

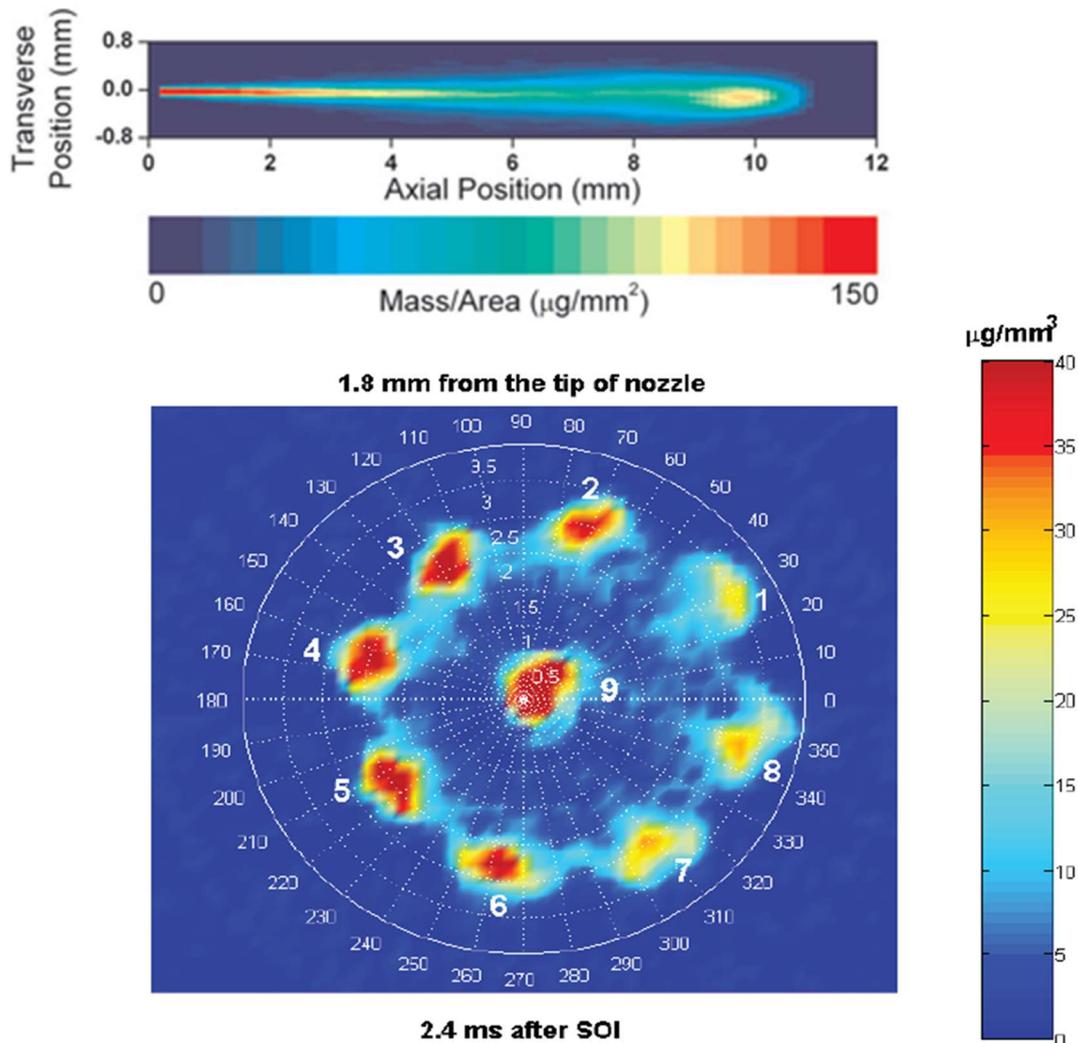
ENGINE REVIEW

SOCIETY OF AUTOMOTIVE ENGINEERS OF JAPAN Vol. 9 No. 3 2019

JSAE エンジンレビュー

特集 : こんな技術も使われているエンジン計測

コラム : 石油系燃料は農産物？



※SOI: Start of Injection



公益社団法人 自動車技術会

- コラム：石油系燃料は農産物？ 1
Fuel is Like Agricultural Products
渡邊 学
Manabu Watanabe
JXTG エネルギー株式会社
JXTG Nippon Oil & Energy Corporation
JSAE エンジンレビュー編集委員
JSAE Engine Review Editorial Committee
- 特集「こんな技術も使われているエンジン計測」 3
Feature "Special Measuring Techniques for Engines"
小池 誠
Makoto KOIKE
JSAE エンジンレビュー編集委員
JSAE Engine Review Editorial Committee
- 放射性同位体を利用したトライボロジー計測 4
Tribology Measurements using Radioisotope
遠山 護
Mamoru TOHYAMA
株式会社豊田中央研究所
Toyota Central R&D Labs., Inc.
- X線を用いたエンジン燃料噴射の高度解析技術 12
Advanced Analysis Techniques of Engine Fuel Injection Using X-ray
文 石洙
Seoksu MOON
仁荷大学機械工学科
Inha University, Department of Mechanical Engineering
産業技術総合研究所省エネルギー研究部門
National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Research Institute for Energy Conservation
- 放射光X線を用いた自動車排気浄化用触媒のオペランド解析 19
Operando X-ray Absorption Spectroscopic Study on Automotive Exhaust Catalyst
田辺 稔貴
Toshitaka TANABE
株式会社豊田中央研究所
Toyota Central R&D Labs., Inc.

■ JSAE エンジンレビュー編集委員会

委員長: 飯田 訓正(慶應義塾大学)

副委員長: 村中 重夫(元・日産自動車)

幹事: 飯島 晃良(日本大学)

委員: 遠藤 浩之(三菱重工エンジン&ターボチャージャ)

大西 浩二(日立オートモティブシステムズ)

菊池 勉(日産自動車)

小池 誠(豊田中央研究所)

小酒 英範(東京工業大学)

清水 健一(元・産業技術総合研究所)

下田 正敏(元・日野自動車)

鈴木 央一(自動車技術総合機構)

西川 雅浩(堀場製作所)

野口 勝三(本田技術研究所)

平井 洋(日本自動車研究所)

細谷 満(日野自動車)

山崎 敏司(編集)

渡邊 学(JXTG エネルギー)

発行所: 公益社団法人 自動車技術会

発行日: 2019年4月26日

発行人: 大下守人(アイシン精機)

ENGINE REVIEW

SOCIETY OF AUTOMOTIVE ENGINEERS OF JAPAN

Vol. 9 No. 3 2019

●コラム

石油系燃料は農産物？

Fuel is Like Agricultural Products

渡邊 学
Manabu Watanabe

JXTGエネルギー株式会社
JXTG Nippon Oil & Energy Corporation

燃料は工業製品ではない、というのが長年、石油会社に在籍して燃料を取り扱ってきた感想です。

これはバイオエタノールやバイオディーゼルなどの植物由来の燃料に限った話ではなく、一般的な原油由来の石油系燃料についての感想です。もちろん、ガソリン、軽油などの石油系燃料は製油所と呼ばれる工場で、一定の規格を満たした製品として生産されています。その意味では工業製品なのですが、問題は「一定の規格を満たした」という部分です。この規格の概念が自動車などの機械製品とは大きく異なっており、そして意外とそれに気が付いていない人が多いようです。

このような感覚を持った始まりは、自動車会社向けに特殊燃料の品質設計をしていたころの自動車会社の担当者との次のような会話でした。

自動車会社担当者：50%留出温度(T50)を $0^{\circ}\text{C} \pm \Delta^{\circ}\text{C}$ にした燃料がほしいのですが。

私：ほかの要求性状も満たしながら、蒸留性状をその範囲にコントロールして製造することは難しいですね。ご要望の許容差の数倍程度の範囲($0^{\circ}\text{C} \sim \nabla^{\circ}\text{C}$)に入れて作ることは可能かもしれませんが…

自：その場合の平均値と公差はどのくらいになりますか

私：いや、あくまで $0^{\circ}\text{C} \sim \nabla^{\circ}\text{C}$ の範囲で作れるというだけです。

自：でもその幅の中央値が製造目標値になるのですよね。

私：いや必ずしもそうではなく…

話がかみ合っていないのがお分かりいただけるでしょうか。自動車会社の方からすると、製品の持つすべての値(長さ、厚さ等)は設定された目標値(規格値)に向かって製造され、それからのズレは製造時の誤差として正規分布しており…という感覚なのでしょうが、石油会社の人間からすると石油製品の規格はその幅の中に入るように製造しており、必ずしも中央値を目標としているわけではない、という感覚です。各規格項目は必ずしも独立に制御可能なものばかりではなく、Aの項目を範囲に入れるとBの項目は範囲上限に近づかざるを得ないこともあります。(さらに言えば、上限値のみ、下限値のみの規格項目も多々あります。)

例えて言うなら、みかんのサイズがS玉、M玉、L玉、2L玉と別れていた時に、M玉(6.1~6.7cm)のみかんのサイズはその中央値の生産量が一番多いかというそうではなく、区分の幅の中に分布している…という感覚に近い気がします。(みかん農家さんはM玉を生産するように指導されることがあるようですが、その際に直径6.4cmを目指して作っているわけではないと思います)

ENGINE REVIEW

SOCIETY OF AUTOMOTIVE ENGINEERS OF JAPAN Vol. 9 No. 3 2019

これらは原油という天然素材を原料とし、その後の加工も蒸留というある意味ざっくりとした処理を主体に製造されている燃料という製品のもつ特性なのではないでしょうか。

たとえば国内のガソリンの成分をガスクロで同定すると、炭素原子数がおおよそ4~12の範囲の200種類以上の炭化水素化合物の混合物になっています。軽油にいたっては炭素原子数の増加に伴い異性体の数が増えるため、化合物の種類としてはさらに多くなります。そしてこれらガソリン中の炭化水素化合物の比率は、原料となる原油の種類や、そこから蒸留により得られる粗ガソリンを改質する製油所内の2次装置の特性・運転条件などにより、まさに千差万別となります。同じ製油所で生産されるガソリンでもロットが違えば組成も異なり、同じ組成のガソリンは二度とお目にかかれません。

このようなざっくりとした混合物が、蒸留による沸点分布とアンチノック性（ガソリン）や着火性（軽油）を一定の範囲に入れるように製造することで、エンジンの中では同じように燃えているということは、改めて考えるとすごいことだと感じます。また、だからこそ大量生産が可能になってきたのだともいえると思います。このざっくりさが、同じ「規格」という言葉を使いながら機械部品などとはまるで異なる意味を持つようになっている原因なのではないでしょうか。そして、このような違いをお互いに理解することが、今後のさらなる建設的な会話に役立つと考えています。

昨今はSIP（戦略的イノベーション創造プログラム）で実施された革新的燃焼技術開発におけるスーパーリーンバーンの研究などエンジンの燃焼を大きく変えようとする研究が進められており、その関連で燃料の影響・効果を分子レベルで検討する取り組みも始まっています。また、欧州のTMFB（Tailor-Made Fuels from Biomass）などでも、燃料を分子構造から考えるアプローチがなされています。これらの取り組みと、燃料がもつ大量生産という命題を考えると、その間のギャップは機械系の方々が考える以上に大きいと感じるとともに、今後実用化に向けたさらなる検討が進むことを念じてやみません。

最後に、これまで述べてきた話は、決して燃料の規格がいい加減だという意味ではなく、製造現場では定められた規格値にきっちりとは合致した製品を供給すべく多大な努力と細心の注意を払って製造していることを改めて明記させていただきます。

特集「こんな技術も使われているエンジン計測」

Feature; Special Measuring Techniques for Engines

小池 誠

Makoto KOIKE

JSAE エンジンレビュー編集委員

JSAE Engine Review Editorial Committee

はじめに

さて、今回の特集は「こんな技術も使われているエンジン計測」である。“こんな”には、あまりポピュラーでないというニュアンスが含まれている。それは、ここで取上げる計測技術が特殊な装置・手法を使ったものであり、何処でもできる類のものではないことが理由の一つになっている。今回紹介する3件の技術は何れも放射線を利用したものであり、試験環境が整った施設でしか試験ができないが、他の方法では得られない貴重な情報を提供できる。

1つ目は放射性物質を利用した計測である。これまでトライボロジの分野で主に利用されてきた技術である。この方法では、エンジンの一部を放射性物質にし、そこから発せられる放射線を情報源として摩耗やオイル消費を計測する。放射線はエンジン本体を透過するため、エンジンを分解することなく、時系列で情報が得られる特徴がある。

2つ目は世界最高性能の放射光を生み出す大型放射光施設 SPring-8 を利用した燃料噴射に関する計測である。X線は透過性があるので、SPring-8 のエネルギーレベルの高い、すなわち明るいX線を可視化光源に用いることにより、これまで計測が難しかったノズル内および出口に対しても透明度の高い画像が得られる。ただの黒い影であった画像から、新たな構造が浮かび上がり、流れや液体分裂・微粒化過程の解明に有用なデータを提供している。

3つ目も SPring-8 を利用した計測で、対象は排気触媒である。X線は触媒の状態解析にしばしば利用されているが、SPring-8 の高いエネルギーレベルのX線を利用することによって時間・空間分解能が大幅に向上し、これまで解析が難しかった触媒材料の動的振る舞いが捉えられるようになった。これと高応答のガス供給システム・ガス分析計を組み合わせることにより、排気ガスに含まれる有害成分浄化の瞬間とその時の触媒状態が同時かつリアルタイムで測定できるようになってきている。今後の触媒材料の新規開発と利用技術を含めた高度化が期待されている。

詳しくは是非本文を読んで頂きたい。それぞれ代表する専門家の方に、本レビューのためにご執筆頂いた。専門知識の無い方にも興味深く読んで頂けるよう、計測原理や計測のために必要な環境、安全性についても触れて頂いた。紙面を借りてあらためてお礼申し上げます。3件それぞれに特徴があり、読めば計測の面白さ、奥深さを感じ取って頂けると期待する。同時に、真に起きている現象に思いを巡らせ、エンジンの進歩に繋げて頂ければ幸いです。

放射性同位体を利用したトライボロジー計測

Tribology Measurements using Radioisotope

遠山 護

Mamoru TOHYAMA

株式会社豊田中央研究所

Toyota Central R&D Labs., Inc.

1. はじめに

エンジンでは、しゅう動部品に過大な摩耗を生じないことや、オイル消費が少ないことなどのトライボロジー（以下、トライボと略記）特性に関わる信頼性の確保が必須であり、開発に際して長時間にわたる様々な耐久試験が行われている。エンジントライボ特性の多くには、燃焼の影響が強く関与するため、実機での信頼性評価が不可欠となっている。ただし、実機エンジンでの耐摩耗性を評価するには、通常、ファイアリング試験にて、数十から数百時間の運転を行った後にユニットを分解して、しゅう動部品の形状や重量の変化を計測する必要があり、多大な時間と労力を要する。また、様々な運転条件で構成されるパターン耐久試験においては、各条件の影響度を切り分けることが困難である。このような実機でのトライボ特性評価に関して、放射性同位体（Radioisotope：以下、RI と略記）をトレーサとして利用した計測技術がある¹⁾。この手法ではユニットを分解することなく摩耗量を数十分～数時間程度の短時間で計測できるため、摩耗に及ぼす運転条件の影響を明らかにし易いとの特徴がある。このRI 利用計測法は、我が国では弊社以外の活用報告は少ないものの²⁾、欧州や米国では、RNT（Radio nuclide technique）³⁾、RATT（Radioactive tracer technology）⁴⁾やRTM（Radionuclide-technique in mechanical engineering）⁵⁾などと称され、RI 利用計測サービスを担う外部試験機関も複数存在し、広く活用されている。なお、弊社ではエンジンにおける摩耗現象解析を主目的として、40年超の永きにわたって利用してきた。

一方でRI 利用には、厳密な放射線の管理が必要であること、計測できるのが放射化した部位に限られるなどの制約もある。その長所と短所を把握した上で、有意な計測対象に適用することで、開発や現象解析を加速できると考える。本稿では、RI 利用エンジン計測方法とその活用事例ならびに、利用上の制約事例を紹介する。

2. RI 利用エンジン摩耗計測技術の概要

本技術は、アルミや鉄などの金属も透過し得るガンマ線（図1⁶⁾）を放出するRI を計測対象物に生成（以下、放射化と略記）させておき、そのガンマ線を計数して、摩耗量やオイル消費量などを計測するものである。高感度な計測が可能であり、摩耗深さ換算では数nm～数十nm/hrの精度を数十分～数時間の計測で得られるとされ、 μm オーダの形状変化を捉える通常の実機摩耗計測に比べると、数百分の一から千分の一に近い短時間で計測が可能となる⁷⁾。

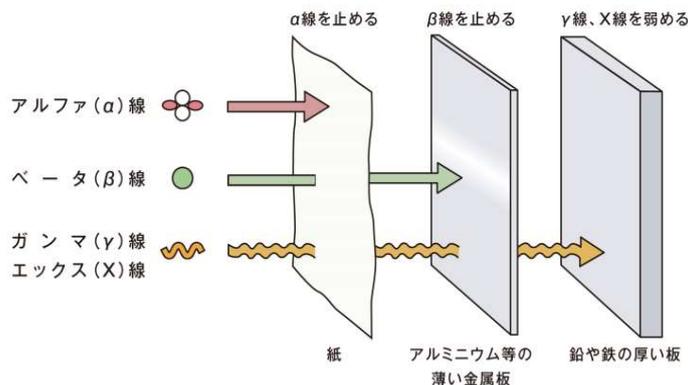


Fig. 1 Kinds and penetrating powers of radiations⁶⁾

ENGINE REVIEW

SOCIETY OF AUTOMOTIVE ENGINEERS OF JAPAN Vol. 9 No. 3 2019

摩耗計測には、放射化強度を低くでき比較的安全性が高くかつ高い計測精度が得られることから、計測部位の表面から深さ数十～数百 μm だけを放射化する薄層放射化法⁹⁾が主に用いられている。この薄層放射化法は、諸外国ではTLA(Thin Layer Activation Technique)³⁾やSLA(Surface Layer Activation)⁴⁾などと称されている。薄層放射化の一例として、エンジンシリンダボアの放射化部位を図2に示す。この例では、1番気筒シリンダライナにおいて、油膜が薄く摩耗を生じ易くなると考えられるピストン上死点でのトップリングの位置から高さ10mmとなる領域で、鋳鉄ライナの表面から深さ50 μm まで、鉄(Fe)の一部からRIのコバルト56(⁶⁶Co, 半減期77日)を生成させている。放射化部位は任意に調整できるが、安全性の観点からできる限り放射化の強度を小さくしながら、高感度な計測ができるように部位を選定する必要がある。放射化は、一般的には外部試験機関を介して放射化施設に依頼することとなる。サイクロトロンのような高エネルギー加速器を用いて、部品表面に荷電粒子(例:プロトン)を衝突させることで、部材の一部を放射化できる。なお、放射化の割合は、原子換算で $10^{-6}\sim 10^{-9}$ 程度であり⁴⁾、トライボ特性に及ぼす影響はほとんど無いと考えられる。材料に応じて生成する核種とその特性については、他文献^{1, 8)}を参照されたい。

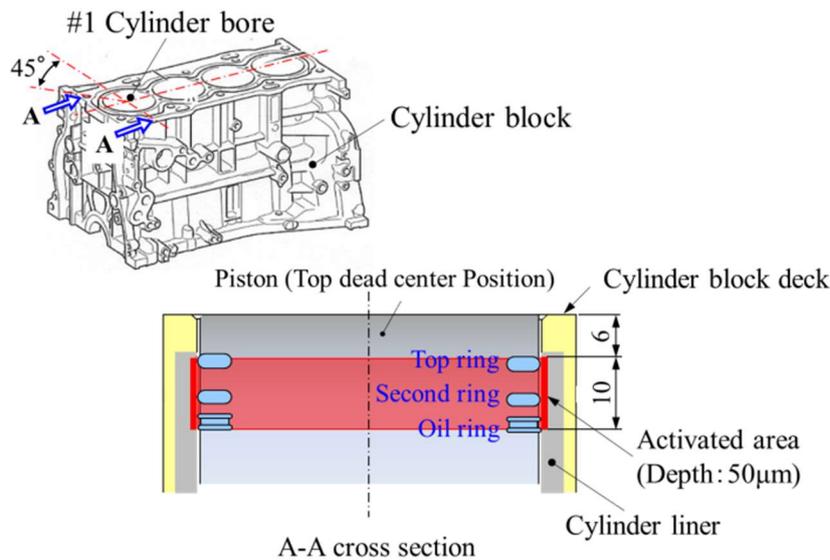


Fig. 2 Activated area for cylinder bore wear measurements

摩耗計測の手法としては、摩耗粉が混入するオイルの放射線強度を計測する累積法(Concentration method)と、しゅう動部品の放射線強度を直接計測して一定条件でのエンジン運転前後での強度変化量を求める残留法(Difference method)がある。累積法および残留法による摩耗計測データのイメージを図3に示す。累積法では放射線強度の増加分が摩耗量に相当し、残留法では放射線強度の減少分が摩耗量に相当する。累積法の方が放射線強度変化の割合が大きくなり、比較的短時間の試験で高い計測精度を得易い。また、この累積法では実時間での摩耗計測も可能となり、シリンダボア、ピストンリングや軸受などのオイル潤滑される部品には本法が適している。一方、吸排気バルブやバルブガイドのようにオイルが循環されない部品には、残留法での計測が必要となる⁹⁾。

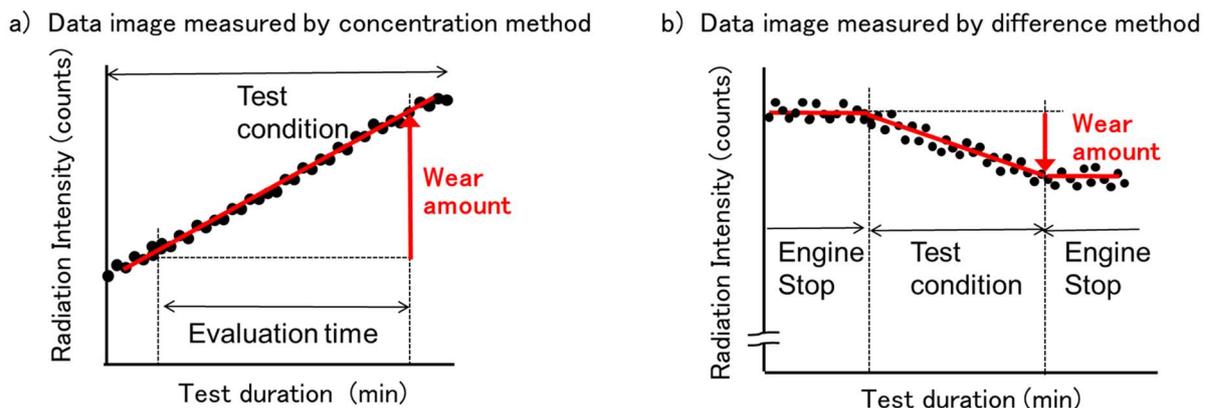


Fig. 3 Data images of wear measurements utilizing RI tracer

ENGINE REVIEW

SOCIETY OF AUTOMOTIVE ENGINEERS OF JAPAN Vol. 9 No. 3 2019

累積法によるシリンダボアの摩耗計測システムの概略を図4に示す¹⁰⁾。本システムでは、鉛シールドで覆ったシンチレーションカウンターによって、エンジンオイル中とエンジン外部に移設したオイルフィルターに堆積する摩耗粉の放射線強度（単位時間あたりの計数率）を計測している。実測データから、バックグラウンド放射線強度の除算、温度によるオイルの密度変化やRIの半減期などの補正を行った後に、放射化部材の質量（もしくは体積）と放射線強度の関係を求めた検量線との対比から、摩耗量を算出している。なお、RI利用外部試験機関を利用する場合、計測システムの構築や上記の摩耗量算出については、通常の計測サービスに含まれるため、そのユーザが特に留意する必要はない。ただし、弊社での経験では、オイルへの未燃燃料の混入が多くなる条件での連続試験において、オイルの燃料希釈率による補正も必要な場合もあった¹¹⁾。このような燃料希釈や著しいオイル消費を生じてオイル量が減少する場合などは、摩耗計測精度に影響を及ぼし得るが、一般的な補正項目には含まれていない。試験機関の利用に際しては、測定原理を把握した上で、通常とは異なる誤差要因が無いかを協議しておくべきと考える。

一方、摩耗計測できるのは放射化した部品のみであるが、生成させる核種のガンマ線エネルギーが大きく異なる場合に、複数部位の同時計測も可能となる⁴⁾。

海外の外部試験機関に訪問した際には、2~5部位の同時計測を実施した経験があるとの話を伺った。なお、摩耗以外の計測技術と適用事例については次章以降で述べる。

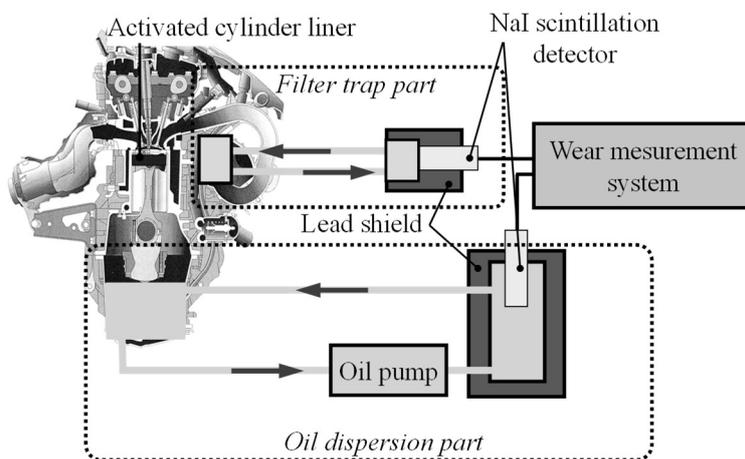


Fig. 4 Cylinder-bore wear measurement method utilizing RI tracer

3. 世の中での計測技術と活用の例

海外のRI利用試験機関および弊社でのエンジントライボ特性の計測事例を以下に挙げて、その計測技術の特長を記す。図5は実時間スケールでのピストンリングと軸受の摩耗を計測した例⁴⁾である。運転条件を変えた直後に摩耗が急増する傾向や、リングでは高負荷条件にて一定の割合で摩耗が進行しているのに対して、軸受では運転条件を変えた場合以外での摩耗の進行が少なくなっている。このように、通常のエンジン分解法では計測困難な、数分単位の短時間での過渡的な摩耗量の変化を捉えられることや、様々な運転条件での摩耗量を連続的に計測できるなどのRI計測の特長が分かる。図6は二種類のピストンリングの耐摩耗性を比較した例である。エンジン筒内の平均有効圧条件によってリングAとBの耐摩耗性が逆転している。このように、どのような条件域でどちらの性能が優れているかを把握できることも、短時間かつ非分解で摩耗量を計測できるRI法の特長のひとつであろう。図7はターボチャージャー軸受の摩耗を計測された例である。マップ状に様々な運転条件での摩耗量データが得られており、摩耗が多くなる使用域を把握し易い。その他にも、VW, BMW, Opel, GMなどの自動車メーカーでは、推奨エンジンオイルの認証に、RNT (=RI)法を用いた動弁系摩耗試験が組み込まれている¹²⁾。

ENGINE REVIEW

SOCIETY OF AUTOMOTIVE ENGINEERS OF JAPAN Vol. 9 No. 3 2019

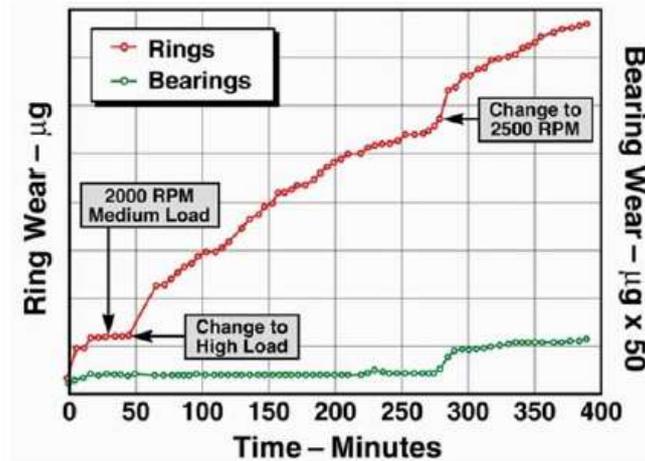


Fig. 5 Real time wear data from Rings and Bearings in operating engine⁶⁾

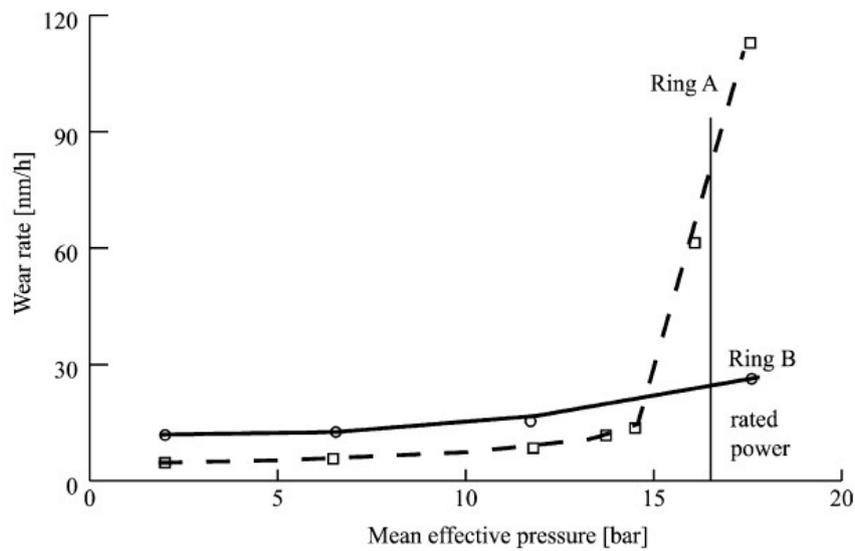


Fig. 6 Wear rate of two different piston rings as a function of the mean effective pressure⁹⁾

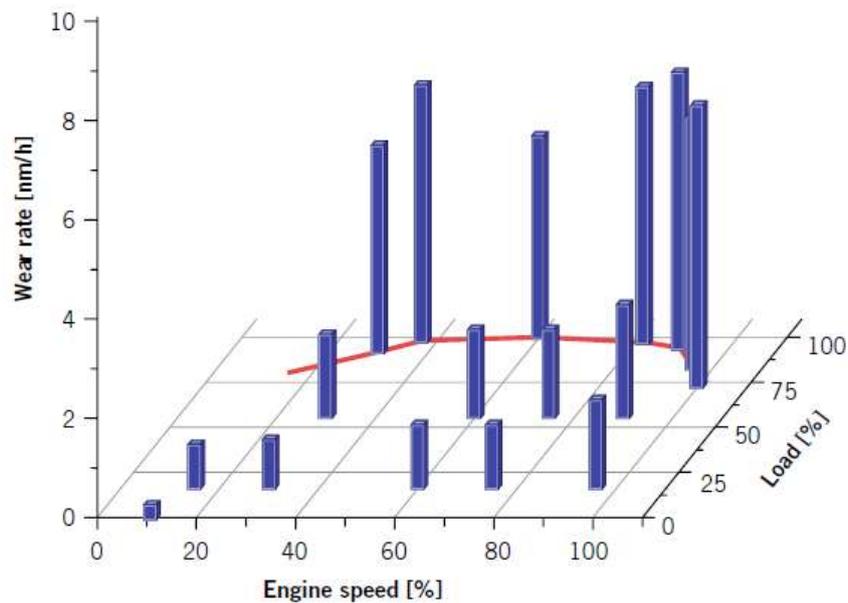


Fig. 7 Map of radial bearing wear (Red curve: full load condition)⁷⁾

ENGINE REVIEW

SOCIETY OF AUTOMOTIVE ENGINEERS OF JAPAN Vol. 9 No. 3 2019

RI 計測については弊社でも永らく利用しており、近年ではアルコール系燃料や硫黄含有ガソリンによる腐食摩耗現象の解析に活用している^{1, 8~11)}。図 8 はガソリンエンジンに硫黄を多く含んだ燃料 (E30S400 : 硫黄 400 ppm 含有) を使用した場合のシリンダボア摩耗を計測した例である。ハイオク燃料 (E0S5) では摩耗が少ないものの、硫黄含有燃料を使用した際に、ボア壁面が特定の温度条件において摩耗量が増大することが明らかになった¹¹⁾。

摩耗計測以外の RI 利用に関して、弊社では図 9 に示すようにピストンリングの一部を放射化して、エンジン外部 2 ヶ所に設置した放射線検出器における放射線強度の変化によって、実働時でのリングの回転挙動を計測した例もある¹⁾。この計測では回転数 5000 rpm の特定条件にてリングが回転する現象が捉えられ、特定の運転条件で摩耗が増加する要因解析に役立った。また海外では、エンジンオイルの添加剤成分によるディーゼル微粒子捕集フィルター (以下、DPF と略記) の目詰まり現象解析に、RI を応用した例もある¹³⁾。この解析では、オイル添加剤の金属元素を放射化したもの、もしくは放射化金属を含有した金属清浄剤を合成して、それらの添加剤を含有したオイルを用いて図 10 に示すような DPF や排気触媒の放射線強度 (この図では Sr-85 と Zn-65) を計測されている。さらには、X 線ラジオグラフィ撮影によって、図 11 に示すようにオイル添加剤成分が DPF のどの領域に多く堆積しているかも観察されている¹⁴⁾。

また、RI をオイル消費のトレーサとする新たな手法も開発されている¹⁵⁾。この手法では、エンジンオイルの基油に近い蒸発性を有する⁶⁹Ge を含有した有機化合物を合成して、図 12 に示すように様々な運転条件でのオイル消費量変化を捉えられるだけでなく、分離オイル供給と組み合わせることで、図 13 のようにエンジン本体、ベンチレーションシステムやターボチャージャーなど、各部位毎でのオイル消費計測もなされている¹⁴⁾。このように、RI 利用エンジンドライブ計測技術は、欧米を中心に定常活用されているとともに、その技術の進化も図られている。

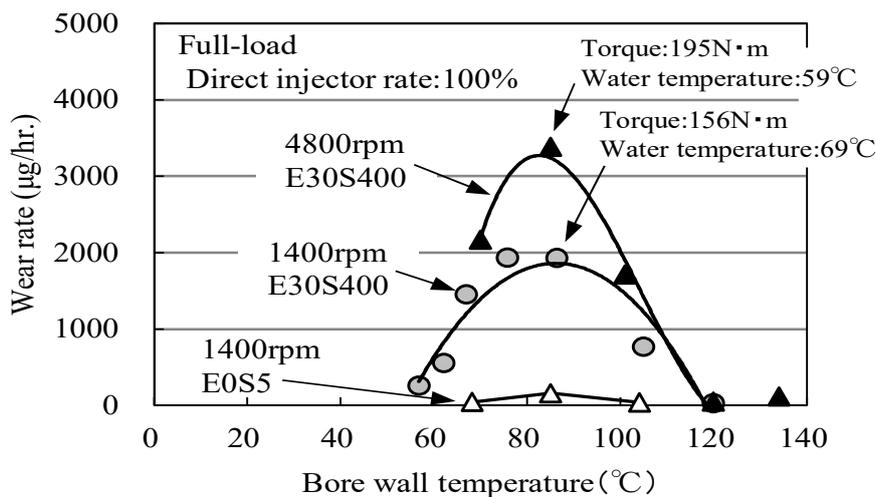


Fig. 8 Influence of fuels and bore wall temperatures on bore wear

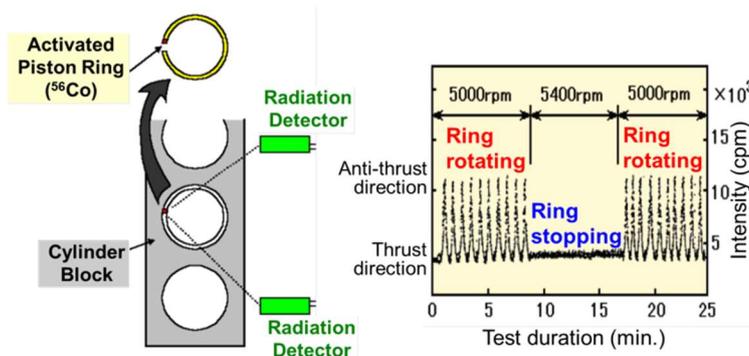


Fig. 9 Measurement of piston ring rotation utilizing RI

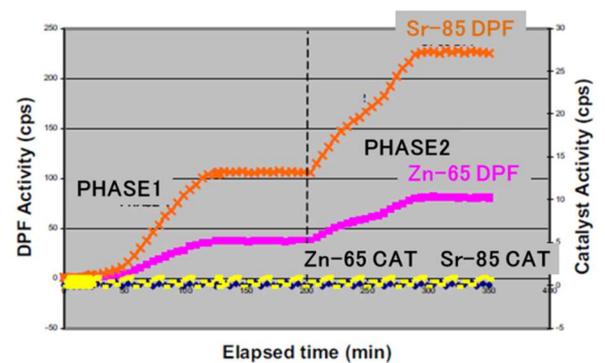


Fig. 10 Zn and Ca accumulation in DPF and catalyst during two engine phases⁽¹³⁾

ENGINE REVIEW

SOCIETY OF AUTOMOTIVE ENGINEERS OF JAPAN Vol. 9 No. 3 2019

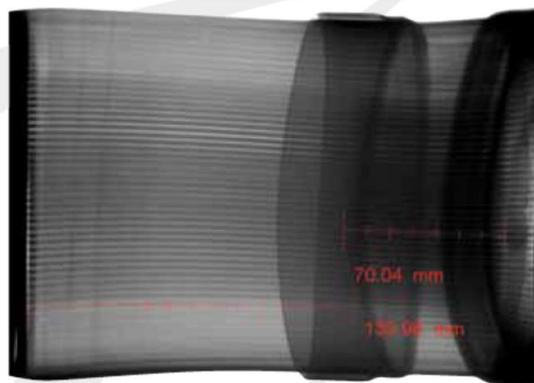


Fig. 11 X-ray radiograph of a DPF⁽¹⁴⁾

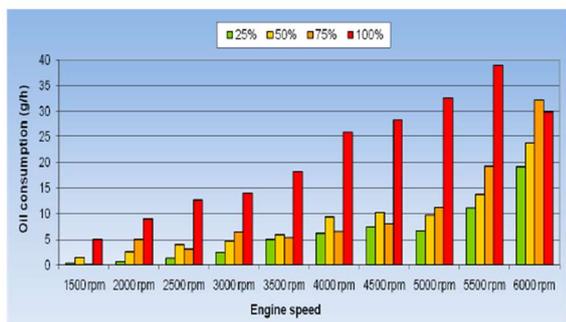
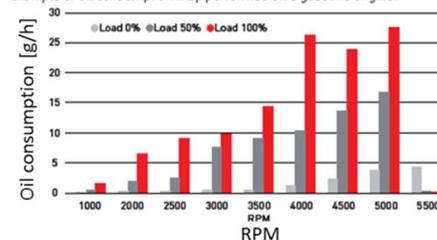


Fig. 12 Typical oil consumption map for an TU5⁽¹³⁾

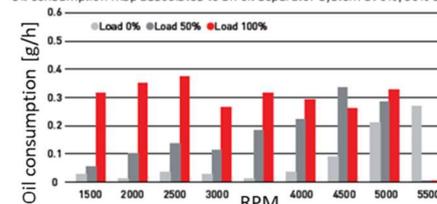
Oil consumption map: engine block

Example of oil consumption map performed on a gasoline engine.



Oil consumption map: BBY circuit (ventilation)

Oil consumption map associated to an oil separator system at 0%, 50% and 100% load.



Oil consumption map for the turbine only

Oil consumption measurement performed on a 2 L turbocharged gasoline engine.

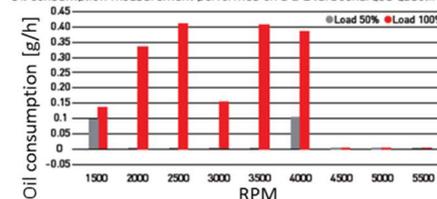


Fig. 13 Oil consumption sources in a modern engine⁽¹⁴⁾

4. RI 利用計測の制約

RI を利用するためには、万が一にも基準を超えた放射線や放射性物質の外部への漏えいを生じないことが必須であり、法的規制の順守は当然ながら、それ以上の安全管理や作業注意を求められることもある。また、高い計測感度を得るためには数 MBq (ベクレル) 以上の強度に放射化する場合が多く、その場合には放射性物質の使用を許可された事業所の放射線管理区域の中で計測しなければならない。また、同施設での作業に際しては、従事前および定期的な電離放射線健康診断の受診や放射線業務従事者としての教育受講と登録が必要であり、図 14 中に記されたように、年間の被ばく線量を 50mSv を超えないようにすることが定められている¹⁶⁾。このあたりの管理・運用ルールは、近年利用が増えている高エネルギー X 線を利用した分析と同様であり、国際原子力機関 (IAEA) に加盟する我が国も欧米でも共通となっている。ただし、作業員自身の被ばく線量は、法的な上限に限らず、可能な限り少なくするべきである。例えば、被ばく線量には、遮蔽物の有無、線源との距離、時間が影響するため、放射化部品をエンジンに組み付け・分解する時に特に注意を要し、部品から体を遠ざけながら必要に応じて鉛エプロン等の防護具も着用して作業する必要がある。さらには、作業を迅速にできるように、放射化をしていないユニットや部品を用いての事前トレーニングも必要となる。

計測に用いた放射化部品については、放射線管理区域外への持出しが制限される。試験後のしゅう動部品の形状測定や分析を行うために同事業所内でも放射線管理区域外に持ち出すには、あらかじめ許可を受けた上で、核種ごとに定められた放射能の数量以下に減衰するのを待たなくてはならない。多くの場合には放射能が十分に減衰するには長い期間が掛かるため、タイムリーな分析や測定を行うには、放射線管理区域内に各種の計測機器や分析機器を保有することが必要になる。外部試験機関の多くではそのような環境が整えられていた。また、試験終了品についても、通常 RI 廃棄物として処理する必要があり、我が国では日本アイソトープ協会や日本原子力研究開発機構に依頼することになる。

上記のように、RI 利用に際しては、通常の試験とは異なる規制事項も多く、各専門試験機関や放射線取扱主任者の有資格者などに相談するのが必須と考える。

ENGINE REVIEW

SOCIETY OF AUTOMOTIVE ENGINEERS OF JAPAN Vol. 9 No. 3 2019

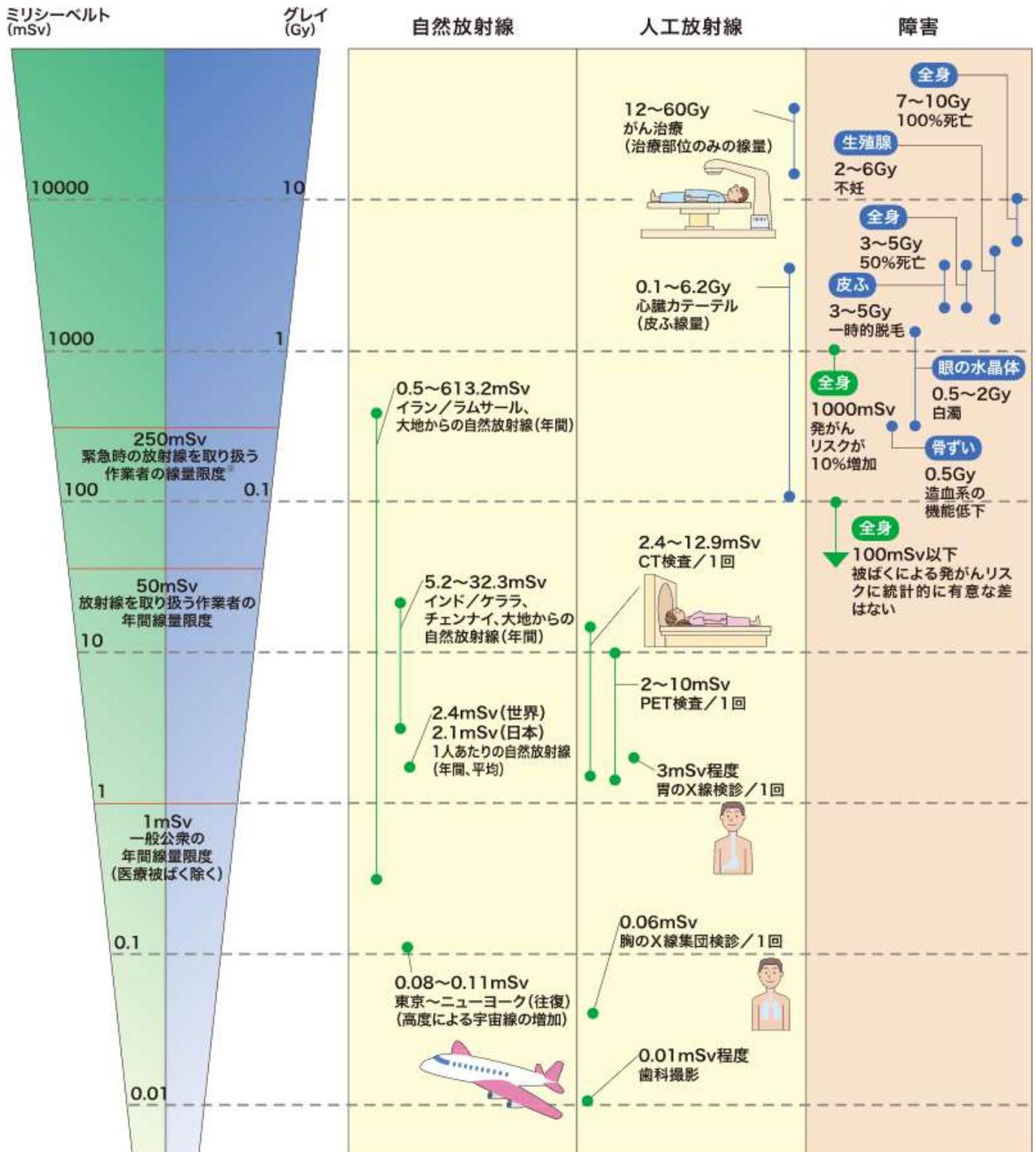


Fig. 14 Chart of radiation exposure¹⁶⁾

ENGINE REVIEW

SOCIETY OF AUTOMOTIVE ENGINEERS OF JAPAN Vol. 9 No. 3 2019

5. おわりに

エンジンのしゅう動部の摩耗や挙動、オイル消費などを非分解、短時間で計測できる RI 利用トライボ計測技術を紹介した。本技術は、実働状態での計測ができることや、運転条件、燃料種やオイル種の影響評価をし易いなどの特徴を有する。ただし、計測対象が放射化した部位だけとなること、試験後の部品やユニットに対して放射線処理区域外への持出しに制限が掛かる、他多くの制約もある。それらの長所と短所を把握して適材適所に利用することで、エンジンの開発や現象解析を加速できると考える。欧米のように、我が国でも RI 利用が可能な外部試験機関が増え、本技術を活用し易くなることを切に願う。

参考文献

- 1) 山本匡吾, 他: 自動車のトライボロジーへの放射線利用, トライボロジスト, 第 36 巻, 第 11 号, p. 905-908 (1991)
- 2) 宮内勇馬, 他: 軸受け摩耗予測計算と薄層放射化法による予測精度検証, マツダ技報, No. 26, p. 147-152 (2008)
- 3) M. Scherge, et al.: Wear measurement using radionuclide-technique (RNT), WEAR, Vol. 254, p. 801-817 (2003)
- 4) D. C. Eberle, et al.: The Use of Radioactive Tracer Technology to Evaluate Engine Wear Under the Influences of Advanced Combustion System Operation and Lubricant Performance, SAE Technical Paper 2005-013689 (2005)
- 5) C. Fehsenfeld, et al.: Online Wear Measurements in Advanced Lubricated Systems, http://www.zyklotron-ag.de/images/pdf/ZAG_Aachen_Manuscript_preprint_080526.pdf (参照 2018. 10. 28)
- 6) 原子力・エネルギー図面集, 放射線の種類と透過力, 一般財団法人日本原子力文化財団, <https://www.ene100.jp/zumen/6-1-6> (参照 2018. 10. 28)
- 7) B. Kehrwald, et al.: Tools for the Development of the Mechanical Components of Turbochargers, MTZ worldwide, Vol. 75, Issue 7-8, p. 12-17 (2014)
- 8) 山本匡吾, 他: 薄層放射化法による摩耗計測, RADIOISOTOPES, Vol. 44, No. 10, p. 754-758 (1995)
- 9) 間瀬謙, 他: RI トレーサ法を用いた E100 燃料使用時の吸気バルブ摩耗解析, 自動車技術会論文集, 48 巻, 4 号, p. 821-826 (2017)
- 10) 布川公博, 他: RI トレーサー法を用いたシリンダボア腐食摩耗解析(第 1 報), 自動車技術会大会学術講演会予稿集, (2018)
- 11) 大宮康裕, 他: RI トレーサー法を用いたシリンダボア腐食摩耗解析(第 2 報), 自動車技術会大会学術講演会予稿集, (2018)
- 12) T. Baretz: Mechanical-Dynamic Test Methods and Tribology, Lubricants and Lubrication, 2 Volume Set, John Wiley & Sons, p. 993-994 (2017)
- 13) B. Deconnick, et al.: Innovative Radiotracer Techniques for the Development of New Generation Engines and Lubricants, SAE Tech Paper 2008-28-0023, p. 153-158 (2008)
- 14) Delta services industriels 社資料, After treatment systems, https://www.deltabeam.net/wp-content/uploads/2018/06/DSi_Folder-1.pdf (参照 2018. 10. 28)
- 15) T. Delvigne, et al.: Low Emission Engines: Advantages on the Use of Radiotracer Techniques for the Development of Modern Engines and Lubricants, SAE Tech Paper 2009-01-1873 (2009)
- 16) 原子力総合パンフレット WEB 版, 身のまわりの放射線, 一般財団法人日本原子力文化財団, <https://www.jaero.or.jp/sogo/detail/cat-03-03.html> (参照 2018. 10. 28)

X線を用いたエンジン燃料噴射の高度解析技術

Advanced Analysis Techniques of Engine Fuel Injection Using X-ray

文 石 洙

Seoksu MOON

仁荷大学機械工学科

Inha University, Department of Mechanical Engineering

産業技術総合研究所省エネルギー研究部門

National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Research Institute for Energy Conservation

1. まえがき

エンジンの熱効率向上には、燃料と空気を燃焼室内で混合させる燃料噴射技術の高度化が重要である。しかし、噴霧の発達や燃料と空気の混合といった、エンジン燃焼室に起こる物理現象にはまだ未解明な部分が多く、燃焼制御技術の実用化や製品化に際しては実験的な試行錯誤が数多くなされてきた。そのエンジン開発の非効率性を改善するため、これまでに理論モデルに基づく数値計算が併用されており、その数値計算にはノズル形状、針弁挙動、初期流速や乱れスケールなどの境界条件を正しく与える必要がある(図1参照)。しかし、これまでそれら境界条件を正しく表現できるモデルや計測技法がなく、それがエンジン数値解析の予測精度を落とす主な原因の一つであった。また、ノズルから噴射された液体流動が分裂して粒子になるまでの過程を表現する初期分裂モデルや、液滴と周辺空気の相対速度および抗力を表現する液滴抗力モデルの信頼性が低く、噴射された燃料が混合気を形成するまでの過程を正しく表現することが難しかった。これら問題が現れる主要因は、ノズル内部や近傍流動に関する実験的観察が困難であり、モデルの検証が難しいためである。

レーザーを用いた従来の計測技法からノズル内部や近傍の初期流動の解析が困難である理由は、通常のレーザー光の波長がノズル近傍の高密度噴霧から激しく散乱・吸収される領域であるためである。この問題を克服し、ノズル近傍の噴霧発達に関する観察を行うため、最近X線を用いた噴霧計測技法が導入された。噴霧計測に用いられるX線は、アメリカのAPS(Advanced Photon Source)や日本のSPring-8などの大型放射光施設から生成される高エネルギー(5keV~100keV)・高輝度($10^{14}\sim 10^{15}$ photons/s)のX線源あり、この高エネルギーX線は、ノズル近傍の高密度噴霧からの激しい散乱と吸収を避けられ、噴霧内部の情報を検出器まで伝えることが可能になる¹⁾。これまで本研究者は、X線を用いたノズル近傍流動の解析を可能にする新たな計測技法を開発しつつ、様々な自動車メーカーとの研究協力を通じて、X線計測結果をエンジン燃料噴射技術および数値解析の高度化に活用してきた。

本報では、X線を用いた噴霧計測技法の原理と、X線計測から解析できる様々な物理因子の詳細について紹介する。その後、X線計測を用いて行われてきた基礎研究の概要と、X線計測結果が自動車メーカーのエンジン開発にどのように活用されているのかについて説明する。

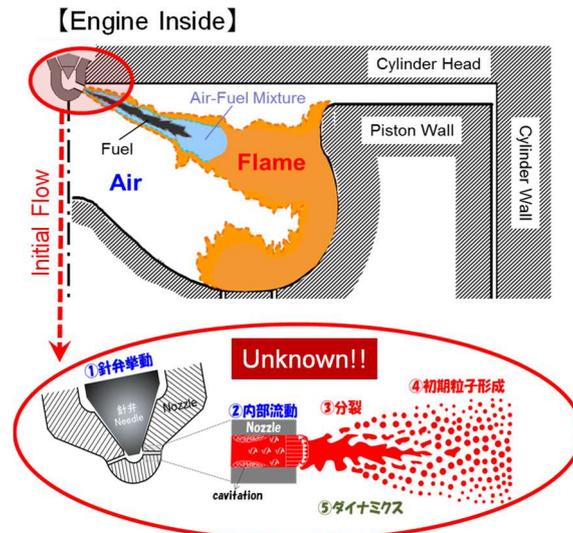


Fig. 1 Phenomenon inside the engine combustion chamber

2. X線噴霧計測技法

2.1 X線噴霧計測技法の歴史

X線噴霧計測の始めは、2000年にAPSで導入されたX線吸収法(x-ray radiography)である²⁾。これはX線を用いてノズル近傍の噴霧質量分布を解析する計測技法であり、ノズル近傍の流動構造を直接に可視化する技術ではない。APSは2000年に発表された研究論文を筆頭に²⁾、X線吸収法の時間・空間分解能を発展しつつ、多数の論文を2010年代初まで発表してきた。

2000年代後半には、ノズル近傍の噴霧発達を直接に可視化するX線位相コントラスト画像法(x-ray phase-contrast imaging)が導入された^{3,4)}。この技術により、ノズル内部部品の挙動、ノズル近傍に生じる流動不安定性や液膜・液滴の形成過程を撮影することが可能になった。

2000年代末頃からは、多重露出(multi-exposure)されたX線位相コントラスト画像を用いてノズル近傍の速度を解析する新技術が導入されており、近頃は600m/s相当の超高速・高密度噴霧の2次元速度および乱流エネルギー分布を解析することまで可能になっている⁵⁾。

2010年代前半からは、ノズル内部流の可視化にチャレンジする研究が活発に行われた。拡大模擬ノズルを用いて噴孔内キャビテーションの詳細構造を可視化した研究例も多数あったが、最も注目されたのは、アルミ材質のノズルを用い、実スケールの実運転条件におけるノズル内部流の可視化に挑戦した2015年の研究発表であった⁶⁾。最近では、アルミノズルを用いた実機ノズルの内部流特性に関する研究が活発に行われている。

従来のX線計測は、常温・大気圧雰囲気条件で行われてきたが、最近では実際のエンジン条件に近い高圧(高密度)雰囲気条件での計測が可能になっている。しかし、高温雰囲気条件での計測はまだ課題となっており、それを可能にする新たな実験装置や計測技法の構築が最近検討されている。

2.2 代表的な計測技法とその原理

図2にX線噴霧計測の原理を示す。X線が物質を通過する際、X線の吸収(absorption)と位相変化(phase-shift)が同時に現れる。X線噴霧計測技法は、X線吸収法(X-ray Radiography)とX線位相コントラスト画像法(X-ray Phase-Contrast Imaging)の2種類に大別される。X線吸収法は、X線が液体噴霧を通過する時の光強度の減衰分を測定し、Lambert-Beerの法則を用いて液体噴霧中の濃度分布を算出する技法である(図2a参照)²⁾。

一方、X線位相コントラスト画像法は、X線が液体噴霧を通過する際に位相が変化することにより、密度の異なる物質同士の境界面に現れる干渉パターンを可視化する技法であり^{3,4,7)}、ノズル内部構造および流れ、ノズル近傍の高速・高密度噴霧の分裂過程およびダイナミクスの解析に有効な技術である(図2b参照)。ノズル近傍の高密度領域には、多数の液柱(ligaments)や粒子(droplets)が混在する。このような液体物質

ENGINE REVIEW

SOCIETY OF AUTOMOTIVE ENGINEERS OF JAPAN Vol. 9 No. 3 2019

に対する X 線の吸収率はほぼゼロに近く、かつ屈折率は 1 に近いため、X 線光路中に多数の液柱や粒子が存在してもそれぞれの位相コントラスト画像が可視化できる。X 線位相コントラスト画像における液体領域と気体領域の区別は、物質の境界面に現れる干渉縞のパターンから判断できる。一般的に、補強干渉 (constructive interference) による明るいフリンジ (fringe) は密度が相対的に低い物質側に現れる。一方、相殺干渉に (destructive interference) による暗いフリンジはいつも密度が相対的に高い物質側に現れる。そのため、空気が液体に囲まれた気泡の場合には明るいフリンジが内側に、液体が気体に囲まれた粒子や液膜の場合には、明るいフリンジが外側に現れる (図 3 参照)。

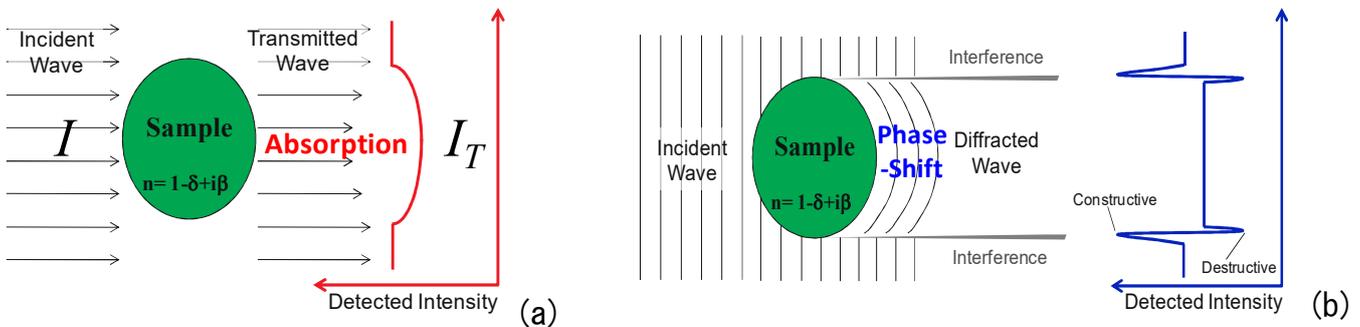


Fig. 2 Principles of X-ray measurements: (a) Absorption, (b) Phase-contrast

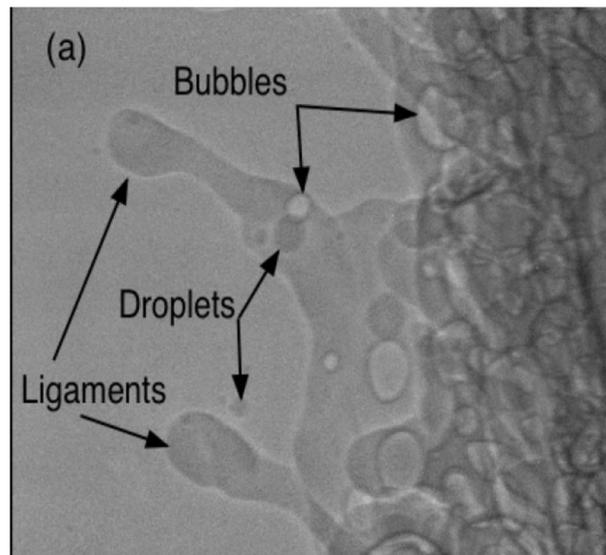


Fig. 3 A sample of X-ray phase-contrast image⁹⁾

2.3 解析項目

図 4 に X 線吸収法の計測結果の一例を示す。X 線吸収法は、ノズル出口からの燃料濃度分布の解析を可能とし、トモグラフィ計測を行うと、軸断面と垂直断面の局所濃度分布の解析まで可能にする。特に、垂直断面の局所濃度分布解析は、直噴ガソリンインジェクタの噴霧パターンや噴孔間噴霧干渉の解析にその有用性が高い (図 4b 参照)。従来の X 線吸収法はポイント計測を行っており、また S/N 比が低くかなりの反復計測を行う必要があったが、最近は一発噴射で噴射全課程と広い領域に対する燃料濃度分布の解析が可能になっており、計測の効率性と過渡噴射解析への適用性がより高くなっている。

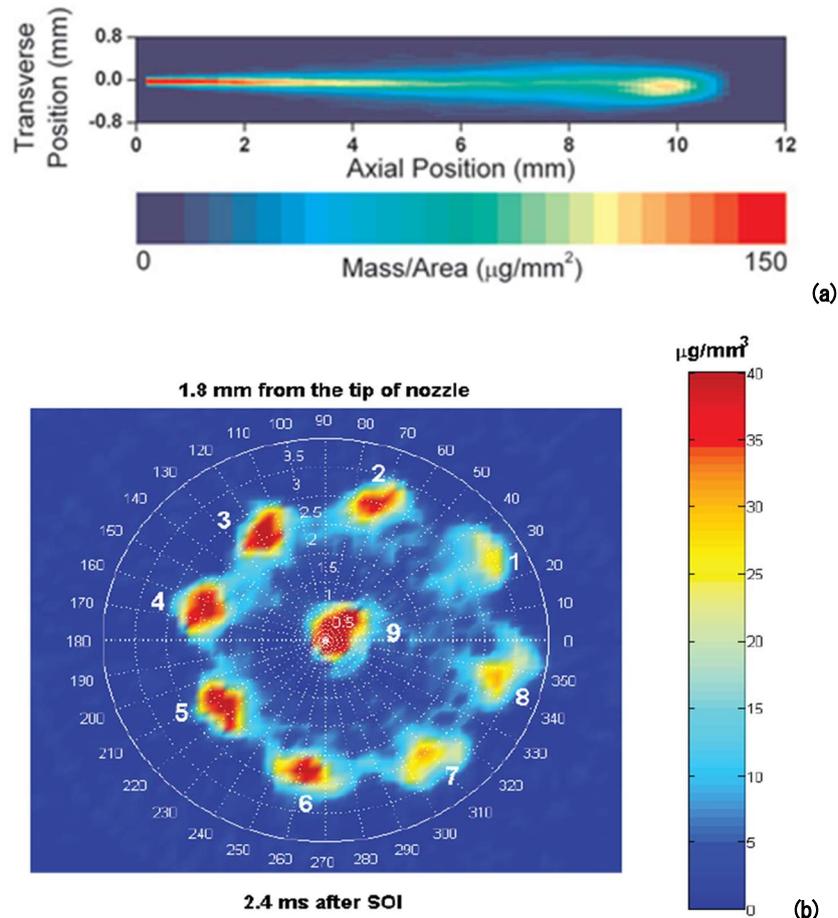


Fig. 4 Representative results of X-ray radiography: (a) diesel spray, (b) cross-section of gasoline spray

図5にX線位相コントラスト画像から解析できるノズル内部及び近傍流動の解析項目を示す。各解析項目の詳細内容を以下に記す。

- ① **2次元針弁挙動 (needle motion)**: 本研究に用いられるX線源は、金属ノズル内部の部品挙動を可視化できるほどの高いエネルギーと時間分解能を有している。噴射針弁のX線画像から2次元挙動を解析するためには、閉弁後の針弁画像と噴射中のある時間での針弁画像に相互相関解析を行い、閉弁後の基準位置に対する針弁の移動を求める。その結果を用いて針弁リフト量と偏心量の時間変化を追跡できる⁹⁾。
- ② **ノズル内の流れ (internal flow)**: ノズル内部は金属材料に囲まれており、高いエネルギー(40keV以上)のX線のみが透過でき、そのエネルギーに対する液体流動のコントラストレベルがかなり低く鮮明な画像を取りにくい。最近では、より低いX線エネルギーでも透過できるアルミや石英材質のノズルを可視化に使ったり、トレーサを用いたノズル内部の可視化を行っており、これら計測方法の適用により、ノズル内部の流れやキャビテーションなどの可視化が可能になっている。⁶⁾
- ③ **ノズル近傍の分裂過程 (breakup process)**: ノズル近傍流動の分裂過程を可視化するためには、高い光強度と高時間分解能(150ps発光時間)を有するX線パルスを用いて単一露光(single-exposure)X線画像を取得する。得られた画像を用い、ノズルから噴射された液体流動が分裂され粒子になるまでの過程を理解することができる。しかし、画像の視野や撮影速度の制約により、個別の粒子の分裂過程をラグランジアン法で追跡することまではできておらず、それが今後の課題となっている。^{4,10)}
- ④ **初期粒子の粒径分布 (droplet size distribution)**: 初期粒子の形成およびその粒径分布の解析には、上述した単一露光X線画像を用いる。初期粒子を可視化した単一露光X線画像に閾値を与え、画像を二値化する。その後、二値化画像に粒子探索アルゴリズムを適用し、ある領域に存在する粒子の個数、粒径、円形度などの形状情報を解析している¹⁰⁾。
- ⑤ **ノズル近傍の噴霧ダイナミクス (spray dynamics)**: ノズル近傍の流動速度及び乱流エネルギー分布などの噴霧ダイナミクス構造を解析するためには、ある時間間隔を持つ2つあるいは3つのX線パルスを受光し、各パルスから取られた映像を1枚の画像に重ねて映す、いわゆる多重露光(multi-exposure)画像を取得する。その後、多重露光画像に自己相関(auto-correlation)解析を行うことで、時間間隔の間に噴霧が移動した2次元速度ベクトルを求める⁵⁾。この解析を同条件での数十枚の画像に対して繰り返し、数十枚の画像から得られた速度結果の標準偏差を平均速度から除することで、噴霧の乱流エネルギーを求める⁵⁾。

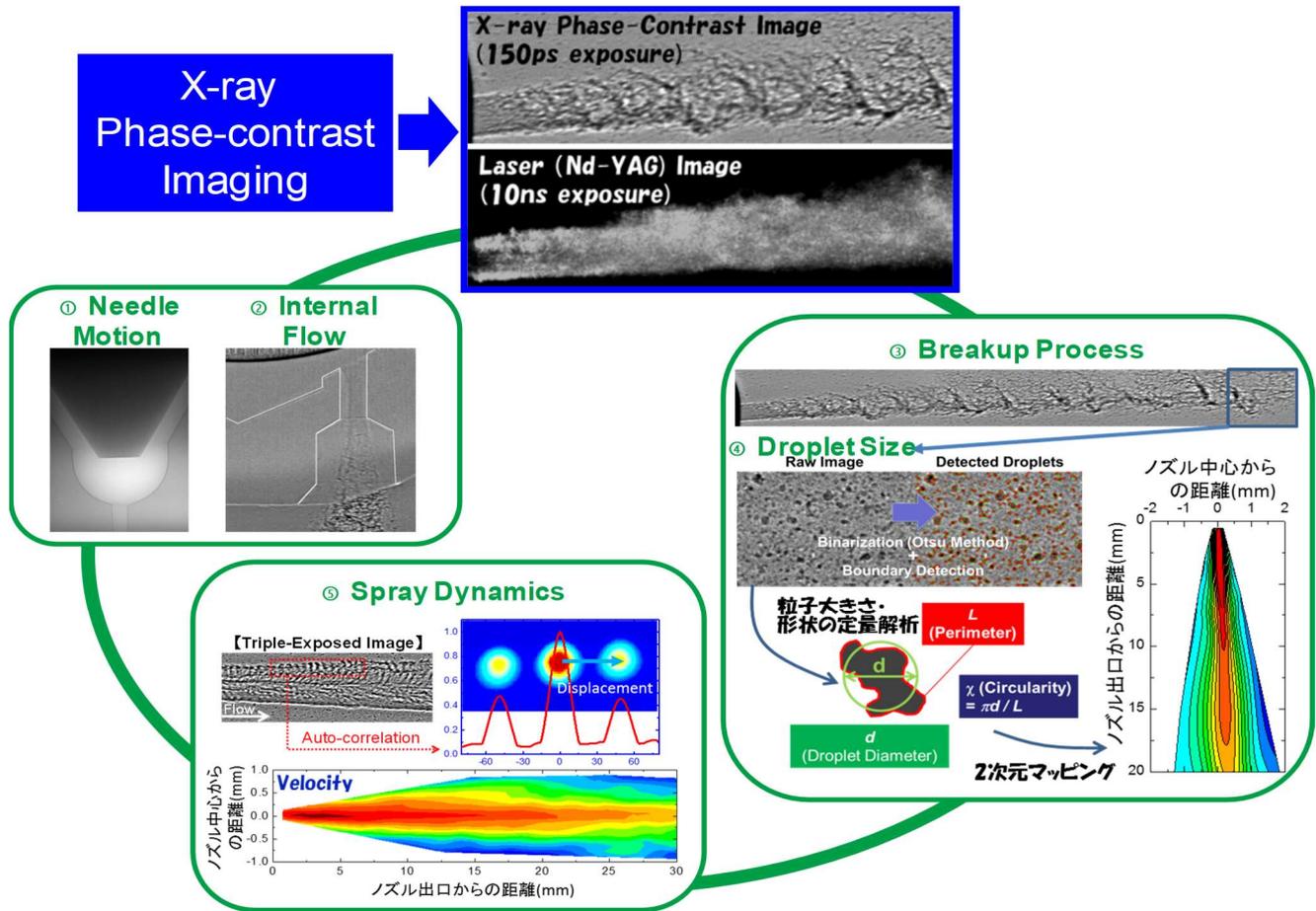


Fig. 5 Representative analysis items of X-ray phase-contrast imaging

3. X線計測結果の活用

X線噴霧計測は、ノズル内部および近傍の初期流動発達に関する有用なデータベースを提供しており、得られた結果は基礎研究から実機エンジン開発までの幅広い研究分野に活用されている。

3.1 学術的な研究成果

X線噴霧計測はこれまで未知であった初期流動の物理量を解析でき、その強さを生かしてノズル形状、針弁挙動、噴射・霧困気条件などの様々な噴射パラメーターがノズル内部および出口流動、ノズル近傍の噴霧微粒化およびダイナミクス構造に及ぼす影響に関する多数の研究成果を学会や学術論文に発表した。

また、パラメトリックスタディーのみではならず、これまで構築してきた膨大なデータベースを元に、様々な噴射パラメーター、更にノードルの過渡的な挙動まで考慮した新たな次元噴射モデルの構築に取り組んでいる。SIP革新的燃焼技術課題とし、噴射パラメーターやノードルの挙動により変化するノズル内部のサック圧と渦強度を評価し、それから出口の噴射速度と分散角を予測するモデルを提示している(図6参照)¹¹⁾。また、ノズル出口の初期流動条件を入力とし、噴霧中心速度とその減速率、粒径、濃厚液相長さの到達距離を予測する新たな次元モデルの構築にも取り組んでいる。まだ様々な課題が残ってはいるが、信頼性のある次元噴霧モデルの構築ができると、次世代エンジン開発の効率性向上に大きく貢献できると期待している。

3.2 実機エンジン開発への貢献

X線を用いたこれまでの研究は、様々な自動車メーカーの支援で行われてきた。自動車メーカーがX線噴霧計測に興味を示すのは、初期噴霧の詳細な発達メカニズムを明らかにし、その知見をエンジン開発に適用するためでもあるが、それより重要な狙いは、それぞれの会社が使っているエンジン数値解析ツールの精度改善である。これは、次世代エンジン開発の重要なテーマである、作らなくても予測できるバーチャルエンジンの構築に繋がっている。X線計測結果は、エンジン数値解析の最重要な境界条件を提供すると同時に、一次分裂と二次分裂が切り替わる位置、燃料と空気の相対速度がなくなり合体が活発になる位置などの評価法を提示しており、確かそれら結果は、エンジン数値解析に使われている様々なモデルやモデル係数の決め方の確立にその活用性が高い。

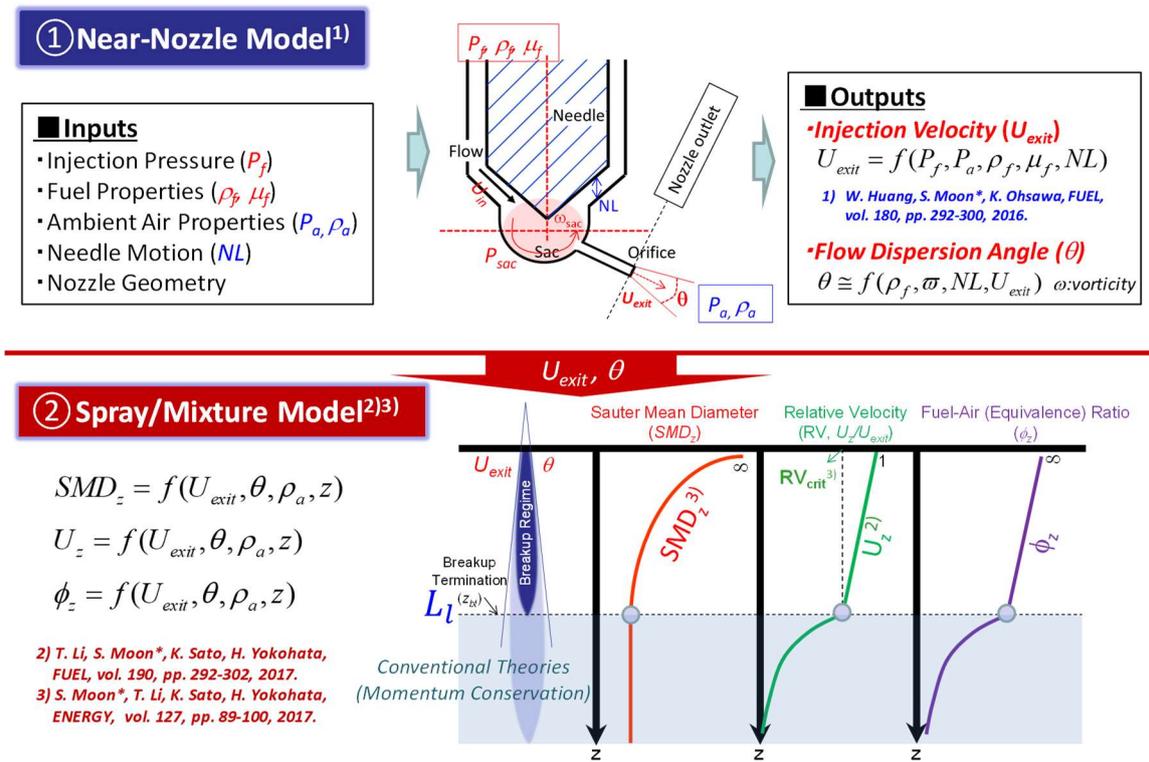


Fig. 6 Research outline for the development of 1-D spray model for engine applications

4. 終わりに

本報では、X線を用いた噴霧計測の原理と、X線計測から解析できる様々な物理因子の詳細について紹介した。また、X線計測を用いた基礎研究の流れと、次世代エンジン開発におけるX線結果の活用について紹介した。

X線計測は、これまで見られなかったノズル内部および近傍流動の解析を可能にする先端技術といえ、この十数年間自動車エンジン分野の研究社会からの大きな関心を集めてきた。しかし、どれほどインパクトのある研究成果を生み出したのかについて振り返ると、これまで公表した成果はまだスクラッチレベルであると考えられる。

今後、本研究者は、噴射の過渡性とノズル内流れを考慮した一次元噴霧予測モデルの構築に引き続きチャレンジしていく。また、これまで不可能に近いと考えられた、ノズル内部の渦流、乱流、キャビテーションの計測技法およびそれらを外部流動に関連付ける研究を行う。一方、従来の分裂モデルの精度を改善するため、更には信頼性のある新たな分裂モデルの構築を狙いとし、初期流動の分裂過程を現状のオイラーリアン法ではなくラグランジアン法で計測できる超高速撮影技法の構築にも取り組んでいく。これらモデルや計測技法は、インジェクタや自動車メーカーのモデルベース開発に大きく貢献できると期待され、今後これらに関する研究がより活発に行われると考えられる。

ENGINE REVIEW

SOCIETY OF AUTOMOTIVE ENGINEERS OF JAPAN *Vol. 9 No. 3 2019*

参考文献

- 1) 文石洙, 辻村拓. X線を用いた噴霧計測技術. 日本液体微粒化学会誌「微粒化」22 (2013), 180-188.
- 2) Powell, C. F., Yue, Y., Poola R., Wang, J.: Time-resolved measurements of supersonic fuel sprays using synchrotron X-rays, *J. Synchrotron Rad.* 7(2000), 356-360.
- 3) Lee, W. -K., Fezzaa, K., Wang, J.: Metrology of steel micronozzles using x-ray propagation-based phase-enhanced microimaging, *App. Phys. Lett.* 87 (2005), 084105.
- 4) Moon, S., Liu, Z., Gao, J., Dufresne, E., Wang, J., Ultrafast X-ray Phase-contrast Imaging of High-speed Fuel Sprays from a Two-hole Diesel Nozzle, *ILASS-Americas 2010*, Ohio, Cincinnati, US, 2010.
- 5) Moon, S., Gao, Y., Wang, J., Fezzaa, K., Tsujimura, T., Near-field dynamics of high-speed diesel sprays: Effects of orifice inlet geometry and injection pressure, *Fuel* 133 (2014), 299-309.
- 6) Moon, S., Komada, K., Li, Z., Wang, J., Kimijima, T., Arima, T., Maeda, Y., Single-Shot High-Speed X-ray Imaging of In-
Nozzle Cavitation and Emerging Jet Flow of a Multi-Hole GDI Injector, *ICLASS2015*, Tainan, Taiwan, August 2015.
- 7) Wilkins, S. W., Gureyev, T. E., Gao, D., Pogany, A., and Stevenson, A. W.: Phase-contrast imaging using polychromatic hard X-rays, *Letters to Nature* 384(1996), 335-338.
- 8) Osta, A., Lee, J., Sallam, K. A., Fezzaa, A.: Investigating the Effect of the Injector Length/Diameter ratio on the Primary Breakup of Liquid Jets using X-ray Diagnostics, *11th Triennial International Conference on Liquid Atomization and Spray Systems (ICLASS)*, Vail, US, July 2009.
- 9) 文石洙, 辻村拓, 小熊光晴, Wang, J., Gao, Y., Park, S., 栗本直規, 西島義明: 高速X線画像法によるバイディーゼルの物性が高圧ディーゼルノズルの過渡針弁挙動及び出口流速に与える影響解析, 第23回内燃機関シンポジウム, 札幌, 2012年11月.
- 10) Moon, S., Komada, K., Sato, K., Yokohata, H., Wada, Y., Yasuda, N., Ultrafast X-ray Study of multi-hole GDI injector sprays: Effects of nozzle hole length and number on initial spray formation, *Experimental Thermal and Fluid Science* 68 (2015), 68-81.
- 11) Huang, W., Moon, S., Jeon, J., Gao, Y., Li, Z., Wang, J., A Model for Predicting the Transient Spray Dynamics of Engine Multiple Injections, *ILASS-Asia 2017*, Jeju, Korea, 2017.

放射光 X 線を用いた自動車排気浄化用触媒のオペランド解析

Operando X-ray Absorption Spectroscopic Study on Automotive Exhaust Catalyst

田辺 稔貴

Toshitaka TANABE

株式会社豊田中央研究所

Toyota Central R&D Labs., Inc.

1. はじめに

自動車のガソリンエンジンから排出される排気を浄化する三元触媒は、自動車にとって必須のデバイスである。世界規模で排気規制が強化される中、三元触媒にはゼロエミッションに近い、極めて高い浄化性能と、10万 km 走行以上の耐久性を両立することが求められている。三元触媒は室温から 1000°C 付近までの広い温度領域で、時々刻々と反応条件が変化する複雑な環境で使用されており、より高い浄化性能を追求するためには新しい材料開発と共に排気浄化反応の詳細な現象理解が必要である。触媒の機能とその反応をより正確に解析する研究手法としてオペランド解析と呼ばれる手法がある。「オペランド operando」は 2000 年台初頭から用いられている比較的新しい用語で、ラテン語で“operating”の意味を持ち、デバイスや触媒などを実際の動作中において分光学的に解析する手法を指す。排気浄化触媒においては、高温での水素還元処理や酸素酸化処理による触媒の状態変化を解析するだけでなく、NO や CO、炭化水素を含む浄化対象ガスを触媒に流通させ、NO の還元反応や炭化水素の酸化反応が実際に起きている状態で反応測定と同時に触媒状態を分光学的に解析する手法をオペランド解析と呼んでいる。三元触媒では活性種として用いられている Pd、Rh などの貴金属と、排気中の酸素濃度に応じて酸素を吸放出する $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 系酸素吸放出材料¹⁾が主要な材料であり、本稿ではこれらを含む触媒の状態を X 線を用いた手法によりオペランド解析を行った研究内容について紹介する。

2. 触媒反応中の触媒状態と解析手法

我々のグループでの研究では触媒反応中の触媒の状態を測定する手法として X 線吸収分光法²⁾を用いている。X 線は物質の透過率が高く、触媒反応ガスや温度の影響を大きく受けずに触媒の状態を測定できるためである。この手法では測定サンプルに照射する X 線のエネルギーを変えながらサンプルで吸収される X 線の吸収量を測定し X 線吸収スペクトルを得る(図 1a)。この吸収スペクトルは Extended X-ray absorption fine structure (EXAFS) と呼ばれ、材料の構造や電子的な状態を反映したスペクトルである。吸収される X 線のエネルギーは原子の種類によって決まっており、EXAFS スペクトルは材料中の特定の原子を選択的に測定することができる。測定された EXAFS スペクトルをフーリエ変換することにより X 線を吸収する原子近傍の構造を解析することができ、近傍の原子との距離や配位数などを得ることができる(図 1b)。また、吸収端エネルギー付近のスペクトルは X 線を吸収する原子の酸化状態を反映しており、スペクトルの変化から対象原子の酸化状態を解析することができる(図 1c)。従来の実験室で発生させることができる X 線を用いた測定では X 線の強度が弱く、解析に十分な S/N でスペクトルを測定するには非常に長い時間を必要とし、反応雰囲気や温度の変化による触媒状態の過渡的な変化を測定することが出来なかった。これに対し、SPring-8 などの放射光施設で得られる高輝度の放射光を用いることによりスペクトルを極めて短時間で測定することが可能となり、触媒状態の変化をリアルタイムで解析することが可能となった。

ENGINE REVIEW

SOCIETY OF AUTOMOTIVE ENGINEERS OF JAPAN Vol. 9 No. 3 2019

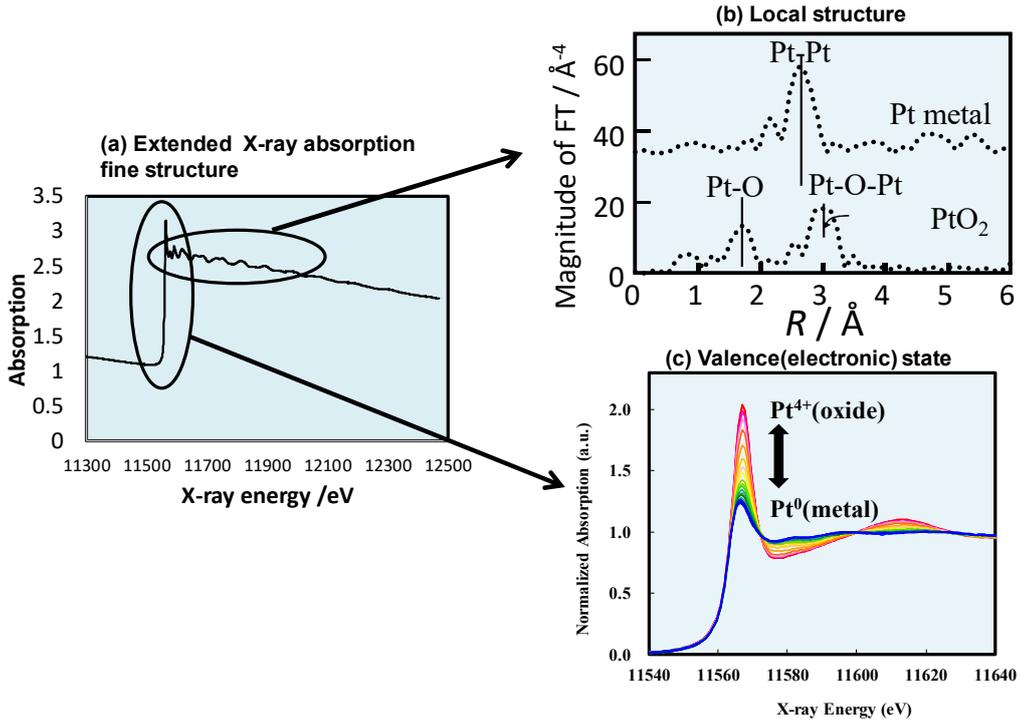


Fig. 1 (a) Extended X-ray absorption fine structure of Pt-L₃ edge. (b)Fourier transforms of Pt L₃-edge X-ray absorption spectra measured for Pt foil (metal) and PtO₂. (c) X-ray absorption spectra near edge structure measured for Pt/Al₂O₃ during oxidation and reduction reaction

当所においては2009年からSPring-8内に専用ビームライン（豊田ビームライン）を建設し放射光を利用した研究を行っている。図2に豊田ビームラインの光学系および実験ハッチのレイアウトを示す。豊田ビームラインは放射光を発生させるメインリング棟に隣接した別建屋の専用実験棟を有し、メインリング内のテーパアンジュレーターで発生させた高輝度X線を分光器、ミラーなどにより実験ハッチに導いている。

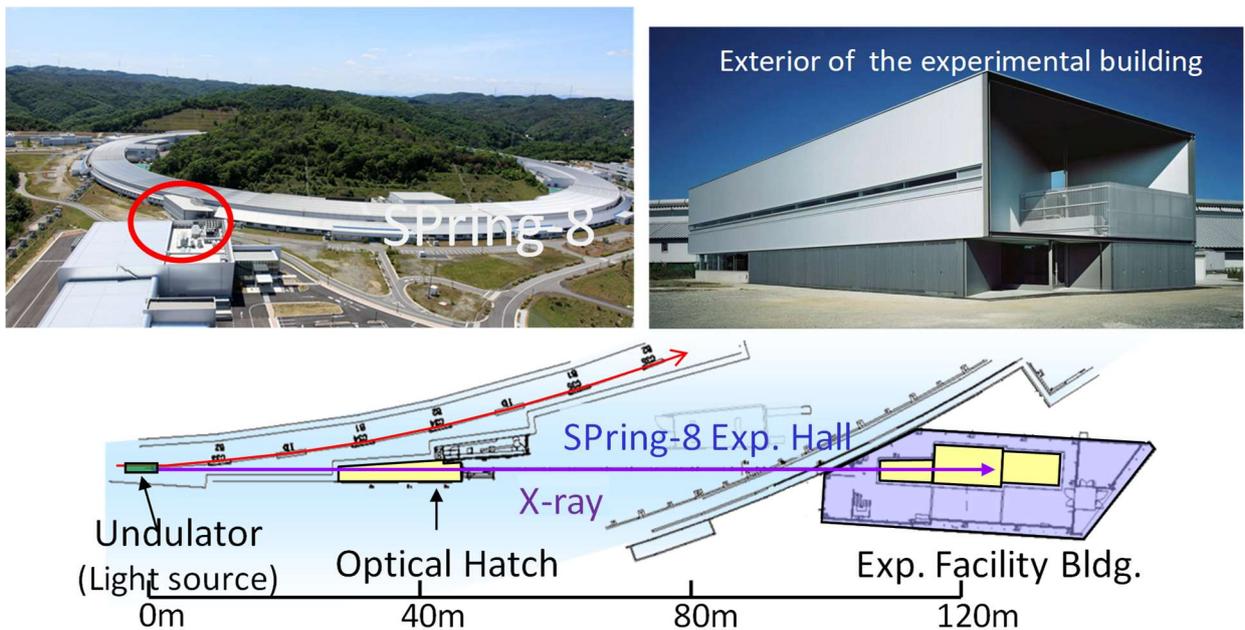


Fig. 2 Experimental hatch layout of Toyota Beam Line in SPring-8

ENGINE REVIEW

SOCIETY OF AUTOMOTIVE ENGINEERS OF JAPAN Vol. 9 No. 3 2019

図3に実験セットアップの概略図を示す。触媒反応セルは循環水による冷却構造を有し、ガス流通下で600°C程度まで加熱できる構造となっている。反応ガスはガスシリンダーからマスフローコントローラを用いて流量調整を行い反応セルに導入している。セル内にはディスク状に成形した触媒サンプルを設置し、反応セルからの出ガス中の反応ガス成分の濃度を質量分析計で測定することにより触媒反応特性を測定する。本セットアップでは反応ガス雰囲気を変化させて触媒の過渡的な状態変化を高速に追跡できるように、上記の内容に加え、以下の特徴を備えている。

- 極めて短時間(数十ミリ秒)でのX線のエネルギーをスキャンを可能とするコンパクト分光器
- 瞬時のガス切り替えを可能とする高速ガススイッチャーとデッドボリュームを極力小さくしたガスシステム
- ガス濃度変化を高速に測定するキャピラリーガスサンプリングシステム (SUS管内に石英キャピラリーを反応器の出口近傍まで挿入し、反応出ガス濃度をガス拡散による濃度変化を抑制して測定することを可能としている)

上記の工夫によりX線吸収スペクトル、およびガス濃度のいずれも0.1秒以下の時間分解の測定を可能としている。

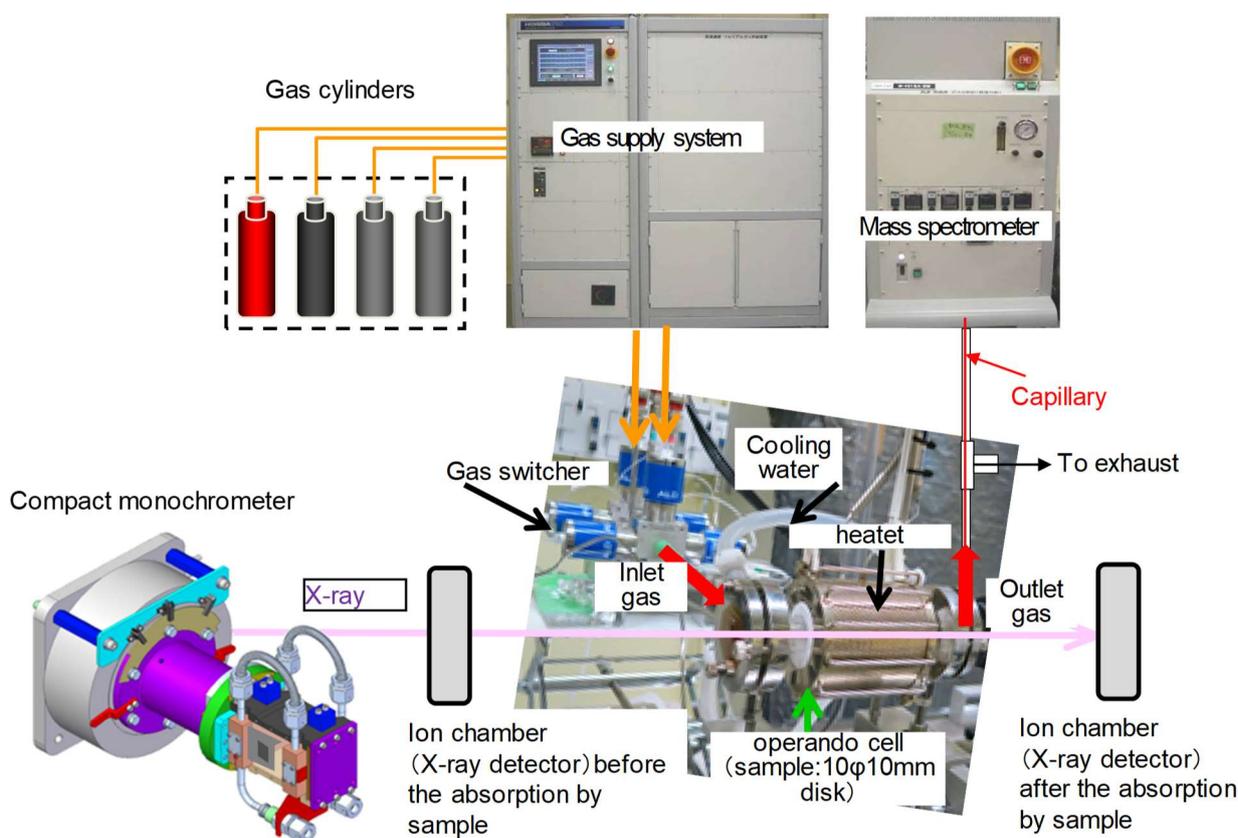


Fig. 3 Experimental scheme of operando X-ray absorption spectroscopy during catalytic reaction

3. 触媒状態と触媒反応の同時解析(オペランド解析)の具体例

3.1 昇温中での触媒反応と貴金属酸化状態の同時解析

図4に本セットアップを用いて測定した触媒状態と触媒反応の同時解析の一例を示す³⁾。本測定は触媒としてPt/Al₂O₃を用いて反応温度を100°Cから600°Cに昇温しながらC₃H₆の酸化反応を行い、同時にX線吸収スペクトルを測定した結果である。ガス濃度の温度依存性(図3b)を見ると昇温に伴い150°C付近からCO₂、H₂O濃度の増加とO₂、C₃H₆濃度の低下がみられ、触媒反応が始まることが分かる。同時に測定されたPt-L₃吸収端のX線吸収スペクトルでは11570eV付近にみられるX線吸収強度のピークが低温では高く、温度の上昇に伴いピーク低下する挙動が測定された。このX線吸収のピーク高さは活性点であるPtの酸化状態に対応しており、ピークが高いほどPtが高酸化状態(酸化物状態)にある。このスペクトル変化から温度上昇による触媒反応の開始と並行して、活性点であるPtが高酸化状態から金属状態へ還元されていく様子が見られた。この二つの測定から得られた情報を組み合わせることによって、触媒反応と触媒中の活性点の状態を同時に解析することが可能である³⁾。

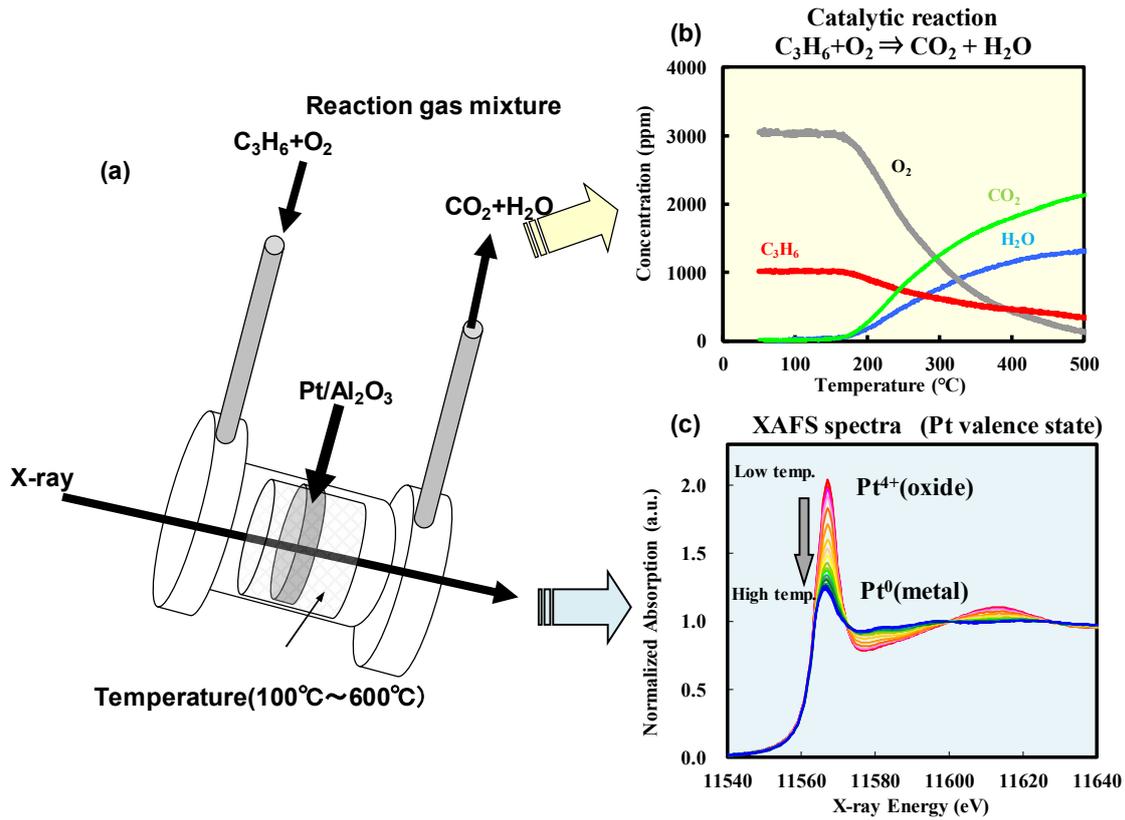


Fig. 4 (a) Experimental set-up of operando X-ray absorption spectroscopy during C_3H_6 oxidation over Pt/Al_2O_3 (b) Temperature dependencies the outlet gas concentrations (c) $Pt-L_3$ X-ray absorption spectra during C_3H_6 oxidation.

3.2 触媒リアクターの時間・空間分解解析

本節では、排気浄化触媒反応器全体のマクロ的視点からの理解を狙いとした、触媒状態の時間 - 空間分解解析の研究内容について紹介する⁴⁻⁶⁾。本手法では図5に示すように石英管を反応セルとして用い、ガス流れ方向に対して垂直にX線を照射し、触媒反応中に測定位置を変えながらX線吸収スペクトル測定を行うことを特徴としている。これにより触媒リアクターのガス流れ方向の空間分解と時間分解を組み合わせ

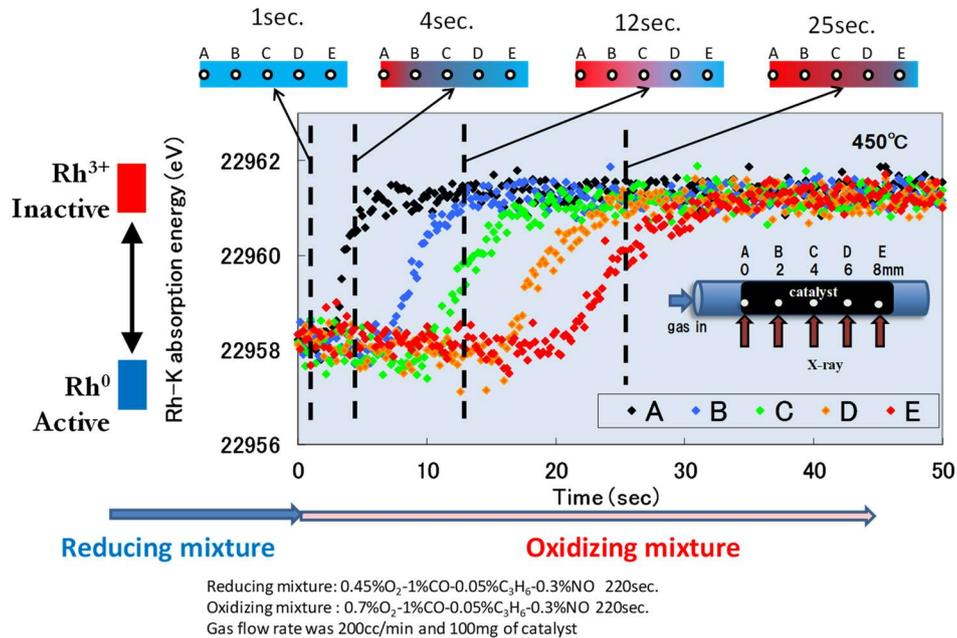


Fig. 5 Spatio-temporal changes of Rh-K edge absorption energy measured on Rh/Al_2O_3 during transient reaction

ENGINE REVIEW

SOCIETY OF AUTOMOTIVE ENGINEERS OF JAPAN Vol. 9 No. 3 2019

測定を行うことにより、触媒リアクターのマクロ的な時間・空間分解の解析を可能としている。図中の結果は C_3H_6 および NO を含むリッチガスからリーンガスへ雰囲気を変えた際の Rh/Al_2O_3 中の Rh の酸化状態変化を測定した例である。縦軸の $Rh-K$ 吸収端エネルギーは Rh の酸化状態を反映し、22958eV 付近は還元された Rh^0 (金属状態)、22961eV 付近は Rh^{3+} の酸化物状態に対応している。位置 A では酸化性ガス切り替えの 3-4 秒後に吸収端エネルギーの上昇がみられ、触媒中の Rh が酸化される様子が測定された。 Rh の酸化は位置 B では約 8-10 秒後、位置 C では約 10-12 秒後と上流側から下流側に向かって遅くなっていた。この結果は Rh の酸化が上流から下流に向かって順に進行していくことを示しており、これを基にした触媒反応器中の Rh の酸化状態分布を、1 秒後、4 秒後、12 秒後、25 秒後について図中に模式図を示す。酸化性ガスへの切り替え 1 秒後では触媒中の Rh は全て金属状態であるが、4 秒後には入口近傍の位置 A の Rh が酸化され、12 秒後には反応器の中心である位置 C まで Rh の酸化が進行し、25 秒後には出口付近の触媒下流まで Rh の酸化が進行した。この結果から、触媒反応中に触媒反応器に対し時間・空間分解で X 線吸収分光測定を行うことにより反応器内の Rh の酸化が上流側から下流側に向かって進行する様子を実験的にとらえることが可能になった。排気浄化反応においては触媒中の貴金属は還元された金属状態の方がより高活性であることが分かっており、この Rh の金属状態の分布は触媒反応器内の高活性領域の分布を示していると考えられる。

図 6 に酸素吸放出材である $CeO_2 - ZrO_2$ を含んだ $CeO_2 - ZrO_2 + Rh/Al_2O_3$ に対して測定した結果を Rh/Al_2O_3 の結果と比較して示す。 $CeO_2 - ZrO_2$ を含んだ触媒では Rh の酸化が Rh/Al_2O_3 に比べて遅くなっていることがわかる。酸化性ガスへの切り替え 30 秒後で比べた場合、 Rh/Al_2O_3 は下流まで Rh の酸化が進行したのに対し、酸素吸放出材を含む $CeO_2 - ZrO_2 + Rh/Al_2O_3$ では Rh の酸化は触媒反応器中央付近まで進んだ状態であり、中央から下流側では Rh は金属状態であった。この結果から酸化性ガス導入 30 秒後で見た場合、 Rh/Al_2O_3 では触媒反応器全体が低活性状態になるのに対し、 $CeO_2 - ZrO_2 + Rh/Al_2O_3$ では反応器の下流側約半分が高活性な状態を維持できていることを示している。また、同時に測定した反応特性では、リアクター出口付近の Rh が酸化されるタイミングまで NO 浄化が継続する結果が得られており、 $CeO_2 - ZrO_2 + Rh/Al_2O_3$ では Rh の酸化が遅くなるとともに、 NO の浄化時間がより長く継続する結果が得られた。以上の結果は酸素吸放出材 $CeO_2 - ZrO_2$ の添加による過渡雰囲気状態での高活性維持を実験的に検証できた結果であると解釈している。

図 7 は $CeO_2 - ZrO_2 + Rh/Al_2O_3$ に対して測定された $Rh-K$ および $Ce-K$ 吸収端エネルギーの結果を並べて示した図である。 $Rh-K$ 吸収端エネルギーと $Ce-K$ 吸収端エネルギーの変化は同期しており、 Rh 、および Ce は同期して上流から下流に向かって酸化が進行していくことが明らかになった。従って、 $CeO_2 - ZrO_2$ 添加による Rh の酸化速度の低下は $CeO_2 - ZrO_2$ による酸素吸収反応 ($Ce^{3+} \Rightarrow Ce^{4+}$ の酸化反応) によるものであることが実験的に証明された。

上記で示したように時間・空間分解解析を行うことにより過渡反応中の触媒反応器のマクロレベルの状態変化を実験的に解析することが可能となっている。

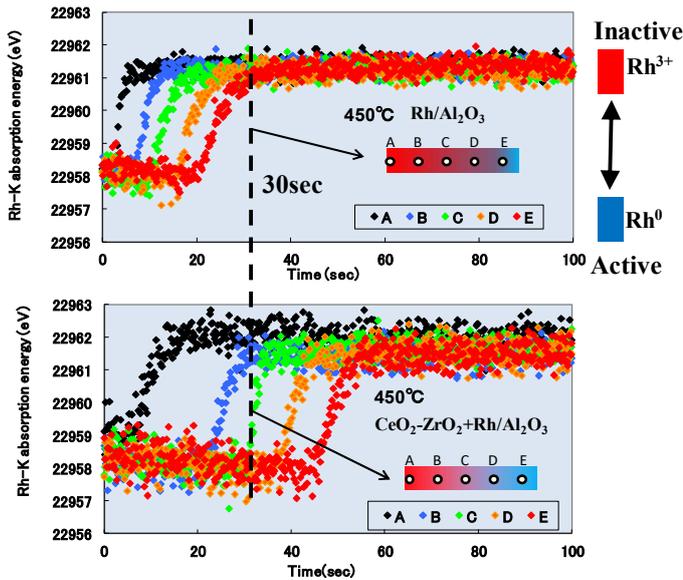


Fig. 6 Spatio-temporal changes of Rh-K edge absorption energy during transient reaction at 450°C.

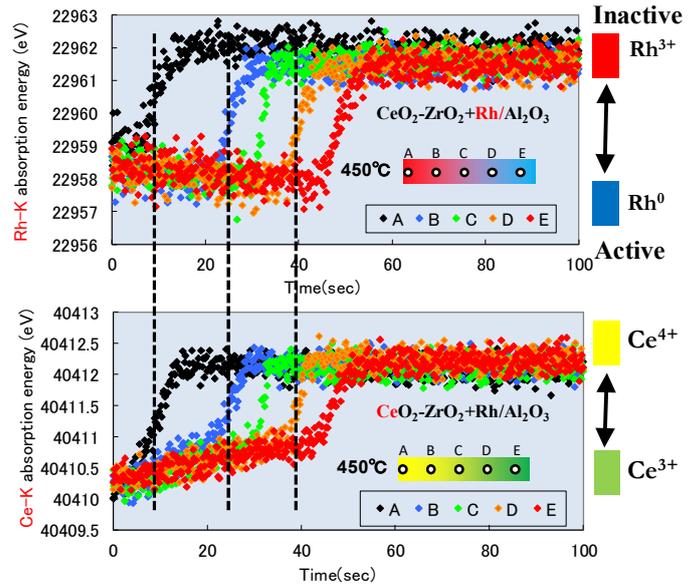


Fig. 7 Spatio-temporal changes of Rh-K edge (upper) and Ce-K edge (lower) absorption energy during transient reaction

4. まとめ

触媒反応中に触媒の状態を X 線吸収分光により解析するオペランド解析手法を確立し、これにより触媒反応活性化過程の活性点の酸化状態を解析すること、過渡反応中の触媒反応器内の触媒の活性状態の空間分布を時間分解で解析することが可能となった。これらの解析手法は新しい触媒材料の開発や触媒反応器全体の設計に使用されている。触媒リアクターの時間・空間分解解析は酸素吸放出速度を制御することにより NOx 浄化機能を強化した新しい三元触媒の製品開発過程にも用いられ、製品レベルでの排気浄化触媒の貴金属使用量の大幅な低減に大きく貢献している⁷⁾。

参考文献

- 1) M. Sugiura, M. Ozawa, A. Suda, T. Suzuki, T. Kanazawa, Bull. Chem. Soc. Jpn., 78, 752-767 (2005).
- 2) X線吸収分光法-XAFS-とその応用, アイピーシー (2002) 大田俊明 編.
- 3) T. Tanabe, Y. Nagai, K. Dohmae, N. Takagi, N. Takahashi, H. Shinjoh, Top. Catal 52(2009)1433-1439.
- 4) 田辺稔貴, 長井康貴, 堂前和彦, 三浦真秀, 井元瑠伊, 第 117 回触媒討論会 1P48.
- 5) 田辺稔貴, 長井康貴, 堂前和彦, 三浦真秀, 井元瑠伊, 第 118 回触媒討論会 1H09.
- 6) 長井康貴, 加藤晃彦, 田辺稔貴, 堂前和彦, 岩崎正興, 木下圭介, 第 118 回触媒討論会 1H10.
- 7) 三浦真秀, 青木 悠生, 樺嶋 信介, 藤原 孝彦, 田辺 稔貴, 森川 彰, 小里 浩隆, 二橋 裕樹, 松井 優, 自動車技術会論文集 46(2) 239-244 (2015)