

酸化タービン油をろ過したメンブランパッチの色に及ぼすろ過油温の影響

本田 知己*

Influence of Filtration Oil Temperature on the Membrane Patch Color of Oxidized Turbine Oil

Tomomi HONDA*

(Received September 1, 2019)

Oxidation of turbine oil used in combined cycle power plant has become a serious problem. Oxidation of turbine oil causes varnish generation finally and affects the operation of machine. To prevent this problem, the method that can diagnose the oxidation of turbine oil at early period of oxidation is required. Authors have been clarifying the relations between color of membrane patch and degradation of lubricating oil. In this study, we investigated the effect of filtration oil temperature on the membrane patch color of the oxidized turbine oil by using a colorimetric patch analyzer (CPA) and FT-IR (Fourier transform infrared spectrometer) with cooling and heating stage. As a result, we found that high oil temperature cause oxidation products by cutting hydrogen bond. So, it became difficult to trap with membrane filter and the membrane patch color became light. Moreover, we found not only oil temperature but incubation time affects the property of oxidation products and the color of membrane patch.

Key Words : Oxidative degradation, Colorimetric analysis, FT-IR, Membrane patch, Deterioration diagnosis, Hydrogen bond

1. 緒言

機械設備は運転時間の経過とともに劣化が進行するため、劣化の度合いに応じたメンテナンスが必要である。古くは、設備は故障してから修理するという考えが一般的であったが、設備の大型化や複雑化により故障による生産停止、動作精度低下などが大きな損失を伴うようになった。そこで、機械が壊れる前に機械部品の定期取替やオーバーホールを行い、故障を防ぐ予防保全が提案された^[1]。この場合、保全のタイミングは故障物理に基づく計算寿命や過去の事例からの経験則で決められているため、現実の寿命との間に大きなばらつきがあり、経済的・環境的観点から望ましいとは言えない。また、オーバーメンテナンスによるコストの増大や、作業者のミスや修理・復元時の忘れ事故などにより逆に故障を招く

恐れがあるといった問題も内在している。そこで、機械設備を安全に運転し続けるためには機械設備そのものを劣化させないことが重要であるとの考え方から、プロアクティブ保全 (PRM: Proactive Reliability Maintenance) が提唱されている。PRMは劣化の原因パラメータを監視・診断し、故障原因を事前に除去することを目指す保全方式であり、特に潤滑油劣化の監視が重要とされている^[2]。

タービン油などの潤滑油の劣化には、基油や添加剤の酸化と水や摩耗粉・塵埃等による汚損の2つの要因によるものが多い。2つの劣化要因のうち、近年では特に火力発電におけるガスタービンと蒸気タービンを組み合わせたコンバインドサイクル発電において内的要因である酸化が問題視されている。潤滑油の主成分である炭化水素は熱や放電などのエネルギーによりアルキルラジカルを生成し、これが酸素と反応して化学的に不安定なパーオキシラジカルや過酸化物となる。続いてアルデヒド、ケトン等を生成し、重縮合を繰り返してカルボン酸やエステルを主体とする高分子量の物質に変化していき^[3]、最終

* 大学院工学研究科機械工学専攻

* Mechanical Engineering Course, Graduate School of Engineering

的にはバーニッシュ (varnish) を生成すると言われていいる。コンバインドサイクル発電では発電効率向上のため、タービン入口のガス温度が年々上昇し、タービン油の使用温度も上昇している。それによりタービン油が酸化しやすい状態になり、バーニッシュを生成する問題がクローズアップされるようになった^[4]。そのためバーニッシュによるトラブルを未然に防ぐためにはバーニッシュを前駆体 (プレカーサ) の段階で検知する必要がある、そのため、潤滑油の劣化初期段階から酸化の兆候を検知し適切に対処できる状態監視法が必要不可欠となってきた。

そこで著者らは、酸化初期段階から迅速かつ簡便に潤滑油の状態監視ができる手法の開発を目指し、油をろ過した後のメンブランフィルタの色を反射光と透過光の両方を用いて測定することで、油の酸化度を診断する方法について研究を行ってきた。第一に、従来の反射光のみを用いた方法では検出不可能であったフィルタ内に捕捉した酸化生成物も検出できることを明らかにした^{[5], [6]}。また、無添加タービン油の基油の酸化過程がメンブランパッチの色に及ぼす影響を明らかにした^[6]。これまでの研究ではろ過はすべて常温で行っていたが、本診断方法は現場での診断を目指していることから、稼働している機械設備からサンプリングしたばかりの高温の試料油と、常温まで油温が低下した試料油との色の違いを定量的に調べる必要があると考えた。実機のガスタービンで使われている油の温度は 65 - 70°C と言われている。このような高温で使われている油の中の酸化生成物は、使用中の油温でも溶けない高分子化したものと、使用中の油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ものがある。後者の酸化生成物がバーニッシュ前駆体とよばれ、その分子量は 550 - 1900 程度であることが知られている^[7]。

そこで本研究では、メンブランパッチの色に及ぼす過油温の影響を明らかにするために、酸化したタービン油をろ過する際の油温とメンブランパッチの色との関係について詳細に調べた。また、各油温におけるメンブランパッチの色の違いを酸化生成物そのものの構造の違いから明らかにするために、顕微 FT-IR (FT-IR: Fourier transform infrared spectrometer) にオプションパーツとして加熱冷却プレートを用いることで油温に伴う IR スペクトルの変化をその場分析した。それら結果から、ろ過油温が酸化したタービン油のメンブランパッチ色に及ぼす影響について明らかにし、そのメカニズムについて考察した。さらに、ASTM D7843^[8]で規定されているろ過方法の妥当性についても併せて検証した。

2. 試験装置

2.1 ろ過装置

ろ過装置を Fig. 1 に、ろ過に用いたメンブランフィルタを Table 1 および Fig. 2 に示す。メンブランフィルタは直径 25 mm、厚さ 0.125 mm、孔径 0.8 μm のセルロースアセテート製であり、ろ過方向に複雑な網目構造を有している。ここで、ろ過後のメンブランフィルタをメンブランパッチと呼称する。メンブランパッチの作製手順を示す。まず、メンブランフィルタをファンネルと吸引容器の間に固定する。その後ファンネルに試料油 25 ml を注入し、真空ポンプにより減圧ろ過を行う。ろ過後のメンブランパッチから油分を取り除くため、石油エーテルでファンネルとパッチをリンスし、さらに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する。最後に、メンブランパッチを取り外して 50 °C に設定したホットプレートに乗せ、石油エーテルを再度滴下後 10 分間乾燥させる。

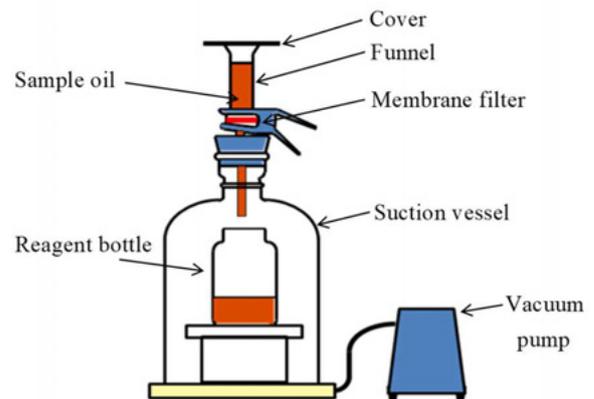


Fig.1 Filtering equipment.

Table 1 Details of membrane filter.

Material	Cellulose acetate
Pore size, μm	0.8
Diameter, mm	25
Thickness, mm	0.125

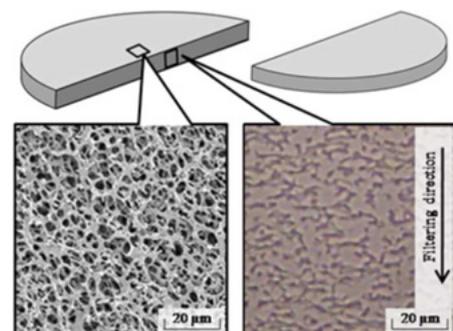


Fig.2 Magnified image of membrane filter.

2.2 色相判別装置 (CPA)

メンブランパッチの色を測定するために著者らが開発した色相判別装置 (CPA : Colorimetric Patch Analyzer) を用いた。CPA の測定原理を Fig. 3 に示す^[9]。CPA はメンブランパッチに白色光を投射し、その反射光からメンブランパッチ表面で捕捉された汚染物の RGB 値を、透過光からメンブランパッチ表面および内部で捕捉された汚染物の RGB 値をそれぞれ測定し、独自の色パラメータである最大色差 (MCD : Maximum color difference) と ΔE_{RGB} を算出する。RGB 値は 0-255 の 256 段階で表され、黒は (0, 0, 0) で白は (255, 255, 255) である。最大色差は RGB 値における 2 色間の最大差であり、試料油の劣化要因を大まかに分類できる^[10]。最大色差が大きい場合、劣化の主要因は酸化であり、メンブランパッチの色は茶系色となる。最大色差が小さい場合、メンブランパッチの色は黒系色、灰色系、白系色である。黒系色、灰色系の場合、劣化の主要因は固形粒子による汚損であり、白系色の場合は劣化の進んでいない正常な潤滑油である。 ΔE_{RGB} は白 (255, 255, 255) と測定されたメンブランパッチの色との距離であり、式 (1) で表される。メンブランパッチの色は試料油が汚染されているほど濃色化するため黒 (0, 0, 0) に近づき、 ΔE_{RGB} の値は大きくなる。よって ΔE_{RGB} の大小から試料油の汚染度を推定できる。

$$\Delta E_{RGB} = \{(255-R)^2 + (255-G)^2 + (255-B)^2\}^{0.5} \quad (1)$$

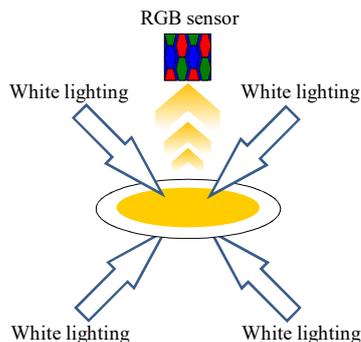


Fig.3 Measurement principle.

3. ろ過試験

3.1 試料油

試料油はグループ II の鉱油を基油とする添加剤入りタービン油の新油を実験室にて強制的に酸化させた酸化油である。タービン油の酸化には潤滑油酸化安定度試験法の一つである回転圧力容器酸化安定度試験法 (RPVOT : Rotating pressure vessel oxidation test)^[11]を用いた。本来 RPVOT は試料油の酸化の進行に

よって圧力容器内の圧力が最大値から 25.4 PSI (175.1 kPa) 低下するまでにかかる時間から酸化安定度を評価するものであるが、本研究では RPVOT 終了の基準となる圧力低下量を変更することで酸化の程度が異なる試料油を作製した。ASTM で規定されている試験条件では銅触媒を用いるが、それにより析出する酸化銅がメンブランパッチの色に影響を及ぼすため、本研究では銅触媒を除いた Table 2 の条件で試験を行った。Figure 4 に銅触媒を使用しない RPVOT の試験結果の一例を示す。試験時間 1200 min 付近 (圧力低下量 103 kPa 付近) から急激に圧力が低下しているが、これは試料油の酸化防止機能が失われたことによるものである。酸化による劣化の診断は劣化の初期段階での検知が望まれるため、急激に圧力が低下する以前の期間における 3 点 (圧力低下量 34.5, 68.9, 103 kPa) で RPVOT を終了した。それぞれの試料油を Sample oil I, Sample oil II, Sample oil III とする。

Table 2 Physical properties of non-additive oil.

Sample oil, g		50±0.5
Distilled water, ml	Sample beaker	5
	Pressure chamber	5
Temperature, °C		150
Rotational speed, rpm		100±5

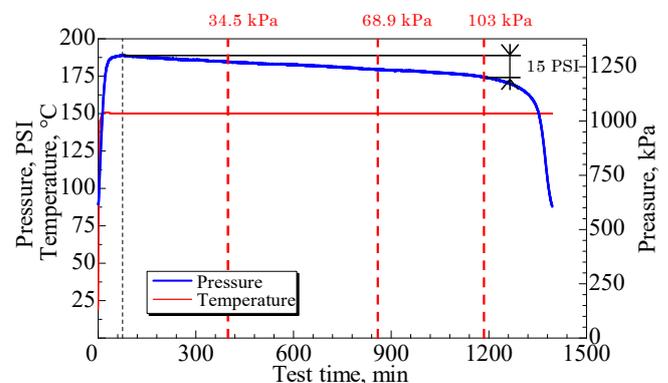


Fig.4 RPVOT test result without copper catalyst.

3.2 試験方法

本試験では RPVOT で一度に作製可能な酸化油の量とろ過に必要な試料油の総量の関係から、1 試料油につき 5 回の RPVOT が必要となる。そこで 5 回の RPVOT で作製した酸化油を混ぜ合わせ、試料油の性状を均一にするためにホットプレートスターラで大気中にて 100 °C まで加熱・攪拌し、そのまま 1 時間保持した。その後加熱をやめ、油温の低下とともに 80 °C から 20 °C まで 10 °C ごとにろ過を行い、メンブランパッチを作製した。本試験ではろ過時の油温低下を少なくするため、ファンネルに試料

油を 15 ml 入れ、10 ml ろ過し終えたところで一度真空ポンプを止め、そこに残りの 10 ml を加えてろ過した。

3.3 試験結果

それぞれの油温における試料油とメンブランパッチの画像を Table 3, 4 に示す。いずれも一定の撮影条件で撮影された。ただし、CPA の透過光を用いてメンブランパッチの色を測定する場合、直接的にその外観色を表示することはできないため、Table 4 に示した外観は我々が目視で物体色を判断する場合と同様に、反射光で撮影された色であることに注意する必要がある。油温による試料油自体の色変化を目視により確認することは難しい。また、酸化の度合いが低い Sample oil I のメンブランパッチの画像からはろ過油温による色の変化を視認することは難しいが、酸化の度合いが高い試料油で作製したメンブランパッチの画像からは油温により色が徐々に変化していることが見て取れる。特に Sample oil III は、ろ過油温による影響が大きく現れている。CPA での測定結果を Fig. 5, 6 に示す。目視では変化が確認し難い Sample oil I も含め、どの試料油においてもろ過油温が低いほど RGB 値は小さくなる傾向を示し、最大色差、 ΔE_{RGB} ともに大きくなった。つまり、

Table 3 Images of sample oil.

Temp. [°C]	Sample oil		
	I	II	III
20			
30			
40			
50			
60			
70			
80			

Table 4 Images of membrane patch.

Temp. [°C]	Sample oil		
	I	II	III
20			
30			
40			
50			
60			
70			
80			

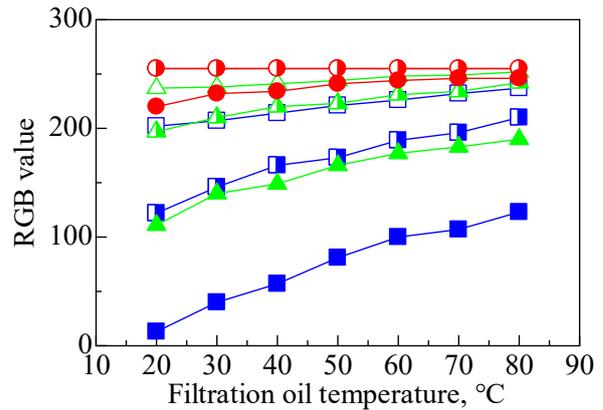


Fig.5 Relations between oil temperature and RGB values with transmitting light.

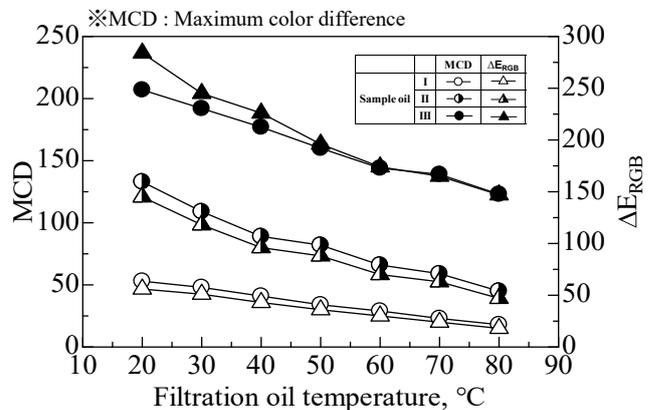


Fig.6 Relations between oil temperature and MCD, ΔE_{RGB} with transmitting light.

Sample oil Iについても油温によりメンブランパッチの色が変化していることがわかる。この結果は試料油の酸化によって生じる酸化生成物の油温による変化が影響していると考えられる。Sasaki^[7]らにより、比較的分子量の小さな酸化生成物は、油温が高い場合は油に溶けるが室温では溶けなくなることが報告されている。今回用いた試料油は酸化防止機能が失われる前の酸化初期段階のものであり、分子量が比較的小さい酸化生成物が含まれることが予想される。この現象がメンブランパッチの色に影響を及ぼしている可能性が考えられる。

3.4 メンブランパッチの表面観察

ろ過油温に伴う酸化生成物の変化を調べるために、電子顕微鏡を用いて Sample oil IIIのメンブランパッチの表面観察を行った。低温、高温で作製したメンブランパッチ表面の二次電子像を Fig. 7 に示す。すべてに共通して球状の物質がフィルタ上に捕捉されている様子が見られ、そのサイズは低温でろ過したものの方が大きい。20 °C でろ過したフィルタには球状の物質以外にフィルタ表面を覆うような物質も見られる。これは前節における室温の性状に近いものとなったためだと考えられる。また、微細な物質がろ孔端部に付着しながら、徐々にその量が増加している様子が見て取れる。

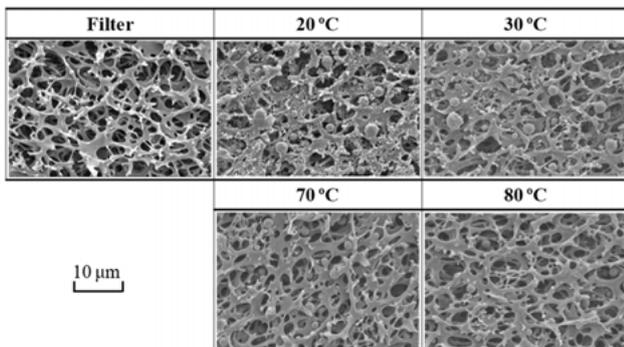


Fig.7 SE images of membrane patches (Sample oil III)

4. 試料油の性状分析

ろ過油温によるメンブランパッチの色変化の原因を調べるために、試料油の酸化によって生成された物質をガスクロマトグラフィー質量分析法 (GC-MS : Gas Chromatography Mass Spectrometry) を用いて調べた。分析に用いた試料油は Sample oil I と同様の手法で作製したものである。トータルイオンクロマトグラムを Fig. 8 に示す。比較のため、新油のクロマトグラムも併せて示す。また、同定された成分を Table 4 に示す。酸化油中から酸化防止剤である

③の成分に加え、複数の成分が検出された。ここで、④の未同定物質とは検出はされたものの装置内のデータベースに一致する成分がなく同定できなかった成分である。ここから酸化物の中でも①と⑤の生成が支配的であることがわかる。①、⑤の成分についてオンラインデータベースの Chemical Book で調べたところ、①は orange to brown, ⑤は light yellow to yellow-beige と記載されており、共に有色の酸化物であることがわかった。また、図 8 中に⑥の成分は見られないが、これは⑥の生成が極微量で鉱油由来のピークに隠れているためである。

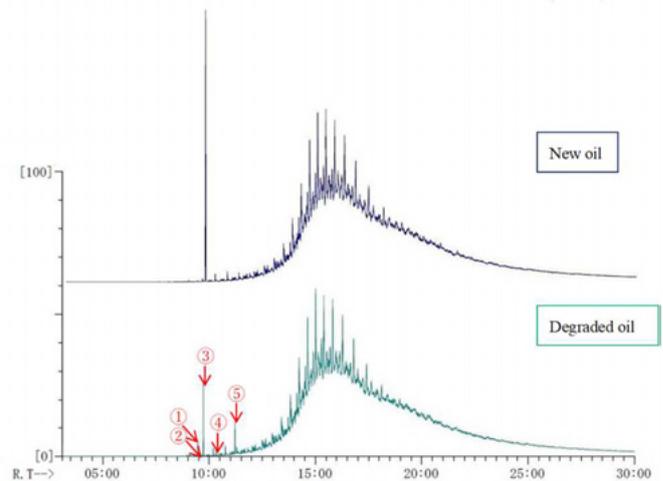


Fig.8 Total ion chromatogram.

Table 5 Detected ingredients by GC-MS.

Peak NO.	Estimated ingredient
①	2,6-Di-tert-butyl-1,4-benzoquinone
②	2,6-Di-tert-butyl-4-methylene-2,5-cyclohexadienone
③	2,6-Di-tert-butyl-p-cresol
④	Unidentified ingredient
⑤	3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxybenzaldehyde
⑥	4,4'-ethylenbis (2,6-Di-tert-butylphenol)

5. 油温による酸化生成物の構造変化

油温の変化が酸化生成物にどのような構造変化をもたらすのかを明らかにするために、顕微 FT-IR に加熱冷却プレートを組み合わせて、油温による酸化物の構造変化をリアルタイムに分析した。赤外分光分析は分子振動をプローブとして用いるため、時間分解能が非常に高く、分子を構成している個々の官能基の配列や相互作用に高い感受性を併せ持つ。加熱冷却ステージ部の概略を Fig. 9 に示す。試料台はアルミニウム板に高さ 20 μm, 外径 9 mm, 内径 6 mm のリング状スペーサを取り付けたもので、スペーサの内径円内に試料油を 5 μL 滴下し、CaF₂ 製の蓋

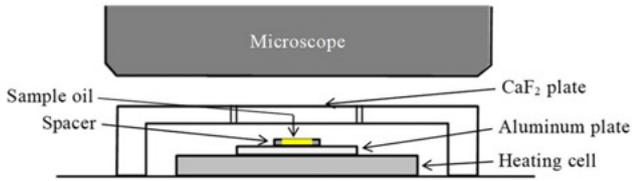


Fig.9 Schema of cooling and heating stage.

をかぶせて観察部が 80 °C になるまで加熱する。80 °C で 5 分間保持後、バックグラウンドを測定し、続いて試料の測定を行う。その後冷却加熱プレートを 70 °C に設定し、同様の手順で測定を行う。以後 20 °C まで 10 °C 毎に測定を行う。試料油は予備試験の段階では Sample oil I と同様の方法で作製した試料油を用いていたが、酸化の進行が初期段階ということもあり、明確な変化が見られなかった。そこで、油温によるメンブランパッチの色変化が大きかった Sample oil III と同様の方法で作製した試料油を調べた。分析結果を Fig. 10 に示す。酸化生成物である C=O の吸収帯 1800 - 1650 cm^{-1} において新油に存在しないピーク A, B が検出された。過去に行った基油を RPVOT で酸化させた試験や前述の GC-MS の結果から、ピーク A は基油の酸化生成物、ピーク B は Fig. 8 の⑤の成分であると考えられる。また、これらのピークの各油温における波数を表 6 に示す。ピーク A, B は共に 30 °C 以下から低波数側にシフ

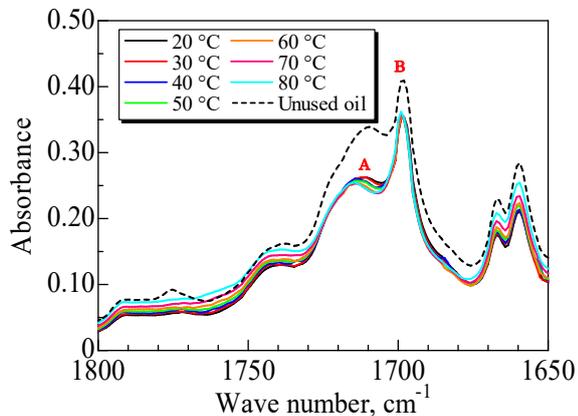


Fig.10 IR spectra of sample oils from 1800 to 1650 cm^{-1} .

Table 6 Wave number of peak A to D.

Peak	Wave number at each Oil temperature, cm^{-1}			
	20	30	40	50
A	1710.6	1711.5	1714.4	1714.4
B	1698.0	1698.0	1699.0	1699.0
Peak	Wave number at each Oil temperature, cm^{-1}			
	60	70	80	-
A	1714.4	1714.4	1714.4	-
B	1699.0	1699.0	1699.0	-

トした。低波数側へシフトした原因として水素結合の影響が考えられる。水素結合が形成されると程度は少ないが C=O の伸縮振動数は減少する^[12]。つまり、振動数と波数の関係から水素結合により低波数側へシフトすることになる。また、水素結合は温度に依存し、高温時に比べ低温時の結合強度が強くなる。今回の場合、加熱によって断たれていた水素結合が 30 - 40 °C の間で再形成されたため、30 °C 以下から低波数側にシフトしたと考えられる。水素結合の形成を確認するために 3600 - 3200 cm^{-1} におけるスペクトルを詳細に調べた。結果を Fig. 11 に示す。分子間水素結合により多量体が形成されると 3400 - 3200 cm^{-1} に幅広いピークが見られることが知られている^[13]。Figure 11 から 3400 cm^{-1} 前後に幅広いピークが存在し、温度が低くなるにつれてピーク強度が強くなっていることがわかる。特に 20-30 °C, 30-40 °C における上昇幅が大きい。このことから温度の低下による分子間水素結合の形成が示唆される。また、Fig. 10 中の破線のスペクトルは試料加熱前に室温 (20.1 °C) で測定したものであるが、一度 80 °C まで加熱し、その後油温が低下して 20 °C になった時の結果に比べてピーク A が極めて高いことがわかる。この結果から、酸化生成物の構造は室温での保持時間にも影響されることがわかる。試料油を 80 °C まで加熱することで水素結合が断たれ、油温が低下する過程で再び水素結合が形成されるが、この場合の 20 °C での測定は加熱からの経過時間が短く、加熱前の結合状態に戻るには至らなかったと考えられる。つまり、実際に機器の潤滑油の劣化診断を考えた場合、油温だけではなくサンプリングしてから分析するまでの時間も重要な因子となることが改めて明らかにされた。よってメンブランパッチの色による診断を行う際は、ろ過油温とサンプリングしてからの経過時間を一定にするか、分析前に一度加熱した後速やかに指定の温度まで冷却してからろ過することが必要であり、このような測定手順の

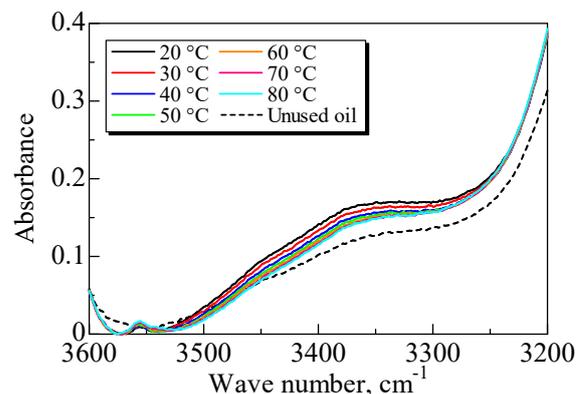


Fig.11 IR spectra of sample oils from 3600 to 3200 cm^{-1} .

統一によって信頼性の高い診断が行えると言える。
したがって、診断のための測定手順書にはこれらの情報を記録する項目が必須である。

6. 結 言

油をろ過することで得られるメンブランパッチの色に及ぼすろ過油温の影響について調べた結果、以下の結論を得た。

タービン油の酸化によって有色の酸化物が生成されるが、油温が高い場合は酸化生成物の分子間の水素結合が断たれ、メンブランフィルタで捕捉されにくくなるため色が薄くなる。一方、温度が低い場合は、断たれていた酸化生成物の分子間水素結合が形成されることによりメンブランフィルタで捕捉されやすくなるため色が濃くなることを明らかにした。同時に、油温だけでなく室温になってからの保持時間も酸化物の性状に影響を及ぼすことを見出した。したがって、メンブランパッチの色による診断を行う際は、ろ過油温とサンプリングしてからの経過時間を一定にするか、分析前に一度加熱した後速やかに指定の温度まで冷却してからろ過することが、潤滑油の劣化診断結果の定量性を保証するため必要不可欠である。

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多くは福井大学大学院生の鴻埜和樹氏(現 株式会社小松製作所)により実施された。ここに謝意を表す。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)に多大なるご協力を頂いた。ここに感謝の意を表す。

参考文献

- [1] 日本機械工業連合会・日鉄技術情報センター編：設備管理技術の新展開に関する調査報告書，平成 20 年度報告書，1 (2009).
- [2] 豊田利夫：進化する設備診断技術の世界的潮流，*Plant Engineer* Mar 2003, 15 (2003).
- [3] 日本トライボロジー学会編：メンテナンストライボロジー，養賢堂，117 (2006).
- [4] A. Sasaki, S. Uchiyama, M. Kawasaki : J. ASTM International, 5, 2, Paper ID JAI101419 (2008).
- [5] T. Honda, K. Tanaka, K. Kono, Y. Iwai, A. Sasaki : Development of Deterioration Diagnosis Method for the Turbine Oil by the Colorimetric Analysis of

Membrane Patches, Presented at STLE Annual Meeting, May (2013).

- [6] 今智彦, 本田知己, 佐々木徹, 松本謙司: タービン用無添加鉱油の酸化過程とメンブランパッチの色との関係, *トライボロジスト*, 61-10, 709 (2016).
- [7] 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).
- [8] ASTM D7843-16 : Standard Test Method for Measurement of Lubricant Generated Insoluble Color Bodies in In-Service Turbine Oils using Membrane Patch Colorimetry, (2016).
- [9] 本田知己, 岩井善郎, 佐々木徹 : 特許 第 5190660 号, (2013).
- [10] T. Yamaguchi, S. Kawaura, T. Honda, M. Ueda, Y. Iwai : Investigation of Oil Contamination by Colorimetric Analysis, *Lubrication Engineering*, 58-1, 12 (2002).
- [11] ASTM D 2272 : Standard Test Method for Oxidation Stability of Steam Turbine Oils by Rotating Pressure Vessel, (2002).
- [12] Silverstein, Webster, Kiemle 著, 荒木峻, 益子洋一郎, 山本修, 鎌田利紘訳 : 有機化合物のスペクトルによる同定法—MS, IR, NMR の併用—, 化学同人社, 80 (2006).
- [13] 中西香爾, P. H. Solomon, 古館信生 : 赤外線吸収スペクトル—定性と演習—, 南江堂, 29 (1987).

