9000GC 法では、ほぼ同等の定量結果が得られ、JIS で定められている室間再現許容差内であることが確認できた。カラムの変更などにより分離度が上がったことでスプリット比も前回の 1/500 から 1/100 に抑えられた。

Table4 Sample A Comparative data mass%

	現行法	9000GC	差
ベンゼン	0.01	0.01	0.00
トルエン	0.42	0.49	0.07
エチルベンゼン	7.97	7.88	-0.09
p-キシレン	1.42	1.41	-0.01
m-キシレン	59.88	60.20	0.32
o-キシレン	29.98	29.71	-0.27
C9 アロマ分	0.01	0.01	0.00
非芳香族分	0.31	0.29	-0.02

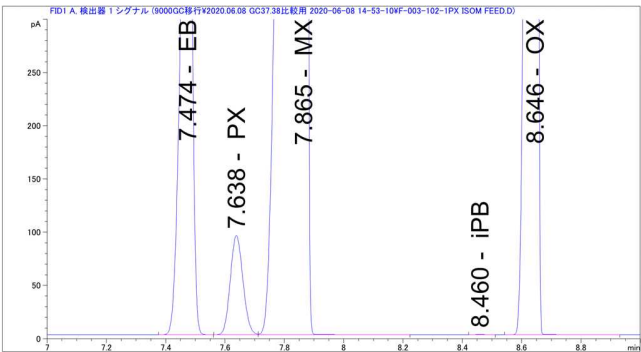


Fig1 Separation check(p,m-Xylene) 1/100

3.2 効率化とヘリウムガス削減

測定時間について、現行法では 55 分/本かかるのに対し 9000GC では 15 分/本で測定できることが確認でき約 1/4 に短縮できる。また、キャリアガスのヘリウムを約 1/3 に削減することが可能になった。

4. 参考文献

- 1) JIS K 2435-1,2,3(ベンゼン,トルエン,キシレン)
- 2) ダイレクトヒーティング技術を搭載した次世代 GC による高速高分離カラムでの BTX の分析
石油学会鳥取大会 2017
JXTG エネルギー（株）木村 一彦