

## タービン潤滑油の酸化安定度

## On the Oxidation Stability of Turbine Lubricating Oil

茂庭喜弘\* 本間吉治\*

Yoshihiro Moniwa

Yoshiharu Honma

## 内 容 梗 概

内外各種タービン油の酸化安定度について、95°C、酸素吹込み法による試験を実施し、酸価上昇傾向、油中に共存させた銅の変色、鉄の発錆およびスラッジ析出などに着目した。またこの試験過程で試験管上部の冷却コンデンサ付近に析出する結晶状の物質について、赤外線吸収スペクトルを吟味し、それらがフェノール系の酸化防止剤であることを認めた。本報の結果を総合すると、従来酸価上昇曲線から判定している試験寿命では、タービン油の使用寿命を推定するうえに問題があると考えられる。また外国油よりも国産油にすぐれた酸化安定度を示すものがある。

## 1. 結 言

最近の内外タービン油について、その化学的組成を検討した結果はすでに報告した<sup>(1)</sup>とおりである。その際タービン油中の芳香族成分含有率は酸化安定度試験の寿命に関係することを述べたが、本稿では酸化安定度についてその後の吟味結果をとりまとめることにする。

周知のようにタービンの運転には長期間化学的に劣化変質しない油が必要であり、現在では酸化防止剤入り油が一般に広く使用されている。いわゆる添加剤入り油は JIS において添加タービン油として規定されており、酸化防止剤、防錆剤あるいは消泡剤その他を添加した鉱油である。

タービン油中にスラッジやワニス状物が生成しはじめたり、系統内にさび、腐食をひき起こしたり、あわ立ちがはげしい状態になると、新油と交換するか、あるいは油の浄化、添加剤を加えるなどして、再生をはかることが必要とされている<sup>(2)</sup>。

また火力発電協会が定めた基準によると<sup>(3)</sup>、使用油の酸価が 0.2~0.7 mg KOH/g 程度になったら、その後の劣化進度に注意し、関係者が協議して取り替え時期を検討することになっている。

酸化安定度試験は新油について使用寿命を推定する資料を得るために行なわれるほか、現に使用中の油について残余寿命を推定しようとする場合にも行なわれる。したがってこの種の試験は実用寿命との関連性が明らかであることが望ましい。しかしこれまで種々の試験法が提案されてはいるが、実用寿命との関係は必ずしも明らかでない。試験法としては ASTM D943 (Turbine Oil Stability Test, 略して TOST といわれる)、Alcoa Oxygen Absorption Test<sup>(4)</sup>、電力中央研究所河村氏の高温加熱試験<sup>(5)</sup>、Eastman Kodak 社の D. A. Hall 氏による Kodak 法<sup>(2)</sup>、英国規格法<sup>(6)</sup>その他がある。また G. H. Von Fuchs 氏、E. L. Claridge 氏と H. H. Zuidema 氏が提唱し、最近 ASTM でも議論されている Rotary Bomb Oxidation Test<sup>(7)</sup>がある。これらのうち実用寿命との関係がある程度議論されているのは、ASTM D943 の方法であり、JIS もこれを採用している。筆者らはさきに昭和 27~29 年、31~33 年ころの 2 回にわたりタービン油を吟味しているが、その際もおもに ASTM 法によった。なおこの方法による結果と実用寿命との関連性については最近 E. G. Ellis 氏<sup>(8)</sup>、D. A. Hall 氏<sup>(2)</sup>、H. M. Lurton 氏<sup>(9)</sup>らによって議論されており、火力タービンにおける高温部近傍の軸受に影響する蒸気温度が 398°C (750°F) 以下なら、この試験で 1,000 h 以上の成績を示す油は実際上十分な長期寿命を期待できると述べている。しかし火力タービンはその形式により軸受に影響する蒸気温度が 398°C

\* 日立製作所日立研究所

第 1 表 炭化水素の種類と酸化生成物<sup>(10)</sup>

炭化水素	遊離酸	エステル	過酸化物	アル コール	カルボ ニル	水	炭酸ガス	揮発酸
パラフィン	14.3	16.3	4.1	1.9	46.6	43.9	4.7	—
ナフテン	11.2	17.0	13.5	8.9	51.4	21.9	3.8	0.6
芳香族 ナフテン	6.1	23.1	4.3	8.5	27.2	11.7	1.2	0.4
アルキル ベンゼン	9.5	12.7	6.7	3.3	36.3	18.2	6.5	trace
ナフタレン 誘導体	6.9	16.3	1.4	9.4	9.6	51.3	7.8	1.6

第 2 表 油の種類と酸化生成物<sup>(10)</sup>

鉱油*	酸	エ ス テ ル	ハイドロ パーオキ サイド	アルコ ール	水	炭 酸 ガ ス	揮発酸	アスファ ルテン
VI 40油	5.0	11	—	2.9	36	21	2.4	135
VI 50油	4.5	10	0	8.9	51	26	2.0	100
VI 60油	4.7	12	0	2.5	56	12	1.7	65
VI 70油	4.1	9	0	0.4	68	9.2	1.6	25
VI 80油	3.8	10	0	0.6	60	16	1.4	6
VI 85油	4.1	12	0	1.3	65	16	1.3	2
ホワイト油	13.0	19	5.0	13	11	—	1.3	0

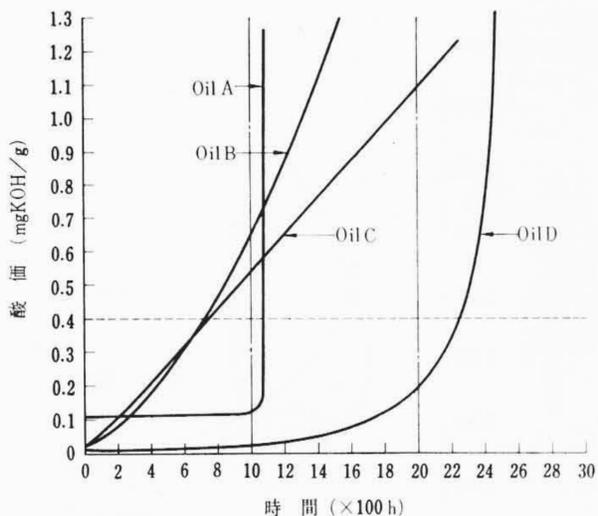
\* VI……Viscosity Index=粘度指数

(750°F) より高いものがあるので、油の酸化安定度試験法については再検討する必要があるという議論がある。ただその場合は実際にタービンの仕様、形式、構造、蒸気温度、潤滑方法、および軸受まわりの伝熱などと油の使用状態を十分に検討しておくことが先決である。このため筆者らは別に計画を推進中であるが、本報はそれらには触れない。ここでは従来発表されている試験結果と比較することをおもな目的とするので ASTM 法により吟味することとした。ただし次章に述べる理由により、一般に酸価上昇曲線に注目されているのとは異なり、スラッジ析出の有無、油中に浸漬した銅、鉄の変化についても観察した。その結果酸価にのみ注目した判定には問題があることを指摘できる。

## 2. 潤滑油の酸化現象

## 2.1 潤滑油の組成と酸化生成物

第 1, 2 表に山路氏が提供した例を示す<sup>(10)</sup>ように、潤滑油の組成により酸化生成物は異なる。すなわちパラフィン、ナフテンは芳香族ナフテン、アルキルベンゼンよりも多量の遊離酸を生成する。また VI (Viscosity Index) が異なる鉱油ではアスファルテンの生成量に大きな差があり、VI の大きい油ではアスファルテンが少ない。極端に精製されたホワイト油では酸を多量に生成するがアスファルテンは生成していない。(表の数値はどのような計算方法によったものか明らかでない。また酸化条件の詳細は不明) これらから一般的には極端に精製された油は酸化生成物として酸を多く生ずるがスラッ



基油：溶剤精製油 VI=100, 粘度=150 SUS at 37.8°C (90タービン油)  
 Oil A：DBPC 0.25% 添加油  
 Oil B：DBPC 0.2%+Amine 系酸化防止剤添加油  
 Oil C：DBPC 0.5% 添加油  
 Oil D：DBPC 0.2%+Zinc dithiophosphate 系酸化防止剤添加油

第1図 酸化安定度の酸化防止剤による差異<sup>(12)</sup>

ジは少なく、精製度のわるい油はレジソ質、スラッジの生成が多いといえよう。

本報ではすべて酸化防止剤入り油を取り扱うことにしたので、酸化の様相はその油に用いられた添加剤によっても異なるはずである。

油の酸化安定度は、たとえば酸価曲線だけで議論すべきものではなく、スラッジにも着目すべきである。これはすでによく知られたことであり、タービン油の場合も同様に考える必要があることは、既報<sup>(11)</sup>にも指摘したが、スラッジについては今まで報告に乏しい。さらに ASTM 法では、油中に浸漬した鉄触媒の発錆が認められるが、タービン油においてさび止め能力は重要な性能の一つであり注意を要する。

## 2.2 酸化防止剤と酸価上昇曲線

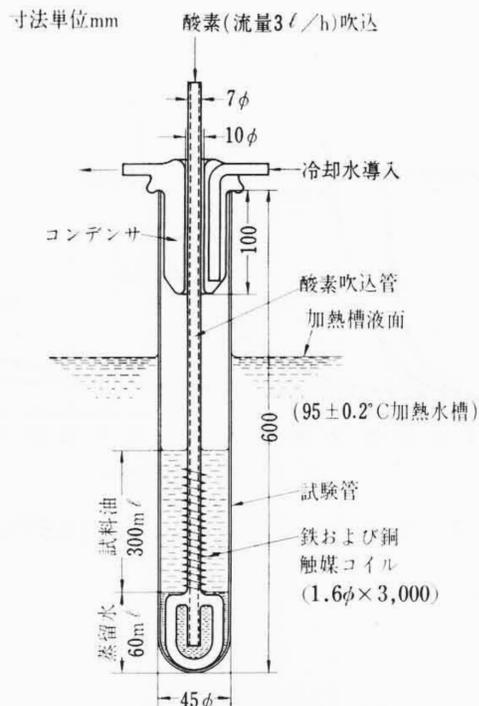
第1図に例示したように酸価上昇曲線の形は、使用した酸化防止剤によって異なる<sup>(12)</sup>。酸化防止剤はその作用機構により free radical inhibitor あるいは Peroxide decomposer などと区別されているが、その効果の形式としては、いわゆる inhibitor 形と retardation 形とがある。inhibitor 形は酸化の誘導期をひきのばす効果があり、図の DBPC (Di-tert-butyl paracresol) 添加油がそれである。この場合は誘導期にいたる前は酸価が低くほとんど新油同様であるが、誘導期をこえると酸化防止剤がないときと同じように急速な酸化が起こる。一方 retardation 形では漸次酸価を増大し明瞭な誘導期は認められない。

このような酸価の上昇過程をとる油について、酸化安定度を比較する際の基準は、

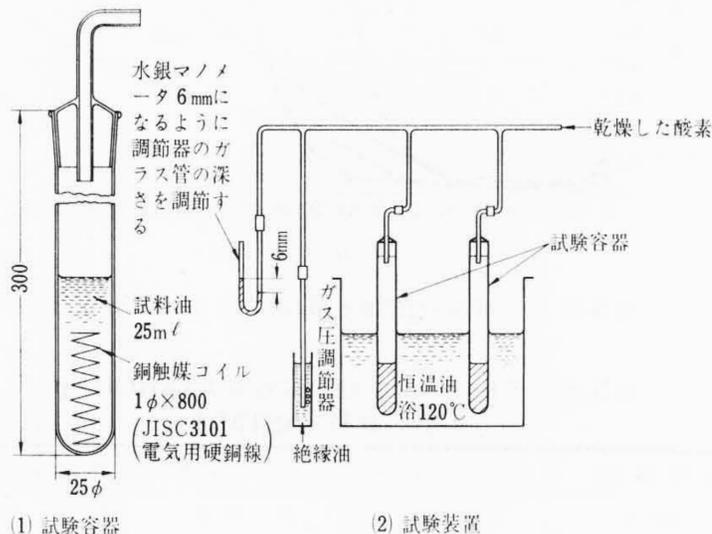
ASTM..... 酸価 2.0 mg KOH/g 到達時間

JIS..... 酸価 1.0 mg KOH/g 到着時間

である。しかし油の使用者側ではたとえば 0.25 mg KOH/g を基準にするとところがある。この基準は第1図における DBPC 添加油については、酸化の誘導期付近の値であり妥当といえる。しかし retardation 形の酸化防止剤が用いられた油に対しては低すぎると思う。このくらいの酸価になったからといって、実際上使えなくなるとは限らないからである。ASTM 法による酸化安定度試験において、油の酸価上昇と油中に浸漬した銅の溶解有無を定性的に調べた結果では、酸価が 0.4 mg/g 以上になると溶解を認めることがある。この点を考慮におき本報では酸価曲線から判定する際の基準として 0.4 mg KOH/g をとることとした。



第2図 95°C酸化安定度試験用試験容器

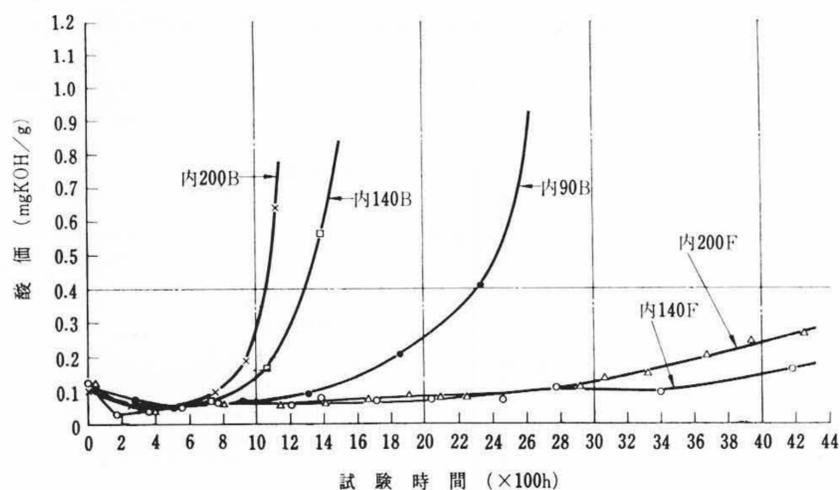


第3図 120°C, 100h 加熱試験装置 (JIS C 2101 参照)

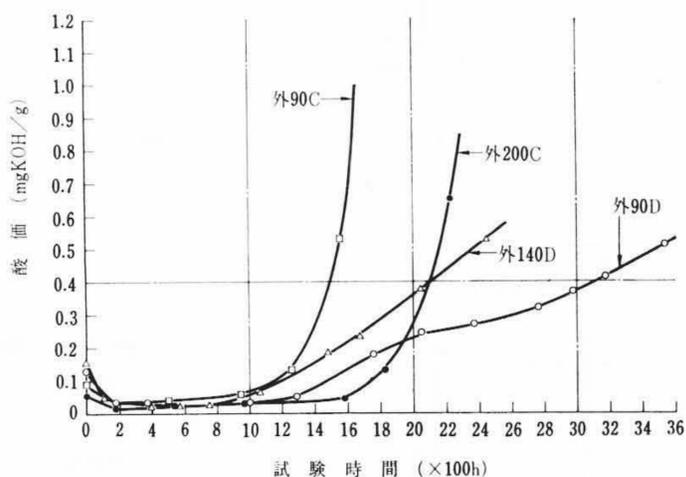
## 3. 酸化安定度試験法

ASTM D943(または JIS K2515)を参照されたい。第2図に試験容器を示す。ASTM や JIS では油に対し蒸留水の添加量は 20% であるが、D. A. Hall 氏<sup>(2)</sup>によるとこの水分量は多きに過ぎると称している。これは油劣化による生成物の水に対する溶解(油相から水相への移行)および実際問題としてこのように多量の水分が油に混入することはない点を考慮した議論である。また D. A. Hall 氏の場合試験温度を 100°C としているが、その実験結果はおおむね ASTM 法による場合と大差ないようである。このように ASTM 法に対する批判があることや、最近の火力タービンにおける蒸気温度の上昇などから、試験方法については検討すべきであるが、ここでは従来一般に行なわれている方法で実施し、問題点については別の機会に検討することとした。ただし油中に共存させた銅の変色、鉄の発錆、スラッジ析出についても観察記録した。ここに行なったスラッジの観察は定量的なものではなく、試験温度において肉眼観察によった。またこの試験過程で試験容器上部コンデンサ付近に異物が析出する場面が多い。それらは結晶状のものであり油に加えてあった添加剤に起因するものと思われ、その赤外線吸収スペクトルを吟味した。

なお ASTM 法とは別に既報<sup>(13)</sup>に行なったのと同様な 120°C x 100 h の劣化試験も実施した。試験装置を第3図に示す。試料の油量は 25 ml, 銅コイル(1φ x 800 mm)を共存させ、酸素気流を流して加熱する。試験後の油の酸価、スラッジ、色相、銅の変色有無を調べ、比較的高温短時間で添加剤が消費あるいは分解するか否かをみる。



第4図 国産油の酸価上昇傾向例 (ASTM法)



第5図 外国油の酸価上昇傾向例 (ASTM法)

第3表 各種タービン油の酸価0.4 mgKOH/g 到達時間の比較 (ASTM法)

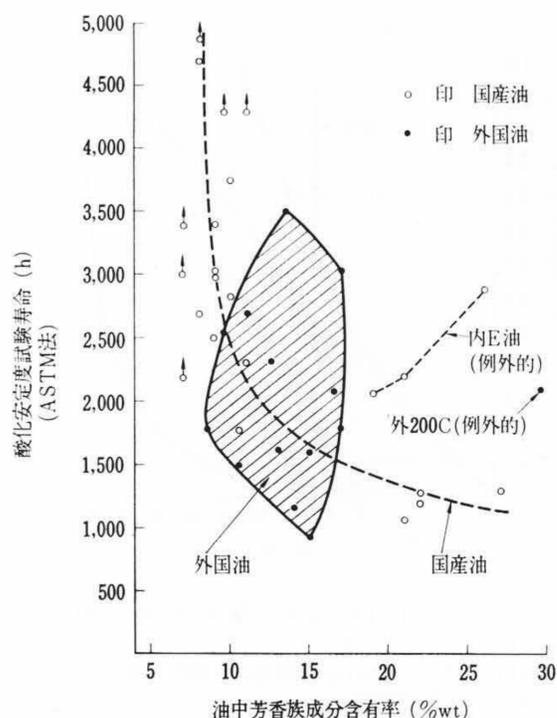
試料銘柄	到達時間 (h)	試料銘柄	到達時間 (h)
内 90 A	3,020	内 90 H	—
内 140 A	2,820	内 140 H	1,200
内 200 A	1,770	内 200 H	1,280
内 90 B	2,310	外 90 A	3,500
内 140 B	1,280	外 140 A	—
内 200 B	1,050	外 200 A	1,650
内 90 C	>5,000	外 90 B	2,680
内 140 C	4,700	外 140 B	>2,000
内 200 C	3,760	外 200 B	2,540
内 90 D	2,630	外 90 C	1,500
内 90 D'	>3,000	外 140 C	1,780
内 140 D	>2,200	外 200 C	2,100
内 200 D	3,000	外 90 D	3,020
内 90 E	2,890	外 140 D	2,090
内 140 E	2,050	外 200 D	1,770
内 200 E	2,200	外 90 E	2,320
内 90 F	3,400	外 140 E	1,600
内 140 F	>4,300	外 200 E	1,150
内 200 F	>4,300	外 140 F	910
内 90 G	—		
内 140 G	>3,400		
内 200 G	2,500		

すなわち寿命的試験というよりは、添加剤の耐熱性を比較しようとするものである。

4. ASTM法による酸化安定度試験結果

4.1 酸価上昇傾向

結果の詳細は略し二、三の代表的タービン油について得られた結果を第4,5図に示す。すべての試油について得られる酸価上昇曲線から、酸価が0.4 mgKOH/gに到達したときの時間を求め第3表に示した。同じ銘柄油の場合には一般に低粘度油のほうが酸化されにく



第6図 酸化安定度試験寿命と油中芳香族成分含有率との関係

い傾向がある。また国産油と外国油とを比較すると、国産油のほうに長寿命のものが多く傾向にある。

4.2 試験寿命と油中芳香族成分含有率との関係

シリカゲルクロマト分析、赤外線吸収スペクトルなどから吟味した油中芳香族成分含有率<sup>(1)</sup>と前項の酸価からみた安定度試験寿命との関係を第6図に示す。国産油の場合例外的油を除けば芳香族成分が約12%以下のものはすぐれた結果を与える。しかし外国油ではバラツキが大きくはっきりしない。国産油および外国油に各一銘柄が油中芳香族成分を多く含みながら、比較的良好な成績を与えるものがある。これらは酸化防止剤として特殊なものを使っているのではないと思われる。油の化学的組成および添加剤の吟味結果と安定度試験結果を総合することにより上述のように推定されるが、その詳細は略す。

4.3 銅および鉄の変化

4.3.1 銅の変色

第4表に示すように試油により銅の変色状況は異なっている。1,000時間試験後で銅が黒紫色に変色するものがあるほか、橙色、黄銅色を呈する。しかしこれ以上時間が経過しても変色度にはあまり大きな変化はない。この試験で黒紫色を呈するか否かは、140℃×19hの高温短時間の銅板変色試験によって予測できる。この場合の変色が腐食的であるならば問題であるが、銅表面に添加剤が作用して不活性化し油の酸化劣化に対する触媒作用をおさえることがあるので、変色度を議論するにはこれを確かめる必要がある。しかしここではそこまで立ち入った吟味をするにいたっていない。

4.3.2 鉄の発錆

前記第4表に鉄がさびを生じたときの時間とその際の油の酸価を併記した。この酸価は油によって大きく異なり0.03~0.87 mgKOH/gの間にいろいろである。すなわちさびの発生を認める時間とその際の酸価とは無関係である。また油がまだ酸化劣化の寿命に至らないうちにさびを生ずるものと油の酸価からみたとき寿命がきたとみなされるときにさびを生ずるものがある。供試タービン油はすべて酸化防止剤のほかに防錆剤を添加したものであり、ASTM, JISに規定されたさび止め性能試験に合格している。しかるに本報の試験で長時間経過するとさびを発生するのは、防錆添加剤の劣化あるいは共存する水のためリーチング効果をうけ油中濃度を減じたためであろう。タービン油の実用上さび止め能力は重要な特性の一つであり、よりすぐれていることが望

第4表 試験過程における銅の変色, 鉄の発錆 (ASTM法)

試料銘柄	銅触媒の変色状況			鉄触媒の発錆	
	1,000h後	2,000h後	3,000h後	発錆時間(h)	油の酸価(mgKOH/g)
内 90 A	暗紫色	暗紫色	暗紫色	800	0.03
内 140 A	暗紫色	暗紫色	暗紫色	1,000	0.07
内 200 A	暗紫色	—	—	600	0.05
内 90 B	橙黄色	褐色	—	270	0.07
内 140 B	橙黄色	赤褐色	—	1,000	0.24
内 200 B	暗橙黄色	赤褐色	—	1,400	0.68
内 90 C	黄銅色	黄銅色	黄銅色	2,800	0.05
内 140 C	黄銅色	黄銅色	赤褐色	3,200	0.11
内 200 C	黄銅色	黄銅色	淡紫色	1,100	0.07
内 90 D	黄銅色	橙黄色	—	2,300	0.13
内 90 D'	ピンク	茶褐色	赤褐色	1,940	0.05
内 140 D	褐色	褐色	—	570	0.02
内 200 D	黄銅色	褐色	赤褐色	800	0.08
内 90 E	茶褐色	暗紫色	—	800	0.03
内 140 E	茶褐色	暗紫色	暗紫色	880	0.13
内 200 E	—	—	—	—	—
内 90 F	黄銅色	橙黄色	茶橙黄色	2,300	0.10
内 140 F	黄銅+褐色	黄銅色	黄銅色	1,400	0.06
内 200 F	黄銅色	黄銅+赤色	赤紫色	3,600	0.20
内 90 G	—	—	—	—	—
内 140 G	橙黄色	赤橙黄色	赤褐色	1,700	0.03
内 200 G	褐色	褐色	—	1,670	0.12
内 90 H	—	—	—	—	—
内 140 H	暗紫色	—	—	1,400	0.20
内 200 H	暗紫色	赤橙黄色	—	>2,000	—
外 90 A	黄銅+橙黄色	黄銅+橙黄色	—	2,500	0.07
外 140 A	—	—	—	—	—
外 200 A	橙黄色	赤橙黄色	—	1,600	0.43
外 90 B	橙黄色	橙黄色	—	1,500	0.06
外 140 B	茶橙黄色	茶色	—	2,100	0.60
外 200 B	黄銅色	灰色+紫色	—	—	—
外 90 C	橙黄色	—	—	1,550	0.53
外 140 C	橙黄色	—	—	2,034	—
外 200 C	橙黄色	褐色	—	965	0.03
外 90 D	橙黄色	暗紫色	暗紫色	>3,790	—
外 140 D	暗紫色	暗紫色	—	>2,500	—
外 200 D	暗紫色	暗紫色	—	>1,700	—
外 90 E	黄銅色	褐色+紫色	—	2,500	0.46
外 140 E	灰色+黄銅色	褐色+紫色	—	1,700	0.45
外 200 E	橙黄色	褐色	—	1,600	0.87
外 140 F	暗紫色	暗紫色	—	850	0.40

ましい。油が酸化劣化し寿命に至るまで防錆剤はその効果を持続すべきである。

酸価上昇曲線からみた寿命は、一般に国産油がすぐれていることを前記したが、防錆の見地からは逆に外国油のほうが一般にすぐれていると思われる。すなわち防錆添加剤の使い方に検討の余地のある油がある。なおタービン油のさび止め能力についてはASTM委員会でも問題にしているようであり、別の機会に改めて問題点を検討したいと思う。

#### 4.4 スラッジ析出

第5表にスラッジの析出を認めた時間を示した。スラッジ析出有無はこの場合酸化安定度試験槽から試験容器を引き上げ肉眼的に観察したものである。したがってスラッジの観察方法として、一般に行なわれる冷暗所放置、沈殿用ナフサを加えて放置する場合に比べると、スラッジを認めにくい条件での観察であり、油を冷却すればもっと短い時間でスラッジを認めるかもしれない。

第5表によるとスラッジの析出をみる時間と、その際の油の酸価とは関連性がない。すなわち酸価からみたときまだ誘導期に達しない油でもスラッジを析出するものがある一方、酸化がはげしく進行

第5表 試験過程におけるスラッジ発生開始時間 (ASTM法)

試料銘柄	スラッジ発生時間(h)	油の酸価(mgKOH/g)	試料銘柄	スラッジ発生時間(h)	油の酸価(mgKOH/g)
内 90A	3,000	11.0	内 90H	—	—
内 140A	—	—	内 140H	>1,030	0.68
内 200A	1,900	6.5	内 200H	—	—
内 90B	2,322	0.41	外 90A	3,720	0.76
内 140B	1,388	0.56	外 140A	1,175	0.13
内 200B	—	—	外 200A	1,060	0.43
内 90C	4,057	0.11	外 90B	3,030	9.7
内 140C	4,570	0.27	外 140B	2,134	5.9
内 200C	—	—	外 200B	—	—
内 90D	*	—	外 90C	1,940	21.9
内 90D'	*	—	外 140C	2,034	5.7
内 140D	565	0.23	外 200C	1,822	0.13
内 200D	762	0.08	外 90D	3,790	0.66
内 90E	2,495	0.32	外 140D	>2,444	0.53
内 140E	—	—	外 200D	—	—
内 200E	2,178	0.39	外 90E	2,857	0.77
内 90F	3,230	0.27	外 140E	—	—
内 140F	3,394	0.16	外 200E	—	—
内 200F	—	—	外 140F	—	—
内 90G	—	—			
内 140G	2,040	0.06			
内 200G	—	—			

\* 500h程度で赤色物を多量析出し、油全体が赤色状となり、試験管壁も赤色物でコーティングされたようになっていた。

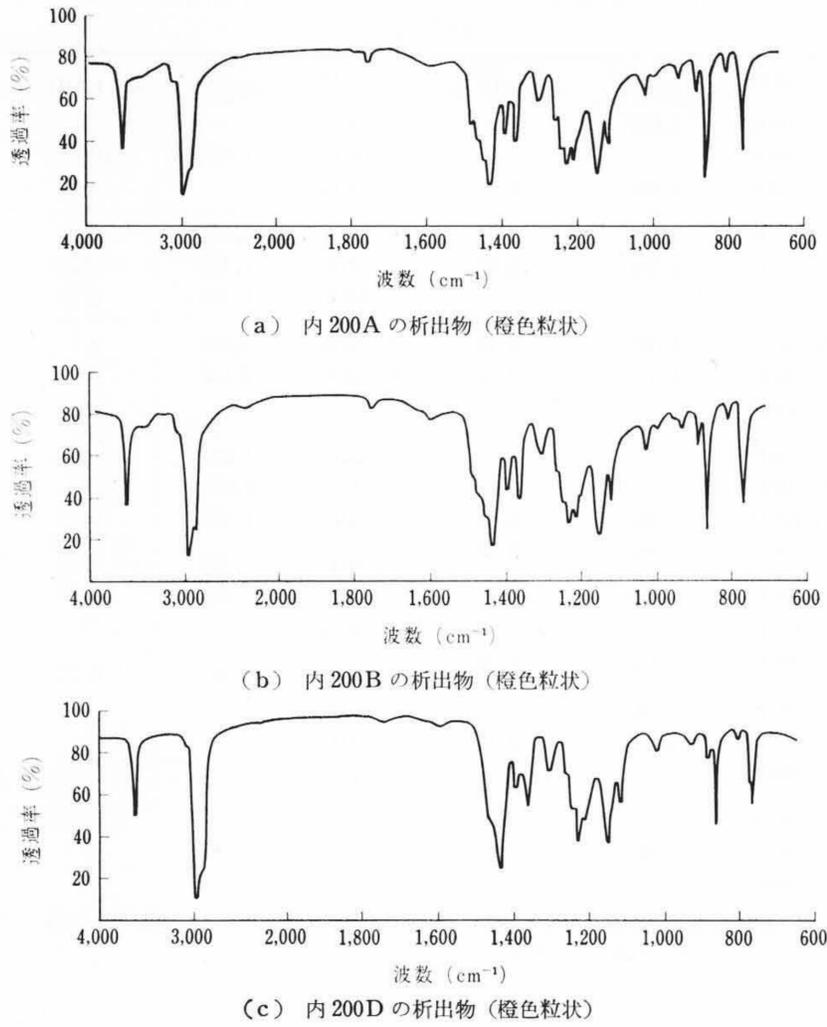
して酸価 5.9~24.4 mg KOH/g に達したときにスラッジを析出するものなどがある。一般に 1,000 時間以上経過した後にスラッジの析出を認めるが、約 500 時間で著しい外観変化を伴ってスラッジを析出するものがある。このような結果を示した油は、吟味結果から油自体がスラッジ化したのではなく油中添加剤の分解によるのではないと思われる節があった。

タービンにおける実用上スラッジの析出が早い油は好ましくない。特に火力タービンにおいては軸受表面に対するスラッジの沈着は問題になる。またタービンの制御ならびに保安装置各機器への影響が懸念される。

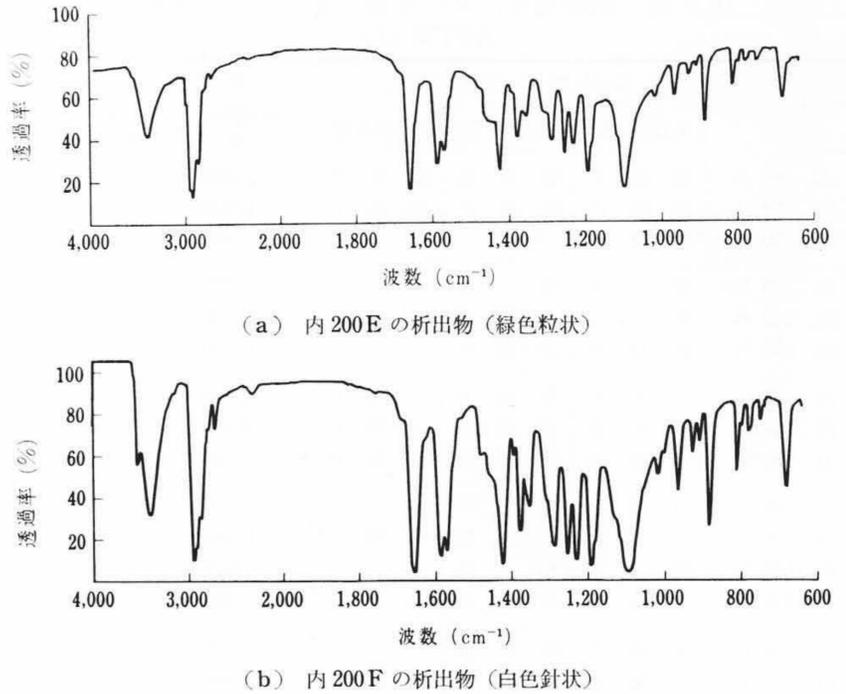
#### 4.5 酸化試験容器上部に析出する物質

この試験過程で試験容器コンデンサ付近に結晶性の固形物が析出する。これらの固形物は主として油中に添加されていた酸化防止剤であるといわれるが<sup>(14)</sup>、赤外線吸収スペクトルを吟味すると第7~9図のようである。これは代表的なものを示したものであり、各種タービン油から得られる析出固形物は、これらのうちのいずれかに類似する。ただし油によって固形物を析出しないのが稀にある。第7図に示すスペクトルは酸化防止剤 DBPC のそれと、特性吸収の位置、強度がほとんど同じである。第7図(a), (b)は DBPC とみなせるが、(c)は細部に若干の差異がある。しかし(c)も DBPC 系のものであろう。(c)を添加してあった油の酸価曲線からみた寿命は長い、比較的短時間に油中に赤色の析出物が多量認められ、試験容器内油浸部分はあたかも coating したような赤色膜が付着した。

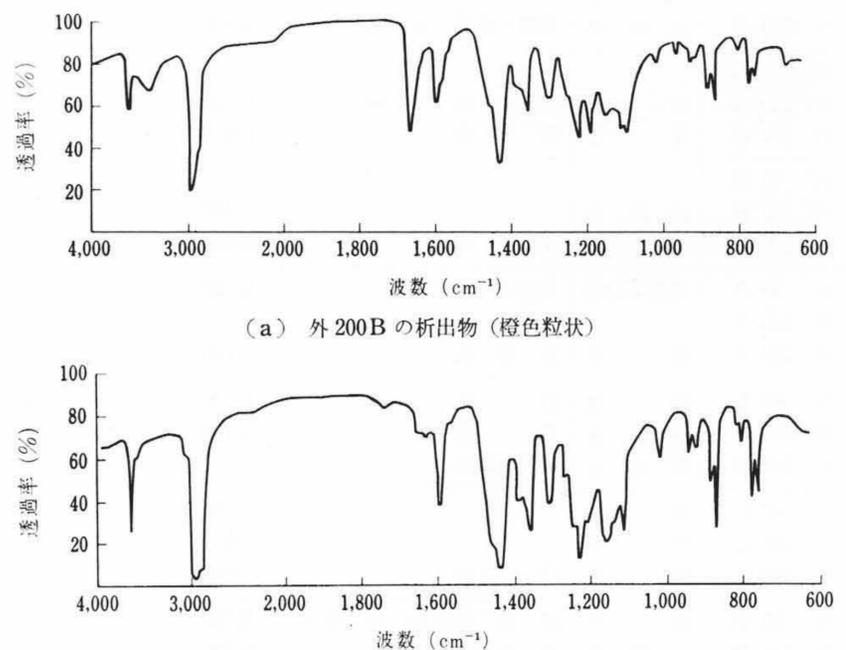
第8図に示すスペクトルを与えた析出物は、DBPC とは明らかに異なる。DBPC にない特異な吸収は 1,660 cm<sup>-1</sup> あたりと、1,580, 1,570 cm<sup>-1</sup> あたりの吸収である。また約 3,600, 3,400 の吸収も違っている。このものはシリカゲルクロマト分析において芳香族成分中に含まれるものである。このような添加剤を用いた油は国産タービン油中に 2 銘柄あり、その一つは芳香族成分約 8%wt、他の一つは芳香族成分約 25~29%wt を含む油である<sup>(1)</sup>。また油の赤外スペクトル<sup>(1)</sup>における 720 cm<sup>-1</sup> の吸光度は前者の場合に小さく 0.25 前後、後者では 0.4~0.5 である。さらにナフテン環、分枝状パラフィンに関係すると考えられる 980~915 cm<sup>-1</sup>, 1,165~1,152 cm<sup>-1</sup> の吸



第7図 析出固形物の赤外線吸収スペクトル



第8図 析出固形物の赤外線吸収スペクトル



第9図 析出固形物の赤外線吸収スペクトル

収は前者の場合に強い。このように基油の化学的組成が異なる油に上記の添加剤を加えたものの酸化安定度は、芳香族成分が少ない前者が内外タービン油中卓越している。また後者は芳香族成分が多いにもかかわらず、例外的に好成績を示した。ただし酸価曲線からみた結果である。なお後者が例外的に好成績であるといっても、安定度試験の寿命は前者の約半である。

また明らかに DBPC を使用しているとみられる国産タービン油 2 銘柄について比較すると、DBPC 添加量は赤外スペクトルから両者とも約 0.7~0.8%wt であるのに対し、基油の芳香族成分は約 10%wt と約 20%wt になっている<sup>(1)</sup>。その酸化安定度試験寿命は酸価曲線からみた場合、前者が約 2 倍の長寿命を示している。

以上のことから同じ酸化防止剤を用いた場合は、基油中の芳香族成分含有率は酸化安定度に影響するものようである。

第9図は外国油 2 銘柄に関する結果であり、前記第8図のものと傾向的には似ている。この2種の油では(a)のほうが長寿命である。(a)の芳香族成分は約 9%wt、(b)の芳香族成分は約 15% である。またこれらのタービン油について  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n$  に起因する赤外スペクトルにおける  $720\text{ cm}^{-1}$  の吸光度は前者が約 0.44、後者が約 0.38 である。第6図において外国油の場合、酸化安定度試験の寿命と油中芳香族成分%との関係は判然としないが、同じ酸化防止剤の場合は差がはっきりしてくるようと思われる。

なおこの安定度試験では  $95^\circ\text{C}$  で酸素を試験容器底部から放出させているが、減圧下(約 20 mmHg)に  $50\sim 60^\circ\text{C}$  で空気を毛管で油中に放出させたとき、上記と同様な固形物を  $0^\circ\text{C}$  に冷却した捕集びんに析出させることができる。この事実はタービン発電機における軸封油系統の減圧脱気装置、あるいはタービン潤滑油系統の air space における露結防止をはかる減圧装置を考慮すると、それぞれの条件に応じ添加剤の油中濃度減少、局部での添加剤析出などが懸念される。事実タービンの運転系統において、ある局部の油は DBPC の濃度が高くなっており、かつ関連機器に著しい発錆をみることがある。これについては別の機会に詳細を述べることにしここでは添加剤の

昇華性をおさえることが望ましいことを指摘しておきたい。また防錆能力については ASTM や JIS の試験に合格したからといって満足すべきものではなく、長期間その効果を持続するものが望ましい。

### 5. 添加剤の耐熱性について

既報<sup>(13)</sup>で筆者らは、タービン潤滑油系統は出口、入口温度の管理基準から通常は約  $40\sim 60^\circ\text{C}$  であるが、過熱蒸気による伝熱でシャフトが比較的高温となることに留意すべきことを指摘した。シャフト表面は高速油流によって冷却されるので、ベアリング温度はそれよりも低い。この際油の平均温度が  $40\sim 60^\circ\text{C}$  であっても、軸受を通過する油は瞬間的高温に触れ、油の平均酸価からみると劣化の域に達しなくても、局部的劣化によりベアリング面にスラッジの発現をみるおそれがある。このような例は実際のタービンにおいて経験したこともある。この場合前記した  $95^\circ\text{C}$  の酸化安定度試験で好成績を示した油でも、酸化防止剤の消耗が早く局部にスラッジの析出をみるのである。したがってタービン油の実用上は添加剤の耐熱性、高温における効果、あるいは分解温度のごときも検討しておく必要がある。この目的にはどういう試験がよいかはいまだ確立していないが、銅共存下的高温短時間加熱試験、エンジン油などに考えられている薄膜流下試験<sup>(15)</sup>、比較的高温における銅の溶解性など、あるいは Rotary Bomb Test などについて検討中である。また実機にお

第6表 120°C, 100h 加熱試験結果

試料銘柄	色相(ユニオン)		酸価(mgKOH/g)			スラッジ (%) wt	Cu触媒の変化
	新油	試験後	新油	試験後	差		
内 90A	1 (-)	2 (-)	0.15	0.09	-0.06	0	変化なし
内 140A	1	2	0.16	0.09	-0.07	0	"
内 200A	1½(-)	2 (+)	0.16	0.08	-0.08	0	"
内 90B	1 (-)	4½(-)	0.10	0.07	-0.03	0	変化なし
内 140B	1½	8<	0.11	0.17	+0.06	0.06	"
内 200B	1½	8<	0.12	0.12	0	0.04	"
内 90C	1	3	0.09	0.09	0	0	変化なし
内 140C	2	4 (-)	0.10	0.06	-0.04	0	"
内 200C	2	3	0.10	0.04	-0.06	0.02	"
内 90D	1 (-)	2½(-)	0.10	0.03	-0.07	0	赤味のある橙色
内 90D'	1 (-)	3 (-)	0.10	0.07	-0.03	0	"
内 140D	1 (-)	3 (-)	0.09	0.05	-0.04	0	"
内 200D	1 (-)	3	0.09	0.03	-0.06	0	"
内 90E	1½(-)	2½	0.12	0.06	-0.06	0	変化なし
内 140E	2½(-)	4½	0.10	0.07	-0.03	0.06	"
内 200E	3	6	0.11	0.05	-0.06	0.11	"
内 90F	1 (-)	4 (-)	0.12	0.08	-0.04	0	変化なし
内 140F	1 (-)	3½(-)	0.12	0.06	-0.06	0	"
内 200F	1	3½	0.10	0.07	-0.03	0	"
内 90G	1 (-)	2½(-)	0.07	0.03	-0.04	0	変化なし
内 140G	1	2½(-)	0.08	0.03	-0.05	0	"
内 200G	1½	2½	0.07	0.05	-0.02	0	"
内 90H	1	2 (-)	0.12	0.06	-0.06	0	黄銅色
内 140H	2½(-)	3½	0.15	0.10	-0.05	0	"
内 200H	2½	6 (-)	0.14	0.13	-0.01	0	"
外 90A	1½(-)	3½(-)	0.06	0.03	-0.03	0.02*	黄銅色
外 140A	2½(-)	4½(-)	0.03	0.14	+0.11	0.07*	"
外 200A	2 (-)	6 (-)	0.03	0.14	+0.11	0.09*	"
外 90B	1½(-)	2½	0.05	0.03	-0.02	0	多少黄銅色
外 140B	2	6	0.05	0.06	+0.01	0	"
外 200B	2½(-)	6 (-)	0.04	0.11	+0.07	0	"
外 90D	1 (+)	2 (-)	0.13	0.10	-0.03	0	黄銅色
外 140D	2 (-)	2½(-)	0.14	0.09	-0.05	0	"
外 200D	2½(-)	2½	0.16	0.12	-0.04	0	"
外 90E	2	5	0.06	0.09	+0.03	0	変化なし
外 140E	2	4½(-)	0.08	0.12	+0.04	0	"
外 200E	2½(-)	5 (-)	0.11	0.12	+0.01	0	"
外 140F	2	8 (+)	0.07	0.05	-0.02	0	変化なし

\* 試験後油が白濁していた。

ける油の現状とタービン仕様の関係についての組織的吟味も必要と考えられる。この問題についての一つの試みとして、さきに筆者らは120°C×100h 加熱試験(銅共存)について述べ、これによって添加剤の消耗、スラッジについて知見が得られることを報告した<sup>(13)</sup>。本報では既報<sup>(13)</sup>と比較しこの試験法からみた結果についてのみ以下に報告する。

### 5.1 試験方法

第3図に装置の略図を示した。25 ml の試油中に1φ×800 mm の銅線をコイル状にして浸し、酸素気流中120°Cで100h 加熱する。

### 5.2 試験結果

第6表に試験結果を示す。既報<sup>(13)</sup>で取り扱った試油では国産油中に明らかに試験後の酸価が誘導期を過ぎているものや、著しい着色、スラッジの析出をみ、寿命が尽きたと思われる油があった。またこのように大きな変化を示さなくても、データを吟味した結果比較的高温に弱い添加剤が用いられていると推定されるものもあった。

これに比較すると今回の試油では、酸価に関してはすべて変化が少なく、誘導期をこえる域に達したとみられるものはない。前回の油に比べこの点で明らかに進歩した油がある。しかし試験後の油に著しい着色を示すものが若干あり、スラッジを析出したものがある。試験時間を延長し、かつ銅の溶解量を吟味することによりいっそう差がはっきりするはずであり、さらに検討を進めている。また最近

A. C. M. Wilson 氏<sup>(16)</sup>はナフテン酸銅を酸化劣化の触媒とする試験や酸素吸収試験を検討しているが、その考え方については実用寿命の予知に関し参考となる点があるので、筆者らも今後検討したいと考えている。

## 6. 酸化安定度試験寿命の評価について

タービン油の酸化安定度試験についてはいろいろ考えられているが、問題は実用寿命との関連性である。本報においても実用寿命に関するデータを欠いている。このため今後実機の油を組織的に検討するため計画を進めている。

従来、世界的にも、またわが国でも広く行なわれているのは ASTM 法であり、本報もこの方法を中心にとりあげているが、この試験における結果の評価はおもに酸価曲線に依存している現状は、タービンにおける実用上の要求、油の酸化劣化特性を考えると妥当ではないと考えられる。

すなわち本報の結果から酸価、鉄触媒の発錆、スラッジ析出の3者を検討する必要があると思われる。さらに銅触媒の変色については実際には軸受変色によるトラブルがあるので、黒紫色に変色させるものは好ましくない。ただしこの変色が潤滑技術上にどう関係するかは明かでなく、実際上変色が潤滑に及ぼす影響が不明であるために問題になるといった性格のものである。したがってこれは今後追究すべきものである。さらに添加剤の耐熱性を考慮しておく必要がある。これに関する試験方法も今後の問題として考えてゆく必要があるとしても、本報におけるこのような考え方にたって、現市販の内外タービン油を総合的に比較すると、酸化安定度がすぐれていると判定されるのは国産、外国産にそれぞれ二、三の銘柄があるに過ぎない。そして外国のものよりむしろ国産品のほうがすぐれていることを指摘できる。

## 7. 結 言

添加剤入りタービン油について ASTM 法による酸化安定度試験、120°C×100h 試験の結果を述べ、前者では酸価、鉄触媒の発錆、スラッジ析出の3者、後者では着色度、酸価、スラッジに着目した。タービンにおける実用寿命は、単に油の酸価だけできまるものではない。また上記した各要素以外にあわ立ち性、抗乳化性、水分なども問題になる。タービンの大容量化により油のおかれる条件は変わりつつあるので、その実態を明らかにし酸化安定度試験の方法について再検討しなければならないと考えるが、現段階において各方面で行なわれている ASTM 法についても結果の評価にあたっては注意を要し現実の条件を常に考慮すべきである。

本報は一般的な立場で市販タービン油の性能比較を目的とし、各石油会社から試料の提供をうけて実施中の一連の試験に関するものであり、その意味でも ASTM 法をとりあげている。しかし種々検討を進めてみると、JIS などに規定している規格試験では不十分である。今日のタービン機器からいっても今後検討すべきことが多い。関係各社のいっそうのご援助を願う所以である。なお本報の結果では、国産タービン油中その一、二の銘柄品はすでに世界一流の域に達し、むしろ外国油を抜くものさえあるように思われる。筆者らが約10年前検討に着手したころに比べると非常に進歩している。また全般的にみた場合、国産油は酸価からみた寿命は向上したが、防錆剤の使い方に問題を残しているものや、スラッジ析出で問題になるなどの弱点をもつ油が散見する。これに対し外国油は酸価からみた寿命では一般に国産品に一步をゆずる傾向にあるが、全般的に一応の水準にあり、防錆剤の使い方がよく、スラッジについても異常に早く析出するようなものは少ないようである。すなわちバランスがとれていると思う。

終わりに本研究に対し多大のご便宜をいただいたわが国石油各社の関係者に厚くお礼申し上げます。またご指導、ご激励いただいた日立製作所日立工場綿森副工場長、および設計関係者、日立製作所中央研究所高橋治男博士、日立研究所中牟田昌治博士に深甚の謝意を表す。

参考文献

(1) 茂庭, 本間: 日立評論 46, 1614 (昭 39-10)  
 (2) D. A. Hall: ASTM STP No. 321 "Symposium on Turbine Oils" 107 (1962)  
 (3) 火力発電技術協会: 火力発電 13, 271 (1962)  
 (4) W. C. Milz, E. M. Kipp: Lub. Eng. 11, 396 (1956)  
 (5) 河村, 黒沢, 小野: 電力技術研報 5, 143 (昭 30)  
 (6) BS 489: 1955 "Steam Turbine Oil"

(7) G. H. Von Fuchs: Lub. Eng. 16, 22 (1960)  
 (8) E. G. Ellis: Sci. Lubrication 14, 14 (1962)  
 (9) H. M. Lurton et al: ASTM STP No. 321 "Symposium on Turbine Oils" 67 (1962)  
 (10) 山路: 新しい潤滑剤に関する講習会資料 (日本機械, 潤滑学会共催) (昭 34-10-12)  
 (11) 高橋: 日立評論 火力特集号 別冊 No. 12 95 (昭 31-2)  
 (12) G. W. Dolby, W. A. Kofke: ASTM STP No. 321 "Symposium on Turbine Oils" 1 (1962)  
 (13) 高橋, 茂庭: 日立評論 41, 35 (昭 34-3)  
 (14) R. G. Mastin: ASTM STP No. 211 "Symposium on Steam Turbine Oils" 76 (1956)  
 (15) L. G. Wood, H. Buchwald: Ind. Eng. Chem. 48, 10 (1956)  
 (16) A. C. M. Wilson: Journal of the Inst. of Pet. 50, 47 (1964)



特許と新案

最近登録された日立製作所の特許(その1)

特許番号	名 称	氏 名	特許登録日	特許番号	名 称	氏 名	特許登録日
313372	交流電力測定装置	高林 乍人	39. 1. 17	313922	有極リレーを使用したインパルス列識別装置	有賀 令護	39. 2. 19
313366	共通制御による呼数測定方式	野上 邦茂	"	313915	ミニマムボーズ検出方式	海老名 旭行	"
313369	パルス休止時間検出方式	大野 浩	"	314227	発光面の発行像記憶方式	藤岡 浩	39. 3. 9
313370	パルス休止時間検出方式	藤岡 浩	"	313913	周波数帯域選択を利用した多安定コルチバイブレータ	真島 秀	39. 2. 19
313373	同軸型空中線	中野 浩	"	313917	感光材料の製造法	及川 充夫	"
313375	トランジスタとダイオードを併用した通路スイッチ	古谷 美平	"	313918	二安定回路	部島 秀	39. 2. 19
313376	信号対雑音比改善方式	渡横 順善	"	313924	アナログデジタル変換器	直島 秀	"
313362	2種の異なる鋼材間の溶接法	真島 幸	"	313912	電信再生中継器	直島 好	"
313364	2進計数回路	前川 敏明	"	417878	原子炉格納容器	景建 勉	"
313374	熱伝導式酸分析計	岩淵 雄	"	417880	原子炉燃料棒	松本 政芳	39. 1. 21
313365	故障表示装置	小佐藤 房吉	"	417886	再生式熱交換器	山内 嘉一郎	"
313367	電子管陰極	沢田 良文	"	417889	カムスイッチ接点装置	高橋 政	"
313368	角型カラー受像管	久我 七夫	"	417917	原子炉圧力容器に設けられる遮蔽タンク	桜井 邦安	39. 1. 22
313363	レジスタシフト回路	山崎 映一	"	421315	充填塔	塚山 武志	39. 3. 9
313371	トランジスタを用いた電氣的開閉装置	不破 康博	"	421323	絶縁線輪の製造方法	丸山 元藤	"
314225	アルミニウム被覆溶接法	小室 孝次郎	39. 3. 9	421322	コイル搬出搬入装置	岡松 延	"
313919	変位—電気信号変換装置	木下 敏賢	39. 2. 19	421324	電気集塵器	伊津 久	"
313914	カラーテレビジョンにおける電子ビーム位置信号発生装置	喜多村 耕資	"	421333	電気集塵器	是石 安三	"
313916	安全装置	真高 利夫	"	419915	電動機の速度制御装置	辻根 本	"
313905	アナログ量のデジタル量への変換装置	土井 武雄	"	419929	制御棒駆動装置	前川 敏	39. 2. 19
313910	磁氣的パルス信号発生回路	三浦 善一郎	"	419945	余剩砂の掻取装置	長谷川 徹之郎	"
313911	デジタル設定器	小西 務	"	419955	周波数変換装置	三好 文六	"
313923	時間測定回路	森野 善二	"	419958	貫流式ボイラ運転系統	藤田 和	"
313906	波動の反射を利用する目標物探知方式	竹村 克己	"	419962	回転軸停止検出装置	坂井 重兵衛	"
313907	機械的電気波器	村松 静也	"	419975	プラズマジェットによる切断装置	加藤 正	"
313908	機械的電気波器	西大 浩	"	422004	含侵用フラン樹脂の硬化法	阿見 文唯	39. 3. 27
313909	狭帯域信号選択装置	近野 正	"	422007	ウエスコ式ボンブ	山野 行	"
314226	時間関数発生装置	近藤 正	39. 3. 9	417882	座席前後移動装置	多治見 尚	39. 1. 21
314365	テレビ用受像管	田島 武純	39. 3. 28	417883	扇風機の高さ調整装置	横内 直仁	"
313920	移動通信閉塞方式	三浦 和正	39. 2. 19	417895	気化器吸気装置	河井 波	"
313921	走査識別回路における加入者の途中放棄の検出方式	寺平 昌一	"	417898	洗濯機用絞り機	仙波 栄通	"
		吉木 信	"	417901	洗濯機	森鈴 三恒	"
		渡辺 順悦	"			宮田 忠毅	39. 1. 22
		石井 平男	"			小福 松地	"

(39頁へつづく)