

3. RDE 分光法

序論

近代のオイル分析の基礎は、光学発光分光器(OES)を使用して、オイル試料内の摩耗金属、不純物および添加物を ppm(百万分の1)のレベルで測定することに始まりました。オイルの試験所を、何を測定するにも、まず多元素を分析測定することが、使用中のオイル分析の主題です。本章では、回転ディスク電極による元素分光法と使用中のオイル分析のアプリケーションに使われている分野の概観を説明します。

第二次世界大戦後、今は存在しないデンバー・リオグランデ鉄道で、カーボン電極に強い電気アークを励起した際、使用中のオイルの試料から発光するスペクトル線を観察することにより、ディーゼル機関車のエンジンオイルの分析を開始しました。現在では、分光法によるオイル分析は、ガスター容器、ディーゼルおよびガソリン機関、変速機、ギヤボックス、圧縮機および油圧装置などに使われているループ式潤滑装置のアプリケーションに幅広く適しています。実際には、オイル試料は機械起動から周期的に採集されます。分光器はその試料を測定し、可動部分からの摩耗金属の微量レベル、また不純物および添加物にある元素のレベルを分析します。データを以前の分析および許容限界値と比較し、その結果、通常の摩耗だけを示す健全な機械状態、あるいは深刻な問題が潜在し、その初期段階の現象を指摘する可能性があります。この事前警告によって、重大な障害あるいは損傷が発生する以前に、問題を解決する対応を講じることが可能になります。

微量粒子は、オイルによって潤滑されている装置内で金属部分の相対運動により発生するため、分光法によるオイル分析は非常に効果的です。潤滑油は摩耗の接触によって発生する粒子を含むので、状態を診断できる有益な媒体とみなされます。腐食、磨減、重摩耗、ひび割れ等のような異常な摩耗現象が発生すると、オイル中の摩耗した金属の濃度が増加します。不純物を検出し、添加剤中の元素濃度を基にして、潤滑油の混入および劣化した潤滑油を識別します。困難な状況に遭遇した際、多元素の分析と構成材料の知識を結合して、特定な成分を証明して解決できることが頻繁にあります。

表 3-1 は、分光測定法を使って、一般的な金属元素とその発生源の分析が可能であることを示しています。次に、分光器の使い方に機能するかを説明します。

表 3-1 分光分析による一般的な元素とその発生源

元素	エンジン、トランスミッション、ギヤ油	作動油	クーラント液
Al アルミニウム	内燃機関(ピストン、クランクケース)、ハウジング、ベアリング、ポンプ、スラストワッシャー	ポンプ、スラストワッシャー、ラジエータタンク	クーラントエルボー、配管、サーモスタット、スペーサープレート
Ba バリウム	合成油添加剤	添加剤	該当なし
Ca カルシウム	清浄分散剤、水分混入、大気汚染物質	清浄分散剤、水分混入、大気汚染物質	硬水スケール
Cr クロム	ピストン、シリンダライナー、排気弁、クーラント混入	シャフト、ステンレス鋼部品	防錆剤
Cu 銅	亜鉛とともに検出される真鍮、青銅部品(ベアリング、ブッシング、スラストプレート、オイルクーラー)および添加剤	ブッシング、スラストプレート、オイルクーラー	ラジエーター、オイルクーラー、ヒーターコア
Fe 鉄	一般的な摩耗金属(シリンダライナー、バルブガイド、ロッカーアーム、ベアリング、クランクシャフト、カムシャフト、リストピン、ハウジング)	シリンダー、ギヤ、ロッド	シリンダライナー、ウォーターポンプ、シリンダーブロック、シリンダーヘッド
Pb 鉛	ベアリング、ブッシング、シール、はんだ、グリース、有鉛ガソリン	ブッシング	ラジエーターのはんだ、オイルクーラー、ヒーターコア
Mg マグネシウム	航空機器、船用機器のハウジング、添加剤	添加剤、ハウジング	鋳物金属
Mo モリブデン	ピントリング、添加剤、クーラント混入	添加剤、クーラント混入	消泡剤
Ni ニッケル	ベアリング、動弁系、タービンブレード	該当なし	該当なし
P リン	耐摩耗剤	耐摩耗剤	pH 緩衝剤
K カリウム	クーラント混入、大気汚染物質	クーラント混入、大気汚染物質	pH 緩衝剤
Si シリコン	埃、シール、クーラント混入、添加剤	埃、シール、クーラント混入、添加剤	消泡剤、防錆剤
Ag 銀	ベアリング保持器(銀メッキ)、機関車のリストピンブッシング、オイルクーラー配管	クーラーろう付け部	該当なし
Na ナトリウム	船用機器でのクーラント、海水、グリースの混入、添加剤	船用機器でのクーラント、海水、グリースの混入、添加剤	防錆剤
Sn 錫	ベアリング、ピストンリング、シール、はんだ	ベアリング	該当なし
Ti チタン	ガスタービンベアリング、タービンブレード、コンプレッサーディスク	該当なし	該当なし
Zn 亜鉛	耐摩耗剤	耐摩耗剤	真鍮部品からの摩耗金属
B ボロン	クーラント混入、添加剤	クーラント混入、添加剤	pH 緩衝剤、防錆剤

分光法の基本

分光学は材料に含まれている元素の存在と定量を検出する技術です。分光学は各元素が持つ独特な原子構造を有するという事実を利用しています。各元素はエネルギーが加えられた際、特定の波長の光または色を放射します。スペクトル線の同一パターンを有する2つの元素は存在しないので、これらの元素を識別することができます。放射した光の強度は、試料内に存在する元素の量に比例するため、その元素の濃度を測定する事が可能になります。光は電子が転移した際に発生するエネルギーによって定められた特定の周波数すなわち波長を保有しています。多くの電子を保有する複雑な原子構造を持つ場合は、多くの異なったエネルギーの転移が発生し、従って無数の異なった波長からの光が放射されます。この光がプリズムのような分散機能を持つ光学部品の使用によって分散されると、スペクトル線を生じます。これらのスペクトル線は、1つの元素に限り、その元素の原子構造に特有なものです。水素原子は原子番号1を有するので、スペクトル線はかなり単純です(図3-1)。一方、原子番号26を持つ鉄のスペクトルは多くの可能な電子転移が起り、その可能性に相当した多くの可視スペクトルの輝線が現れ、一層複雑になります(図3-2)。複数の元素が試料に存在する場合は、明白に異なった波長のスペクトル線が各元素に対して現われます。これらのスペクトル線から、試料に存在する元素を識別し、その濃度を定量測定するために分離しなければなりません。特定の元素の濃度を測定するため、多くのスペクトル線の中から、通常1つだけのスペクトル線を選択します。この線は、適度の強度と他元素からのスペクトル線による干渉がないものを選びます。これを達成するためには、光学系装置が必要となります。



図 3-1 水素の発光スペクトル

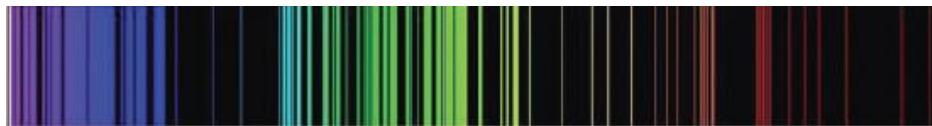


図 3-2 鉄の発光スペクトル

回転ディスク電極による発光放電分光法 (RDE-OES)

試料を高温に加熱(または"励起")した際に、多数のスペクトル線が発散します。これらを観察する分光器を光学放電分光器と呼びます。すべての光学放電分光器は下記の3つの主要な構成部材から成立しています。

- 1) 励起電源 - 試料にエネルギーを与える
- 2) 光学系 - 励起によって発生した放電が構成する波長を分離し解像する
- 3) 読み取り装置 - 光学系により分離された光の検出と測定をし、さらにこの情報を選ばれた方法でオペレータに提示する

近代の分光器の励起電源に使用されている一つの一般的な方法は電気放電です。電源で発生したエネルギーは試料に衝撃を与え、アークまたはスパークが起るように設計されています。オイル分析を目的として設計された分光器では、大きな電気エネルギー量が、オイルの試料を含んだディスクとロッドの両電極の間のギャップにかかるように設計されています。コンデンサーによって貯えられた電荷は、このギャップの間で放電し、高温電気アークを発生し、試料の一部分が気化してプラズマを形成します。プラズマの温度は非常に高く、高率にイオン化したガス状態であるため、強い光を発光します。このプロセスの結果として発散された光は、試料内に存在するすべての元素からの放電を含んでいます。ここで、これらの放電は、精密に設計された光学系により、個々の波長に分離され測定されます。温度は5000から6000°Cの範囲に到達し、励起が困難な元素でも、検出するのに十分な光量を発生します。

オイル分光分析が開始した初期の時代以来、オイルは図 3-3 のように黒鉛でできた回転ディスク電極と電極棒の間でスパークする方法が一般化しています。試料をサンプル キャップに注ぎ、ディスクの一部分がオイルの試料中に浸り、スパークの開始と同時にディスクは回転します。試料の容量は、設定されたキャップの間隔に依存し、通常約 2-3ml です。試料相互間のクロス汚染を避けるため、常に新しいディスクと新規に削られたロッドが必要です。この方法は回転ディスク電極(RDE)光学放電分光学(OES)または両方をつなげて RDE-OES と呼ばれます。また、回転ディスク電極による原子放電分光法を RDE-AES と使い分けられている場合もあります。

プラズマからの光は、分光器内の光学系によってこの光を構成している個々の波長に分離します。回折格子と呼ばれる光学素子は、個別の波長を分ける目的で使用されています。回折格子は、凹面鏡の表面に微細な線が刻まれていて、入射した多色性の光を、構成成分の波長に分離します。

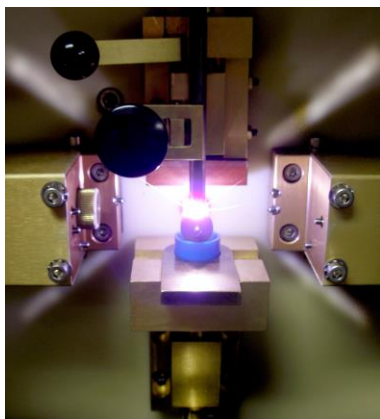


図 3-3 RDE ディスク電極サンプルスタンド

図 3-4 はローランドサークルの概念に基づいたポリコメーターの光学系を使用した、オイル分析用分光器の主要構成部を示しています。励起の過程(燃焼)によって発光した光は、光ファイバー ケーブルを透過し、入口スリットを通過後、レンズによって回折格子上に焦点が合わされます。入口スリットは、オイルの試料中存在するすべての元素より構成されている光を導き、格子により分散された後、焦点のあった曲線上でスペクトル線の形状を特徴づけます。格子の目的は光を構成している個々の波長に分散(回折)することです。過去に、スペクトル線は、写真撮影あるいは光電子増倍管(PMT)を利用して電気的に定量測定されましたが、現在では CCD 検出器(電荷結合素子)が使われています。分光器を設計する際の重要なポイントは、目的とした波長がこのスペクトル線領域に表れるかということです。多くの元素は、スペクトル線の可視光領域において光を発光します。

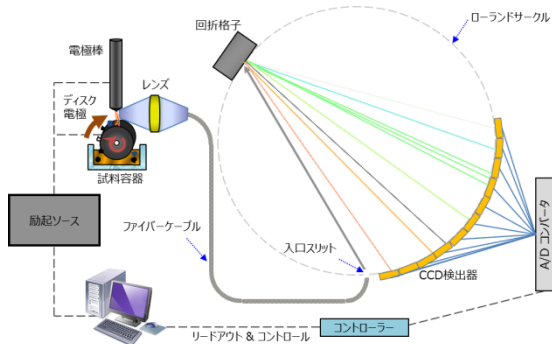


図 3-4 回転ディスク電極発光分光分析装置の原理

但し、中にはスペクトル線の真空紫外線(FUV)領域で発光する主要な元素もあります。重要なことは、これらの FUV 領域の光は、大気中での透過が困難なため、ほとんど吸収されてしまいます。FUV 領域にあるスペクトル線を検知するには、光学系を真空チャンパーの中に取り付けるか、あるいは FUV 領域の光を透過させる特殊なガスで満たすことが必要です。従って、光は格子に達することができ、分散された後に焦点曲線上で検出されることが可能になります。この理由で、密閉したチャンパーと真空ポンプあるいはガスの供給装置はシステムの一部となります。

分光器の読取り装置は、一般に工業グレードのプロセッサおよびソフトによって制御されます。時間処理の回路と増幅器は、光電子増倍管に蓄積した電荷を周期的に読み取り、また CCD チップを利用の際は、特定のピクセルの位置で検知された光の信号を、アナログからデジタル(ADC)に変換します。ピクセルで集積された電荷量は「強度」の単位と定義される



図 3-5 1970 年代のオイル分析装置

任意数に変換されます。測定が完了した際、各元素の合計の強度は、記録装置に貯えられた検量線と比較され、試料内に存在する元素の濃度値に変換されます。濃度は通常、百万分の一(ppm)の単位で表示されます。この情報はモニターに表示されるか、またはプリンターでプリントアウトすることができます。分析が完了し結果の記録が終了すると、システムは次の分析の準備ができています。分析結果はハードディスクに保存、モニター上に残すか、あるいは外部のコンピューターに転送することができます。

前世代の分光器は、下記の写真のように1970年代に製造された Baird FAS-2C 分光器のように重く大型でした。数多くの装置が世界中の軍用基地に配置され、また航空母艦にも取付けられていました。この装置は1メートルの光学系(格子から焦点曲線の直径)を備え、重量は約800ポンド(364kg)という大型の計器でした。工場から搬出する際の梱包枠組は1400ポンド(636kg)という重量で、現場で使えるモバイル装置とは比較になりませんでした。数十年間の開発および改善の結果、今日の RDE-OES はかなりコンパクトで、またユーザーフレンドリーになりました。図3-6は Spectroil Q100 を示し、重さは163ポンド(74kg)で小さい床面積を持っていますが、前世代の大型の装置と同等な分析機能を持っています。今日では、Spectro 社製 Spectroil M および Q100 は、採鉱産業および発電所にて潤滑油、クーラント液および燃料の元素分析の分野で広く利用されており、また同様に産業プラントでの予知保全および品質管理に貢献する受託試験機関でも使われています。もし特殊なアプリケーションが必要な場合は、さらに性能の高い別の製品を選択することができます。



図 3-6 Spectroil Q100

RDE 分光器の自動操作化は、各分析の後に黒鉛電極を交換する必要があるため、常に困難な原因となっていました。電極棒は、発光の後に先端を削るだけでなく、削った後に長さが短くなるため、ロボットで正しい位置に再設定することは特に大きな挑戦となります。RDE 分光器の自動化に対する実用的な解決法は、2個の黒鉛ディスク電極を使用することです(図3-7)。この方法は電極の先端を削る必要性を省き、操作を大幅に簡単にしました。このオートメーション装置は二つの部分から構成されています。消耗品であるディスク電極を交換するロボットおよび自動サンプルチェンジャーです。ロボットは分析ごとに、使用済みの黒鉛電極を取除き、新しいものを装填します。また、ディスク電極の軸が一定のギャップを自動的に設定するため、分析ギャップの間隔の調整は不要となりました。サンプルチェンジャーのロボットについているアームは48個のオイル試料を1時間あたり80個の速度で、試料の希薄をしないでそれぞれの試料を自動的に連続して導入します。

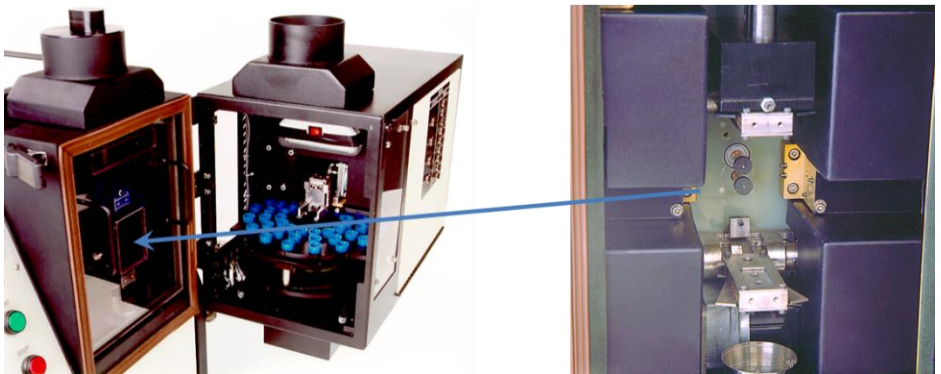


図 3-7 RDE 発光分析装置 オートメーションロボット

オートメーション装置全体は、分光器の試料スタンドに取り付けられ、順次オイルの試料を装填し、測定後に取除き、そして黒鉛電極を交換するまで一貫の機能を遂行します。独立した設計に基づいているため、分光器の操作ソフトウェアとは無関係に、独立して作動します。また自動操作でありながら、ロボットの各機能を順次手動で操作する機能も持っています。またオートメーション装置は、測定者相互間の相違を省くことができるため、良好な繰返し精度が得られ、装置相互間の優れた相関関係を保ちます。

大きい粒子に対する分析能力

摩耗および不純物の大きい粒子を検出して定量分析する機能は、分光器の一つの弱点と考えられていました。状態監視のプログラムにおいて、少数の人がこの不利な事実を認めるかもしれませんが、分光器で測定できる実際の最大の粒子の大きさは ICP と AES では 5 μm 、RDE では 10 μm であることは、一般に認められています。しかしながら、RDE の分光器で測定する際に、粒子の大きさの制限は Rotrode フィルター分光法(RFS)のような簡単な前処理装置によって解消されました。

Rotrode フィルター分光法(RFS)は、回転ディスク電極(RDE)の分光器で使われるカーボン ディスク電極は多孔性であるという理論から出発しています。取付け用具を使ってディスクを固定し、真空がディスクの中心にかかると、オイルはディスクの外周から中心に向かって引かれます(図 3-8)。そしてオイルの粒子はディスクに吸収されます。その後、オイルは溶媒によって洗浄され、ディスクが乾燥すると、粒子はディスク電極内に残ります。この結果、RDE 分光器で測定する際に、これらの粒子は励起によって気化し検出されることができます。通常のオイル分析は 10 μm までの分解した粒子のデータを提供しますが、この RFS の技術を使うことにより、より大きい粒子のデータを提供することができます。一度に多数の操作ができる取付け用具を使用して、多くの試料を同時に処理することができます。現在では、複数の受託試験機関が、オイル試料の包括的な分析を提供するために RFS を使用しています。

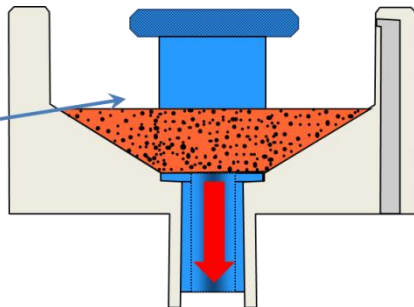


図 3-8 Rotrode フィルター分光法(RFS)の原理

アプリケーション拡張開発

RDE の分光器は、今日でも主に使用済みオイルおよび燃料の分析のために設計されていますが、種々の分析法および最近の改良によって機能の拡張が図られ、生産性を一層高めました。これらはエンジン用クーラント液、オイルおよび燃料中の硫黄を分析する機能を含んでいます。使用済みクーラント液の分析プログラムは、クーラント液の状態と全ての不純物あるいは堆積物の存在を測定します。クーラント液の液体は、エンジンの部分で発生した熱と冷却装置内部の表面から微細な堆積物を運ぶため、検出媒体として利用することができます。摩耗による堆積物の分析は、冷却装置内部の部品の状態について重要な情報を提供します。

他の機械類の状態監視プログラムは、使用済みオイルの分析だけでなく、さらに冷却装置のデータも含めて提供します。クーラント液分析のアプリケーションは、その試料の分析に必要な追加経費および時間に限られた原因がありました。今日では、オイルの分析を扱う複数の主要な受託試験機関が、クーラント液分析を目的として RDE 技術の導入に転換しています。これは RDE 分光器に、簡単なハードとソフトの部分改造を加えるだけで可能になりました。新しいクーラント液、またより困難な微粒子を含んだ使用済みクーラント液の分析で、RDE 法は ICP および AAS の技法と高い関連性を示しています。

RDE 分光器が、ある一件で顧客に大きな節約を与えたケースは、その装置の価値を容易に示すことができます。保全作業において、深刻な問題が繰り返し発生することは、不適当な潤滑油の使用にあります。状態監視プログラムは、潤滑油と添加物のパッケージの分析および潤滑油の物理特性分析によって、このような問題を容易に指摘することができます。

潤滑油の混入は、消耗あるいは漏れによって量が減った際に、オイルの装置に「継ぎ足す」時に頻繁に発生します。大容量の密閉した循環装置に不適当な少量のオイルを補充しても、通常は余り大きな問題とはなりません。しかし下記の例に説明されているように、特定のディーゼル機関の場合には該当しません。表 3-2 は、一台の中速ディーゼル機関車のエンジンから採集した、4 組の分光法によるオイル分析の概要です。ここでは、関連のある元素だけのデータが示されています。

表 3-2 中速ディーゼル機関車の分光元素分析 (ppm)の結果

サンプリング日	Fe	Cu	Ag	Mg	P	Zn
9月30日	19	10	0	0	0	3
12月23日	21	10	0	0	9	3
3月23日	27	13	2	107	75	90
6月11日	25	30	10	220	110	123

このデータは、最初の2組の試料の後に、間違ったオイルがタンクに補充されたことを明確に示しています。増加を示している3種類の金属、マグネシウム(Mg)、リン(P)および亜鉛(Zn)は3回目の分析で表われ、4回目ではさらに増加しており、オイルの調合が変化した明白な徴候を示しています。この種のエンジンでは、亜鉛ベースの添加物が含まれた不適切なオイルは、重摩耗の問題の原因となります。手首型ピン・ベアリングのような種々の部分品は、銀のコーティングが加工されており、亜鉛が介在すると腐食と摩耗現象を引き起こします。亜鉛添加物の原因による腐食現象の初期の段階では、鉄、銅および銀の摩耗金属の増加によって示されます。この分析に基づいた推薦は、タンクを空にして、フラッシュ洗浄をした上、正しいオイルで満タン条件を満たすように注意深く注油することを提起しています。この種の特質的な誤りは、他の状態監視の技術、例えば振動分析、サーモグラフィ、超音波、またはパフォーマンス モニターのような如何なる方法を駆使しても明確には表れないでしょう。もしオイル分析をしなかった場合、この摩耗問題はベアリングの損傷および主要なオーバーホールに15万ドルを超える経費を支出する結果に進展した可能性があります。

結論

RDEの光学発光分光器は長い期間を要して発展し、今日では状態監視および品質管理のアプリケーション分野で、信頼できる液体試料の分析用具として多くの企業で広く利用されています。