

## 油中汚染物混入量と種類がメンブランパッチの色に及ぼす影響

本田 知己\*

### Influence of the Contaminant Amount and Its Type in Oils on the Membrane Patch Color

Tomomi HONDA\*

(Received September 6, 2018)

Degradation of lubricating oil and hydraulic oil is roughly classified into two types, one is caused by solid particles and the other is caused by oil oxidation products. Current diagnosis methods for detecting solid particles such as a spectrometry oil analysis program, particle count method and ferrography method are very useful for it. However, there are few diagnostic methods for the oil oxidation products. The authors have developed a new diagnostic method for lubricating oils by the colorimetric analysis of membrane patches. In the present paper, color characterization of membrane patches was discussed using degradation oils which were prepared in the laboratory. We also investigated the relation between reflectance of membrane patch and transmittance of lubricating oil using a spectrophotometer.

As a result, we found the coloration of membrane patch was different by degradation of the amount and type of contaminant. It seems that new color parameters basis of the RGB value can distinguish them and evaluate the contamination level of the oil.

**Key Words** : Colorimetric analysis, Contaminant, Membrane patch, RGB value, Reflectance, Transmittance

#### 1. 緒言

潤滑油や作動油が劣化し、性能が低下すると機械の精度低下や故障を引き起こし、そのメンテナンスに要する補修費を含めて、機械停止による損失は甚大となる<sup>[1]</sup>。例えば、油圧装置の故障の70%以上は油の汚れが原因といわれており<sup>[2]</sup>、製品の品質、生産性、経済性の向上には、高精度の汚染物抑制が必要とされる。特に、近年重視されているプロアクティブ保全においては、油を清浄に維持する汚染度管理が最も重要視されている。

油の汚染度診断法の一つである重量法<sup>[3]</sup>では、ろ過後のメンブランフィルタの重量が測定される。この診断法では、汚染物の総重量のみ知ることができ、その種類や割合を特定することはできない。しかしながら、重量法で用いられるメンブランフィルタに

残る汚染物の色が、現場での簡易的な汚染管理に役立っている。この色と汚染物の種類や性質との関係を見出せば、メンブランフィルタの色から簡便に汚染原因を特定できると言える。これまで著者らは、ろ過後のメンブランフィルタの色に着目し、光の三原色であるRGB法を使ってメンブランフィルタの色を調べる油劣化診断システムの開発を行ってきた<sup>[4]</sup>。第一段階の研究は実機で用いられている潤滑油や作動油を323種類採取し、それらの色の傾向を反射光で綿密に調べた<sup>[5]</sup>。第二段階の研究として、現実のタービンに使われているタービン油の汚染物を調べた。実機のカスタマービンのような高温で使われている油の中の汚染物は主に油の酸化生成物であり、使用中の油温でも溶けない高分子化した油の酸化生成物で機械の潤滑面に吸着・付着してパーニッシュを形成するものと、使用油中の高温では油に溶けているが、試料油を取り出して室温で冷却すると油に溶けなくなる油の酸化生成物であり、通常パーニッシュ前駆体とよばれるものがあることがわかった。

\* 大学院工学研究科機械工学専攻

\* Mechanical Engineering Course, Graduate School of Engineering

後者の油の酸化生成物の分子量を測定したところ、分子量が 550-1900 程度であることを明らかにした<sup>[6]</sup>.

本研究では、それらを参考にして模擬劣化油を作製し、油中汚染物混入量とその種類がろ過後のメンブランフィルタの色に及ぼす影響を調べた。さらに、実機使用油をろ過した後のメンブランフィルタ上の汚染物の走査電子顕微鏡(SEM : Scanning Electron Microscope)観察を行い、前述の実機における使用油でのメンブランフィルタの色と比較することによって、汚染物の量やその種類とメンブランフィルタの色との関係を検証した。

## 2. 試料油および測定方法

### 2.1 試料油

潤滑油の劣化は、酸化などの内的要因と金属摩耗粉や外部からのゴミなどの混入物による外的要因に大別できる<sup>[7]-[9]</sup>。本研究では、Table 1 に示すように劣化要因の明らかな油を模擬的に作製した。

Table 1 Property of sample oil.

Sample No.	Oil composition
WD00	New base oil + Wear debris
WD03	3 hours oxidized oil + Wear debris
WD06	6 hours oxidized oil + Wear debris
WD09	9 hours oxidized oil + Wear debris
WD12	12 hours oxidized oil + Wear debris
WD15	15 hours oxidized oil + Wear debris
WD18	18 hours oxidized oil + Wear debris
OP00	New base oil + Oxidation products

劣化の外的要因の一つである固形粒子のみを含む劣化油は、Table 2 に示す無色透明の未使用の水素化精製パラフィン系鉱物油の基油に摩耗粉を混入して作製した (Sample No.WD00)。混入した摩耗粉は、粒度#2000 の研磨紙を用いて作製した WJ2 の粒子である。Figure 1 に摩耗粉の粒径分布および SEM 写真を示す。計測可能最小粒子径  $2 \mu\text{m}$  のパーティクルカウンタで計測した粒子径から体積を算出したところ、体積割合では粒径  $10 - 20 \mu\text{m}$  の摩耗粉が多かった。

Table 2 Physical properties of non-additive oil.

Density, $\text{g}/\text{cm}^3$		0.863
ASTM color		0.5
Kinematic Viscosity, $\text{mm}^2/\text{s}$	@40 °C	30.6
	@100 °C	5.29
Viscosity Index		104

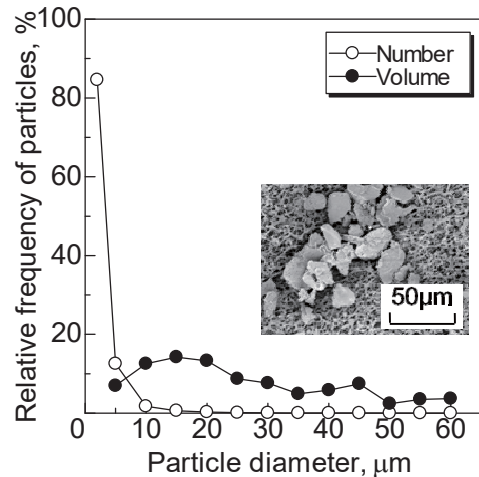


Fig.1 Relationships between particle diameter and relative frequency of the number of particles.

固形粒子と酸化の両要因による劣化を模擬した劣化油は、酸化油に上述の摩耗粉を一定量混入して作製した(Sample No.WD03 ~ WD18)。酸化油は内燃機関用潤滑油酸化安定度試験<sup>[10]</sup>により、Table 2 の基油を酸化させて作製した。酸化油の加熱時間ともなう性状値の変化を Fig.2 に示す。加熱時間とともに、全酸価および動粘度の変化量は単調に増加した。また、Table 2 の基油に酸化生成物のみを一定量混入した酸化劣化油を作製した(Sample No.OP00)。ここでは、静電浄油フィルタにて捕捉されたスラッジから溶剤抽出法<sup>[11]</sup>より抽出した酸化生成物を用いた。

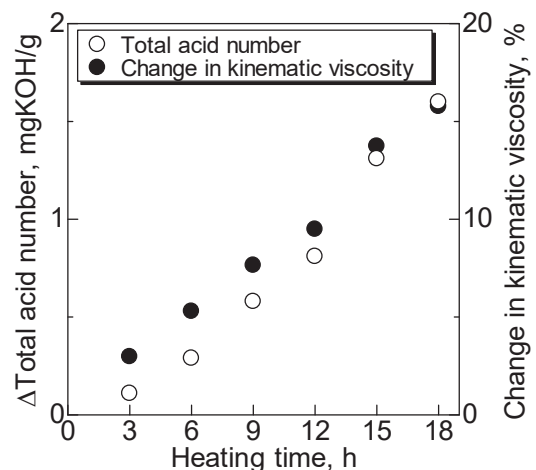


Fig.2 Changes of total acid number and kinematic viscosity as a function of heating time.

### 2.2 測定装置および測定方法

ろ過装置のシリンダとフラスコの間には外径 25 mm、厚さ 0.125 mm、孔径  $0.8 \mu\text{m}$  のメンブランフィルタを取り付け、試料油 10 ml をシリンダに注入する。次に、真空ポンプを使用してフラスコ内を減圧し、

試料油をメンブランフィルタでろ過する。ろ過により色が付いたメンブランフィルタをメンブランパッチと呼ぶ。メンブランパッチから石油エーテルで油分を取り除いた後、ファンネルを外し、フィルタの縁から石油エーテルを滴下した。メンブランパッチを取り外し、50℃に設定したホットプレートにパッチを乗せ、石油エーテルを再度滴下後10分間乾燥させた。

メンブランパッチを乾燥後、スキャナを使用して色情報を取得した。スキャナの仕様は、CIS (Contact Image Sensor) 平面走査方式で、解像度 300 dpi × 600 dpi, 入力 30 bits/pixel, RGB 各色 1024 階調(約 10 億色), 出力 24 bits/pixel, RGB 各色 256 階調(約 1677 万色)である。得られた色は画像編集ソフトにより、赤(R), 緑(G), 青(B), 各色 256 階調で表される。RGB 値はそれぞれに正規分布を持つため、ヒストグラムによる中間値を採用した。

使用した分光光度計の測定原理はダブルビーム方式の相対比較法で、反射率は未使用のメンブランフィルタとの比較により、透過率は石英製の空の液体セルとの比較により測定された。本研究では可視光領域(波長  $\lambda = 380 \sim 780 \text{ nm}$ )の反射率を定量的に評価するために、平均反射率を用いた<sup>[12]</sup>。

### 3. 試験結果および考察

#### 3.1 汚染物の色傾向

作製した試料油をろ過したメンブランパッチ画像の一例を Table 3 に示す。図中の重量は油 10ml 中に含まれる汚染物量を示す。メンブランパッチの色は捕捉した汚染物により異なり、摩耗粉の捕捉により灰色や黒色に、また、酸化生成物の捕捉により黄色や茶色になった。

Table 3 Membrane patch images  
(Sample No. WD00, WD09, WD18 and OP00)

	Amount of contaminants, mg/10ml				
	0	0.06	0.10	0.27	0.57
WD00 New base oil + Wear debris					
WD09 9 h oxidized oil + Wear debris					
WD18 18 h oxidized oil + Wear debris					
PO00 New base oil + Oxidation products	0.01	0.06	0.11	0.31	0.88

#### 3.2 分光光度計による反射率と透過率の測定

摩耗粉を混入した試料油について、メンブランパッチの反射率と油の透過率を測定した。Figure 3 に油 10 ml 中に含まれる汚染物の量とメンブランパッチの平均反射率の関係を示す。平均反射率と摩耗粉量には良い相関があり、平均反射率は油の加熱時間にはほとんど影響を受けなかった。

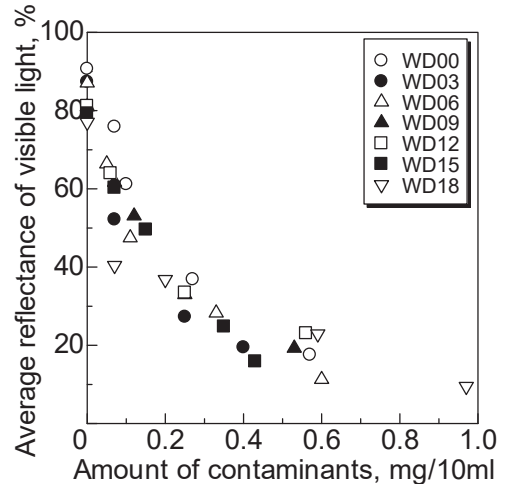


Fig.3 Relationships between average reflectance of visible light and amount of contaminant.

油の劣化を油自体の色で表現する ASTM 色と相関があると言われている波長 496 nm での油の透過率<sup>[13]</sup>と摩耗粉量との関係を Fig.4 に示す。油の透過率は油の加熱時間により大きく変化したが、摩耗粉量の違いにはほとんど影響を受けなかった。酸化劣化した油中にはサブマイクロメートルサイズの酸化生成物があり、加熱時間によりその濃度が異なり、透過率に影響を及ぼす。光の透過に影響する主な因子は高い濃度で存在している微細な酸化生成物であり、

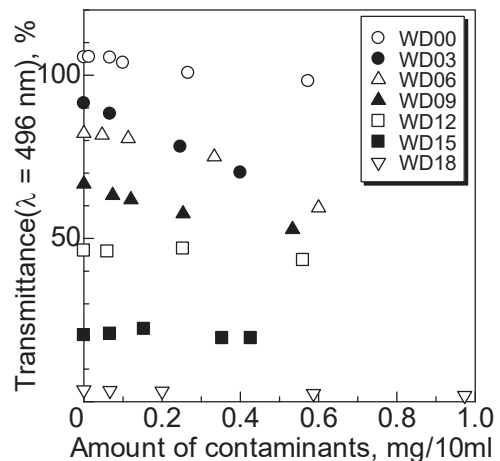


Fig.4 Relationships between amount of contaminants and transmittance.

相対的に粒径が大きく低い濃度で散在している摩耗粉は光の透過にほとんど影響を与えない。

ここで、摩耗粉量が透過率に及ぼす影響について定量的に検討する。No.WD00 の試料油において、まず摩耗粉量から摩耗粉体積を算出し、その体積から平均粒径を  $17.5 \mu\text{m}$  として総粒子数を求める。求められた粒子の全てが重なり合うことなく透過率測定の光路に存在するとき、透過率に影響を及ぼす割合が最も大きいことになるが、粒子数が一番多い  $0.57 \text{ mg}/10 \text{ ml}$  の場合でも、透過率測定領域に占める割合は 2 % 弱であった。また、粒子数が一番多かった粒径  $2 \mu\text{m}$  の場合では、最大でも 0.003 % となり、透過率に及ぼす摩耗粉の影響は極めて小さいと言える。このように、メンブランパッチの平均反射率と汚染物の量、油の透過率と酸化度に良い相関が見られた。

### 3.3 メンブランパッチの RGB 値

Figure 5 に混入した汚染物量とメンブランパッチの RGB 値との関係を示す。すべての試料油で汚染物量の増加に伴い R, G, B 各値が減少し、メンブランパッチの色は濃色化した。また、RGB の 3 色のうちの 2 色間での色差のうち最大となるのは  $|R-B|$  であった。

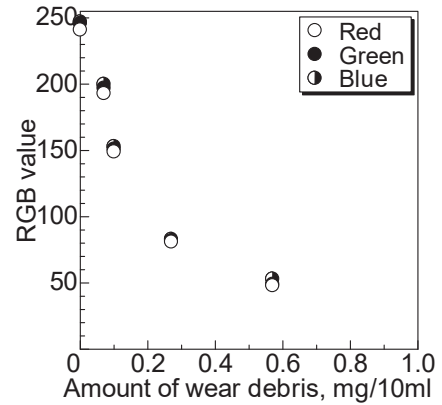
新油に摩耗粉のみを混入した No.WD00 (Fig.5(a)) では、RGB 値に差が見られなかった。酸化油に摩耗粉を混入した No.WD18 (Fig.5(b)) では、混入した摩耗粉量が少ない場合には、RGB 値に差が見られたが、摩耗粉量の増加にともない差は見られなくなった。一方、新油に酸化生成物のみを混入した No.OP00 (Fig.5(c)) では、酸化生成物量が増加しても RGB 値に差が見られた。色差  $|R-G|$  と  $|G-B|$  を比較すると、捕捉した酸化生成物量の増加により、色差の値は  $|R-G| < |G-B|$  から  $|R-G| > |G-B|$  に変化した。メンブランパッチの色が濃色化した。

### 3.4 RGB 値から算出する 2 つの色パラメータと潤滑油汚染物との関係

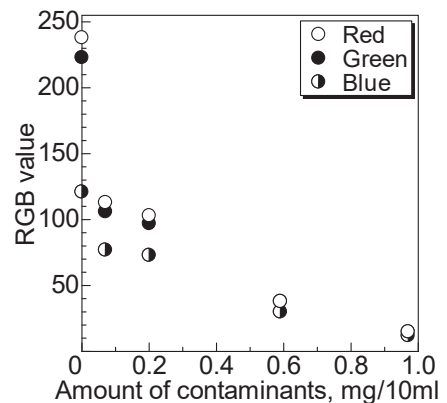
著者らは、メンブランパッチの色を定量化する試みとして、二つの色パラメータ  $\Delta E_{\text{RGB}}$  と最大色差を提案している。 $\Delta E_{\text{RGB}}$  は RGB 値の 3 次元立体における白からの距離であり、次式で表される。

$$\Delta E_{\text{RGB}} = \{(255 - R)^2 + (255 - G)^2 + (255 - B)^2\}^{0.5}$$

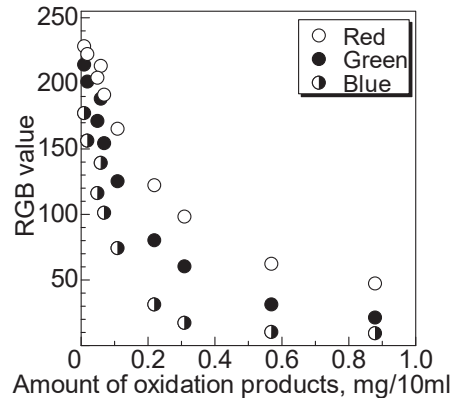
Figure 6 に  $\Delta E_{\text{RGB}}$  と汚染物量との関係を示す。 $\Delta E_{\text{RGB}}$  はすべての試料油で汚染物の量とともに増加した。一方、最大色差は RGB 値のうち 2 色間に



(a) WD00 : New base oil + Wear debris



(b) WD18 : 18 hours oxidized oil + Wear debris



(c) OP00 : New base oil + Oxidation products

Fig.5 Relationships between amount of contaminants and RGB value

おける最大差と定義される値である<sup>[4]</sup>。最大色差と汚染物量との関係を Fig.7 に示す。例えば、あるメンブランパッチの RGB 値が R:120, G:42, B:10 の場合、最大色差は R と B の差から 110 となる。最大色差は試料油により異なる傾向が見られた。基油もしくは酸化油に摩耗粉を混入した試料油 (No.WD00 ~ WD18) のメンブランパッチを比較する。油の酸化度により最大色差には差が見られたが、混入した摩耗粉量の増加に従い、その差は小さくなり、最大色差は 0 に近づいた。一方、基油に酸化生成物を混入し



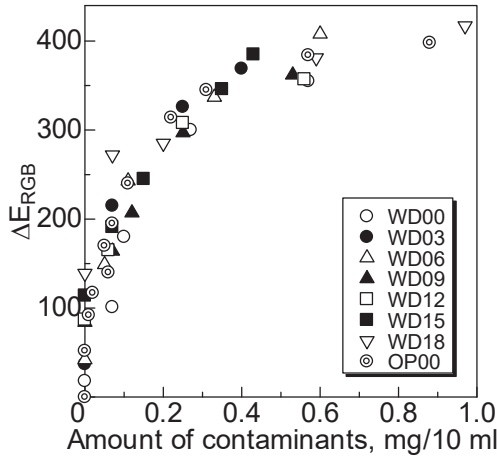


Fig.6 Relationships between amount of contaminants and  $\Delta E_{RGB}$ .

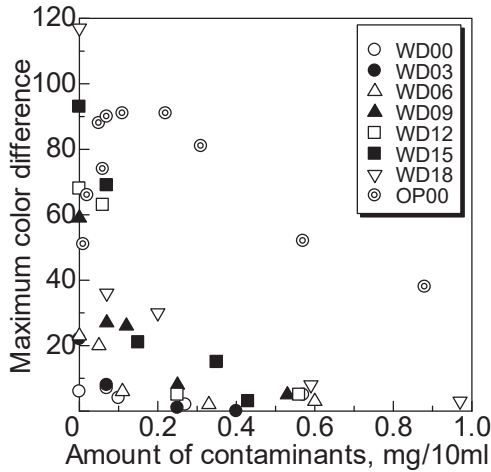


Fig.7 Relationships between amount of contaminants and maximum color difference.

た No.OP00 の最大色差は、混入量が約 0.2 mg のときに最大となり、0.2 mg 以上では汚染物量の増加に従い緩やかに減少した。また、すべての試料油で、汚染物量の増加に伴い最大色差の変化割合が小さくなった。Figure 8 に  $\Delta E_{RGB}$  と最大色差の関係を示す。メンブランパッチの色の分布はそれぞれの試料油の劣化状態により異なり、摩耗粉を混入した試料油 (No.WD03 ~ WD18) のメンブランパッチは図中に波線で示す三角形内に分布し、酸化生成物を混入した試料油 (No.OP00 : ◎印) のメンブランパッチは上に凸の放物線を描くように分布した。これらの結果を検証するために、実機で使用されている油との比較を試みた。図中の×印は実機使用油 145 サンプルの結果を示す。実機使用油は劣化状態や種類を選ばず、様々な機械や場所、条件で使用された潤滑油および作動油から無作為に採取された。実機使用油の多くは、Fig.8 の図中で上に凸の放物線形状内に分布した。

実機使用油における汚染物とメンブランパッチの色との関係を確認するため、Fig.8 上の(a) ~ (d)で示したメンブランパッチの SEM 観察を行った。まず、試料油をろ過した後のメンブランパッチをトルエンにて洗浄する。次に、トルエンで洗浄したメンブランパッチを再びろ過装置に取り付け、洗浄に用いたトルエンをすべてろ過することにより、トルエンに溶解しない汚染物を捕捉した。Figure 9 にトルエン洗浄前のメンブランパッチの SEM 画像とトルエン洗浄後のメンブランパッチの SEM 写真を示す。 $\Delta E_{RGB}$  がほぼ同じ値で最大色差の異なる(b)と(c)について比較すると、Fig.8 中の三角形の領域内に分布している(b)では、固形粒子がフィルタ上に捕捉されていた。一方、(c)の汚染物の大きさは 2  $\mu\text{m}$  以下で、

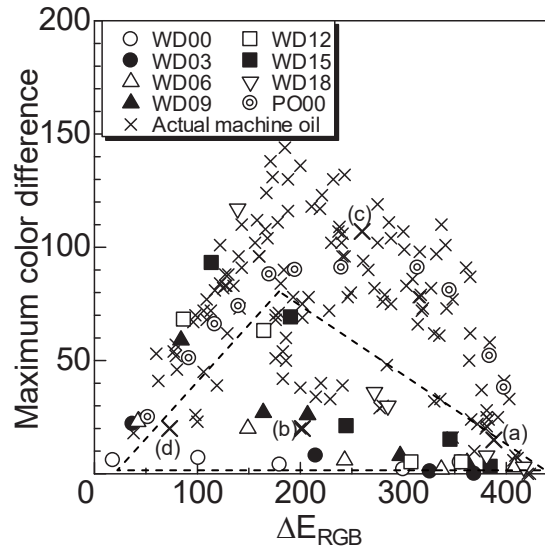


Fig.8 Relationships between  $\Delta E_{RGB}$  and maximum color difference.

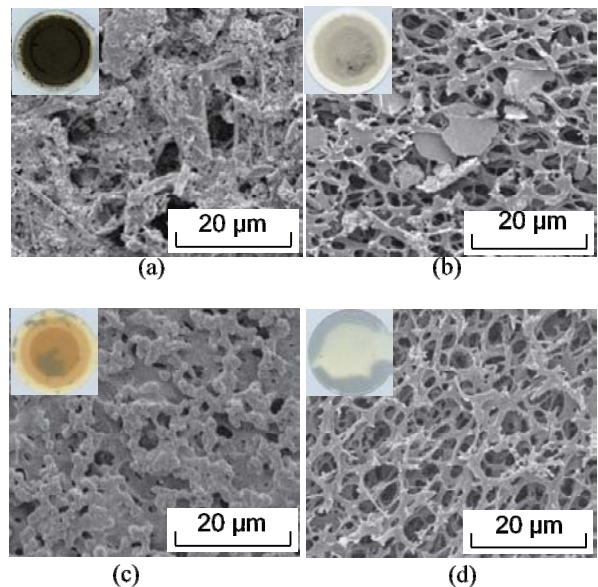


Fig.9 SEM and OM photos of the membrane patch.

摩耗粉などの固形粒子は確認できなかった。最大色差がほぼ同じ値で $\Delta E_{RGB}$ の違う(a), (b), (d)を比較すると、 $\Delta E_{RGB}$ が大きくなるにつれてメンブランフィルム上に捕捉される汚染物の量が増加した。

#### 4. 結 言

摩耗粉等による劣化および酸化による劣化を模擬した試料油を作製し、それをろ過したメンブランパッチの色を詳細に調べた結果、以下の結論を得た。

- (1) メンブランパッチの色は摩耗粉の捕捉により灰色もしくは黒色になり、酸化生成物の捕捉により茶系色になる。
- (2) メンブランパッチの色の特徴量として定義した $\Delta E_{RGB}$ と最大色差は、それぞれ汚染物の量と酸化度と良い対応が見られる。
- (3) 汚染物混入量の増加に伴いメンブランパッチの色は濃くなり、 $\Delta E_{RGB}$ も大きくなる。

#### 謝 辞

本研究は、文部科学省科学研究費補助金基盤研究(C) (19560139)の助成を受けて行ったものである。本研究における測定のおおくは福井大学大学院生の河戸希美氏(現 三菱重工業株式会社)により実施された。ここに謝意を表します。また、本研究の遂行にあたり、佐々木徹氏(メインテック・コンサルタント)、奥住陽介氏(日本グリース株式会社)に多大なるご協力を頂いた。ここに感謝の意を表する。

#### 参考文献

- [1] 佐々木徹：油の酸化生成物に起因する油圧バルブの固着について、トライボロジスト, 40-5, 386 (1995).
- [2] J. B. Spencer and C. Balmer : Effective contamination control in fluid power systems, Sperry Vickers, 2 (1977).
- [3] 日本工業規格 JIS B 9931 (2000)
- [4] T. Yamaguchi, S. Kawaura, T. Honda, M. Ueda, Y. Iwai and A. Sasaki : Investigation of Oil Contamination by Colorimetric Analysis, Lubrication Engineering, 58-1, 12 (2002).
- [5] T. Honda, Y. Ito, K. Kodo Y. Iwai and A. Sasaki : Color Characterization of Membrane Patches, 62nd STLE Annual Meeting & Exhibition, Philadelphia(USA), CD-ROM (2007).
- [6] A. Sasaki, H. Aoyama, T. Honda, Y. Iwai and C. K. Yong : A study of the colors of Contamination in used oils, Tribology Transactions, 57-1, 1 (2014).
- [7] S. Korcek, and R. K. Jensen : Relation between Base Oil Composition and Oxidation Stability at Increased Temperatures, ASLE Transactions, 19-2, 83 (1975).
- [8] S. M. Hsu, C. S. Ku and P. T. Pei : Oxidative Degradation Mechanisms of Lubricants, ASTM Spec Tech Publ, 916, 27 (1986).
- [9] 柴田正明 : 潤滑油の劣化診断とトライボロジー, トライボロジスト, 39-7, 559 (1994).
- [10] 日本工業規格 JIS K 2514 (1996)
- [11] A. Sasaki, M. Kawasaki, T. Sakai, H. Kojima and S. Takayama : A Study of Hydraulic Valve Problems, Lubrication Engineering, 45-3, 140 (1989).
- [12] T. Honda, Y. Ito, Y. Iwai and A. Sasaki : Diagnosis for Lubricating Oils by Colorimetric Analysis, 62nd STLE Annual Meeting & Exhibition, Philadelphia(USA), CD-ROM (2007).
- [13] 日本トライボロジー学会編, トライボロジーハンドブック, 養賢堂, 614 (2001).