

エンジン油劣化検知システムにおける 酸化防止性能推定手法の研究

Study on Estimation Method of Anti-oxidation Performance for Engine Oil
Deterioration Monitoring System

奥山 庸介*

Yosuke OKUYAMA

星川 渉*

Wataru HOSHIKAWA

相川 孔一郎*

Koichiro AIKAWA

丸山 雅司*

Masashi MARUYAMA

要 旨

本研究において、エンジン油中の酸化防止性能は、スラッジの発生と強い相関関係にあることを見出した。エンジン油の単体試験、および台上試験をおこない、酸化防止性能の劣化形態を解析し、エンジン油劣化の化学反応機構が0次反応と1次反応の足し合わせで近似できることが示された。また、熱、空気、NO_x、未燃燃料が酸化防止性能の劣化に強く依存していることも示された。さらに詳細な解析をおこない、酸化防止性能の劣化形態を一般式化し、その劣化度合いを推定できた。

実車による検証をおこなった結果、酸化防止性能の劣化度を精度良く推定でき、オンボードでの使用に有望な技術であることが証明された。

ABSTRACT

The research discussed in this paper demonstrated the existence of a strong correlation between the anti-oxidation performance of engine oil and the production of sludge. Analysis of the deterioration mode of anti-oxidation performance in component tests and engine bench tests of engine oil indicated that the reaction mechanisms causing engine oil deterioration could be approximated by the superpositioning of zero- and first-order reactions. The results of these tests also demonstrated that heat, air, NO_x and unburnt fuel are major factors in the deterioration of anti-oxidation performance. Detailed analysis resulted in the proposal of a general equation for the deterioration of oil anti-oxidation performance, which enabled the degree of deterioration to be estimated.

Actual vehicle tests showed that the use of the equation enabled accurate estimation of the deterioration rate of anti-oxidation performance, indicating that the method has potential for onboard use.

1. まえがき

近年、地球温暖化などの問題を受けて環境保護の活動が高まっており、潤滑油においても廃油量削減が求められている⁽¹⁾。とりわけ、エンジン油は廃油量と交換頻度、認知度の観点から、交換間隔の長期化が重要とされている^{(2), (3)}。

一方、欧米ではブラックスラッジ等、エンジン油品質に関する問題が起きている。そのため、単純にエンジン油交換時期を長期化すれば、エンジン損傷を引き起こす可能性がある⁽⁴⁾。

エンジンを保護し、かつエンジン油の交換間隔を長期化する有効な手段として、エンジン油劣化モニタシステムが

挙げられる。エンジン油劣化モニタシステムにて、適切な交換時期を表示提供できれば、エンジン保護と環境保護の両立が可能である。

エンジン油の交換時期を判断する上で、エンジン油が本来果たしている潤滑、清浄、防錆、腐食防止、密封の機能が維持されているかが鍵となる。エンジン油中には、これらの機能を果たす添加剤に加えて、劣化進行を抑制する酸化防止性能を持った添加剤も処方されている。酸化防止性能を持った添加剤の消耗が進めば、酸化物の重合反応が起こり、急激にエンジン油の持つ機能が失われることが知られている。例えば、ワニスやスラッジの発生を引き起こし、潤滑不良や油路閉塞などの重大なエンジントラブルに繋がるとい

*四輪開発センター

われている。

このように、エンジン油中の酸化防止性能は、油の劣化度合いを左右する重要な性能であり、その残存量によって、油の使用限度を判定することができる^{(5)・(7)}。エンジン油の劣化推定手法として以前に、エンジン油の清浄性能の残存量によって、油の使用限度を判定できる劣化モニタシステムを報告した⁽⁸⁾。酸化防止性能と清浄性能の二つの指標の組み合わせで、より適切なエンジン油の使用限度を判定できると考えられる。しかし、どちらの指標においても、分析には特殊な設備が必要であり、一般ユーザが独自でエンジン油の使用限度を判断することは不可能である。

本研究では、酸化防止性能の残存量を実際に測定しなくても、エンジンセンサ類の情報を利用し、その残存量を推定する技術構築をおこなった。また、その推定技術を利用し、オンボード型の酸化防止性能劣化モニタシステムの可能性を検討した。

2. 酸化防止性能を有する添加剤の消耗分析

2.1. エンジン油の酸化劣化防止機構

Fig. 1 に示すように、エンジン基油は、いったん RO ラジカル($RO\cdot$)や ROO ラジカル($ROO\cdot$)が発生すると、連鎖的に酸化反応が進行してしまう。この酸化反応を停止させる添加剤として、酸化防止剤と極圧剤が知られている⁽⁹⁾、⁽¹⁰⁾。酸化防止剤は、連鎖停止型と呼ばれる作用機構をとり、 $RO\cdot$ や $ROO\cdot$ を不活性化する機能を有している。一方、極圧剤は過酸化化物分解型と呼ばれる作用機構をとり、ROOH を不活性化物質にすることで、ROOH が再び $RO\cdot$ や $ROO\cdot$ になることを抑制する機能を有している。

2.2. 試験油配合とエンジン台上試験

代表的な酸化防止剤としてフェノール系酸化防止剤と、

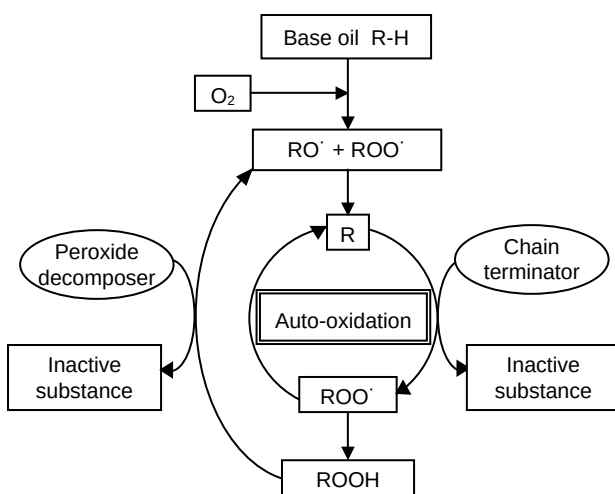


Fig. 1 Mechanism of engine oil auto-oxidation and terminal reaction

Table 1 Engine specification and test conditions

Engine specification	Water-cooled 4-cylinder 2.4L gasoline	
Mode	Medium speed mode	
Engine oil formulation	Antioxidants	0.2 wt%
	Sec-ZnDTP	0.5 wt%
	Detergents	3 wt%
	Succinic imide	5 wt%
	Base oil	PAO

極圧剤として第二級ジアルキルチオリン酸亜鉛(sec-ZnDTP)が処方されたエンジン油を用い、エンジン台上試験をおこなった(Table 1)。定期的にエンジン油を採取、分析することで、2種の添加剤の消耗形態を追跡した。酸化防止剤の分析はガスクロマトグラフィーにておこない、sec-ZnDTPの分析は核磁気共鳴分析(^{31}P -NMR)にておこなった。

Fig. 2 に、酸化防止剤と sec-ZnDTP の消耗形態を追跡した結果を示す。微分法を用いて、2種の添加剤の反応速度の解析をおこなう。酸化防止剤は直線的な消耗形態となり、式(1)の0次反応で近似できることを示す。一方、sec-ZnDTPは指数関数的な消耗形態となり、式(2)の1次反応で近似できることを示す。

$$[AH] = -k_{AHT} + [AH]_0 \quad (1)$$

$$[Zn] = [Zn]_0 e^{-k_{Zn}t} \quad (2)$$

$[AH]$: 連鎖停止剤濃度

$[Zn]$: 過酸化化物分解剤濃度

k_{AH} : 連鎖停止機構の反応速度定数

k_{Zn} : 過酸化化物分解機構の反応速度定数

t : 時間

$[AH]_0$: 連鎖停止剤の初期濃度

$[Zn]_0$: 過酸化化物分解剤の初期濃度

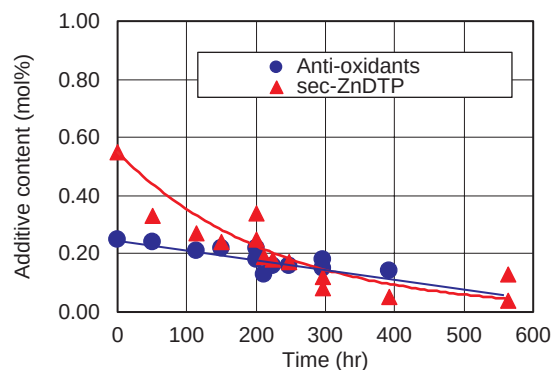


Fig. 2 Deterioration mode of anti-oxidants and sec-ZnDTP in engine bench tests

3. 酸化防止性能残存量とスラッジ発生の現状分析

3.1. 酸化防止性能測定手法

これまでにも、エンジン油の酸化防止性能を表す指標として、さまざまな手法が提案されている。その中で、スラッジ発生との相関性、微量の試料油量で分析できる簡便性を考慮し、高圧示差熱分析法(Pressure Differential Scanning Calorimeter: PDSC)を採用した⁽¹¹⁾。PDSC は、高温、高圧下に試料油と基準物質を入れ、基準物質に対する試料油の熱収支差を測定するものである。Fig. 3に示すように、PDSC 測定をおこなうと酸化誘導時間(Oxidation Induction Time: OIT)が生じ、この時間が酸化防止性能の指標となる。

3.2. OITとスラッジ、不溶解分発生との関係

一般に、スラッジが発生する前に、エンジン油中に不溶解分が発生することが知られている。Fig. 4に、スラッジの発生と不溶解分量(nPB法:JPI-15S-18-80)、走行距離との関係を示す。調査したすべてのエンジン油において、不溶解分発生後にスラッジが発生していることが示された。分散剤の処方量を意図的に少なくし、スラッジが発生しやすいエンジン油においても同様の傾向が示され、ほぼすべてのエンジン油にこの傾向が当てはまると予想される。

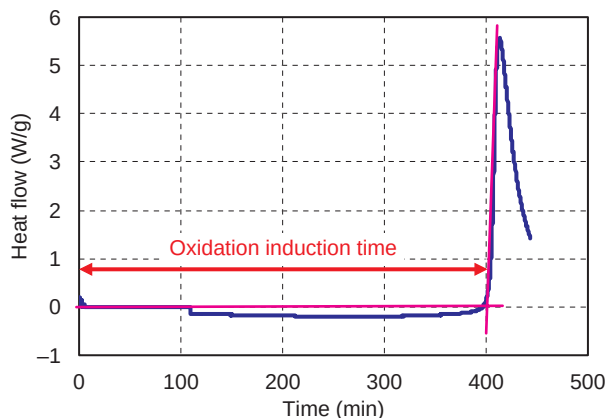


Fig. 3 PDSC analysis chart for fresh API SG grade oil

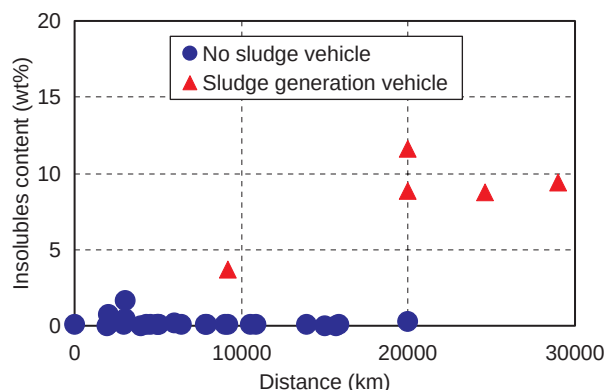


Fig. 4 Market data for recovered oil (nPB method)

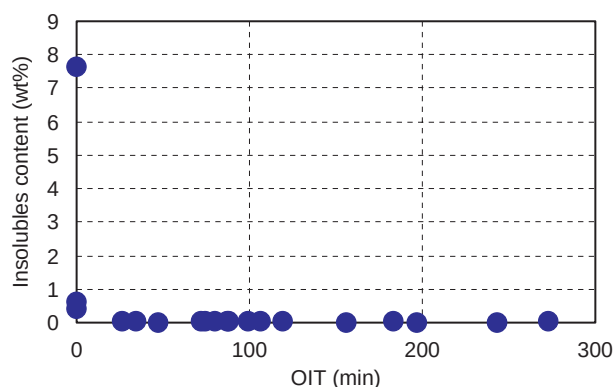


Fig. 5 Relationship between OIT and nPB insolubles

Fig. 5 に、不溶解分発生量(nPB 法)と OIT 残存量との関係を示す。調査したすべてのエンジン油において OIT が残存していれば、不溶解分が発生しないことが示された。それ故に、OIT はエンジン油の劣化判断基準として、有効な指標であるといえる。

4. 実験による OIT 劣化速度式の算出

4.1. OIT の劣化要因

OIT の劣化要因として、第一に空気中の酸素による酸化劣化が挙げられる。エンジン油は、常に酸素と接触しており、ベース油もしくは添加剤が直接酸素と反応し劣化する。第二に、NOx による劣化が挙げられる。NOx は非常に反応性の高い物質であり、油と接触すると速やかに酸化反応を起こし、OIT を劣化させる。第三に、未燃燃料が挙げられる。未燃燃料はブローバイガス中などに含まれ、極めて反応性の高い物質として、油と接触すると即座に反応して OIT を劣化させる。また、ベース油に比べ酸化安定性が悪いため、即座に反応しなかった場合でも、油中に存在していれば OIT 劣化の要因となる。第四に、水の影響が挙げられる。水分子が、ヒドロキシルラジカルと呼ばれる反応性の高い物質へ変質し、OIT 劣化要因となる可能性がある。しかし、市場調査より得られた水分混入量のレベルでは、OIT 劣化におよぼす影響はほとんど無かったため、水については考慮に入っていない。第五に、触媒の影響が挙げられる。金属磨耗分の中には、触媒機能を有する金属もある。しかし市場調査の結果、OIT が残存しているようなエンジン油では、OIT 劣化に影響をおよぼすほどの金属磨耗分が発生していた車両は無かった。そのため、金属触媒については考慮に入っていない。

ピストンとシリンダ近傍でのエンジン油劣化について言及している研究は多い^{(2), (6)}。しかし、本報告ではオイルパンに存在する油劣化がエンジン油全体の劣化を支配していることが示された。その理由は、ピストンとシリンダ近傍に存在する油量が、オイルパンに存在する油量に対して、極め

て微量であるためと推測される。そのため本報告では、オイルパン内部でのエンジン油劣化についてのみ、検討をおこなっている。

4.2. OIT 劣化の反応機構

前述したように、OIT劣化の代表的な反応機構として、連鎖停止機構と過酸化分解機構がある。複数の反応機構をひとまとめに解析し、反応速度式を算出することは複雑で困難である。しかし、連鎖停止機構と過酸化分解機構の消耗を独立して解析できれば、比較的容易かつ、正確である。そこで、エンジン台上試験をおこない、各反応機構を数値解析することで、分離処理した。連鎖停止剤の消耗は0次反応、過酸化分解剤は1次反応であるため、0次反応と1次反応を重ね合わせたラインが、実際のOIT劣化形態と一致するか検討した。式(1)、(2)にフィッティングにより適当な定数を与え、足し合わせた結果をFig. 6に示す。重ね合わせたラインとOIT劣化形態は良好な相関関係にあった。エンジン台上試験というさまざまな劣化要因が存在する中においても、OIT劣化の支配的な反応機構は、0次反応と1次反応となることが示された。これを踏まえて、微分方程式にて劣化推定式を仮定すれば、式(3)–(5)が得られる。

$$-\frac{d[OIT]}{dt} = \frac{d[OIT_{AH}]}{dt} - \frac{d[OIT_{Zn}]}{dt} \quad (3)$$

$[OIT]$: 総 OIT 濃度

$[OIT_{AH}]$: 連鎖停止剤相当分の OIT 濃度

$[OIT_{Zn}]$: 過酸化分解剤相当分の OIT 濃度

$$\frac{d[OIT_{AH}]}{dt} = [OIT_{AH}]^0 \times \alpha \quad (4)$$

$$\frac{d[OIT_{Zn}]}{dt} = [OIT_{Zn}]^1 \times \beta \quad (5)$$

α : 連鎖停止機構の劣化要因

β : 過酸化分解機構の劣化要因

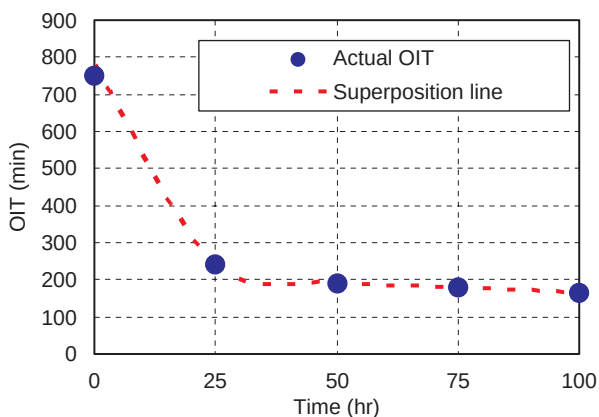


Fig. 6 Comparison of actual OIT with superposition line

4.3. 空気と熱による OIT の劣化

エンジン油が使用される環境下において、空気と熱が存在しないことは有り得ない。従って先ず、劣化要因として、空気と熱による、OIT消耗解析をおこなった。Fig. 7は、エアバブリング試験結果の数値解析をおこない、反応速度定数をアレニウスプロットしたものである。

Fig. 7 に示されたように、0次反応、1次反応ともに良好な直線関係が得られた。従って、両反応機構とも、アレニウス型の反応速度式で表せるといえる。ここで、両反応機構の空気と熱劣化分の影響を反応速度式にすると、式(6)、(7)となる。

$$\frac{d[OIT_{AH}]_{Air, Heat}}{dt} = [OIT_{AH}]^0 \times (k_1) \quad (6)$$

$$\frac{d[OIT_{Zn}]_{Air, Heat}}{dt} = [OIT_{Zn}]^1 \times (k_2) \quad (7)$$

k_1 – k_6 : 各反応速度定数

4.4. NOx による OIT の劣化

NOx バブリング装置を用い、OIT劣化要因として空気、熱、NOxによる、OIT劣化形態の検証をおこなった。OITの劣化はNOxが存在しない状態でも起こるため、NOxによる劣化は空気、熱劣化とは独立していると推測される。ここで、NOxによる劣化速度項を0次反応式で A_{NOx} 、1次反応式で B_{NOx} とすれば式(8)、(9)と仮定できる。式(8)、(9)の第二項はNOx有無の実験をおこない、それぞれのOIT劣化速度の差分を取ることで実験的に求めることができる。Fig. 8は、NOx濃度と A_{NOx} 、 B_{NOx} の関係を微分法で解析した結果である。Fig. 8より、各反応機構におけるNOx劣化の反応次数が算出され、これを反応速度式にすれば式(10)、(11)にて仮定される。Fig. 9は、反応速度定数 k_3 、 k_4 をアレニウスプロットした結果である。両反応機構の速度定数ともに、良好な直線関係が得られた。

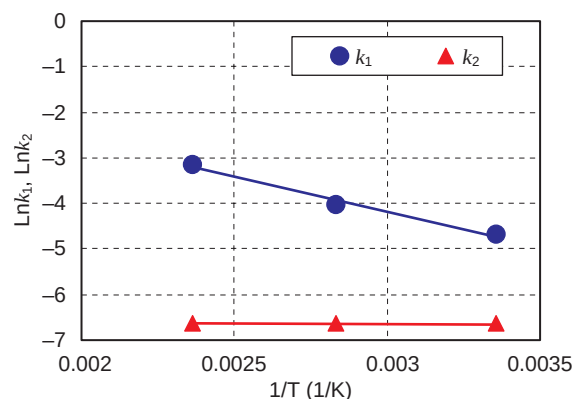


Fig. 7 Influence of air and heat on reaction rate constants k_1 and k_2

$$\frac{d[OIT_{AH}]_{Air, Heat, Nox}}{dt} = [OIT_{AH}]^0 \times (k_1 + A_{NOx}) \quad (8)$$

$$\frac{d[OIT_{Zn}]_{Air, Heat, Nox}}{dt} = [OIT_{Zn}]^1 \times (k_2 + B_{NOx}) \quad (9)$$

$$\frac{d[OIT_{AH}]_{Air, Heat, Nox}}{dt} = [OIT_{AH}]^0 \times (k_1 + k_3[NOx]^2) \quad (10)$$

$$\frac{d[OIT_{Zn}]_{Air, Heat, Nox}}{dt} = [OIT_{Zn}]^1 \times (k_2 + k_4[NOx]^2) \quad (11)$$

[NOx] : NOx 濃度

4.5. 未燃燃料による OIT の劣化

NOx による OIT 劣化消耗形態を解析したときと同様に、未燃燃料による OIT 劣化を独立項として考える。ここで未燃燃料による OIT 劣化分を 0 次反応分で C_{Fuel} 、1 次反応分で D_{Fuel} とすれば、式(12)、(13)にて仮定される。

NOx パブリック装置では、未燃燃料の影響を検討することが困難である。そのため、未燃燃料が及ぼす影響については、エンジン台上試験をおこない、OIT 劣化消耗形態の解析をおこなった。また、エンジン台上試験をおこなった場合、油中に希釈できる未燃燃料割合は、おおよそエンジン油

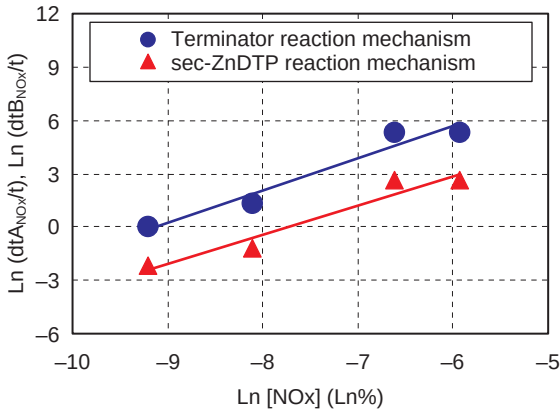


Fig. 8 NOx-dependence of OIT deterioration speed

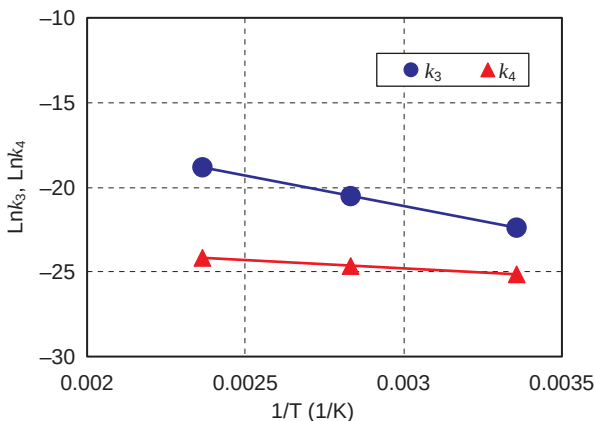


Fig. 9 Influence of NOx on reaction rate constants k_3 and k_4

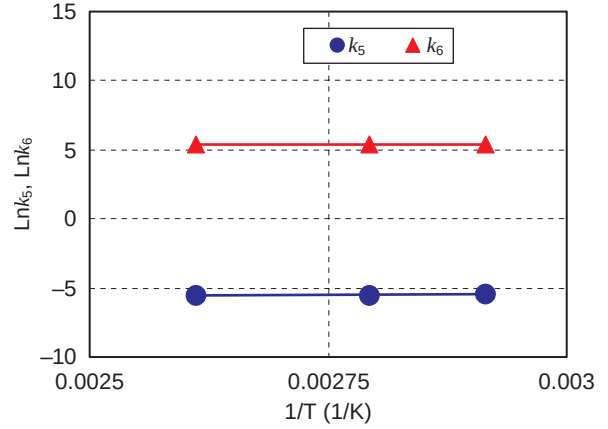


Fig. 10 Influence on dilution reaction rate constants k_5 and k_6

温に決定されてしまう。そのため、エンジン油温が同じ条件にて、異なる未燃燃料濃度の条件を作り出し、長時間維持することは困難である。従って、同一エンジン油温下において、縦軸にOITの対数、横軸に未燃燃料濃度の対数をプロットして次数解析をおこなう微分法の手法では解析不可能である。そこで、未燃燃料の反応次数については、単純な整数で近似できるものとして仮定し、フィッティングしたところ両反応機構とも2で近似可能であった。この反応次数を反応速度式に反映すれば、式(3)、(14)、(15)で示される。

Fig. 10に、反応次数を2で近似したさいの、両反応機構における反応速度定数のアレニウスプロット結果を示す。Fig. 10に示すように、両反応機構ともに、良好な直線関係が得られた。

$$\frac{d[OIT_{AH}]_{Air, Heat, Nox}}{dt} = [OIT_{AH}]^0 \times (k_1 + k_3[NOx]^2 + C_{Fuel}) \quad (12)$$

$$\frac{d[OIT_{Zn}]_{Air, Heat, Nox}}{dt} = [OIT_{Zn}]^1 \times (k_2 + k_4[NOx]^2 + D_{Fuel}) \quad (13)$$

$$\frac{d[OIT_{AH}]_{Air, Heat, Nox}}{dt} = [OIT_{AH}]^0 \times (k_1 + k_3[NOx]^2 + k_5[Fuel]^2) \quad (14)$$

$$\frac{d[OIT_{Zn}]_{Air, Heat, Nox}}{dt} = [OIT_{Zn}]^1 \times (k_2 + k_4[NOx]^2 + k_6[Fuel]^2) \quad (15)$$

[Fuel] : 未燃燃料濃度

5. 実車における OIT 劣化検証

5.1. 実車検証時の劣化速度式

各 OIT 劣化の影響要因をまとめ、数式にすると式(3)、(14)、(15)となる。しかし、未燃燃料の要因項以外は、NOx パブリック装置より算出された影響項である。実車検証においてもこの数式モデルが使用できるように、エンジン内部でのエンジン油と各劣化要因との接触効率を η として、空気、熱項と NOx 項に適用した。なお、車輛で検証をおこ

なう上で必要な情報は、以下の方法で計測および推定をおこなった。

(1) 油温

オイルドレーンボルト部の油温を、熱電対を用いて計測した。

(2) NO_x

NO_x はクランクケース内の NO_x を基準とし、運転条件からの推定値を用いた。

(3) 未燃燃料はクランクケース内の未燃燃料を基準とし、運転条件からの推定値を用いた⁽¹²⁾。

5.2. 実車検証結果と推定精度

車輛検証には、Honda 車輛および Honda 純正油を用いた。OITの予測計算には、式(3)、(16)、(17)を用いた。Fig. 11 に、各モードにおける OIT の分析値と計算で求めた OIT 値の相関関係を示す。実測値とシミュレーション値は良好な相関関係を示しており、実用上支障の無い推定精度であることが証明された。

$$\frac{d[OIT_{AH, Air, Heat, Nox}]}{dt} = [OIT_{AH}]^0 \times \{\eta \times (k_1 + k_3[NOx]^2) + k_5[Fuel]^2\} \quad (16)$$

$$\frac{d[OIT_{Zn, Air, Heat, Nox}]}{dt} = [OIT_{Zn}]^1 \times \{\eta \times (k_2 + k_4[NOx]^2) + k_6[Fuel]^2\} \quad (17)$$

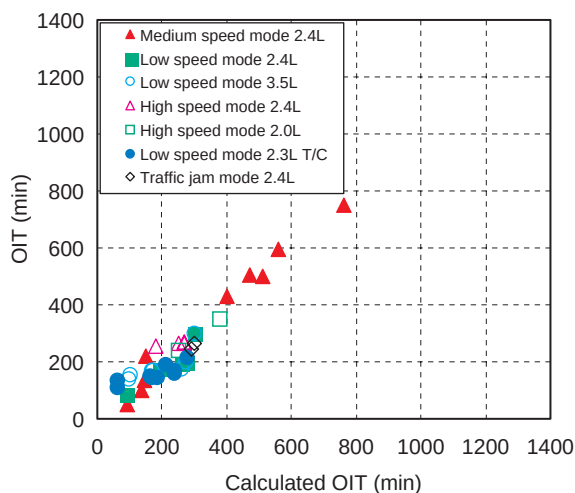


Fig. 11 Correlation between calculation results and OIT measurement values

6. 考察

本 OIT 推定手法の技術について、数種類のエンジン油を用いて検証をおこなった。今回検証をおこなったエンジン油においては、いずれにも適用可能な技術で有り、汎用性は高いといえる。これは、エンジン油が変わっても OIT 劣化要因や劣化形態の基本事象が変わらないためと考えられる。特に、添加剤の種類が変わっても、OIT 劣化形態は 0 次反

応と 1 次反応の足し合わせで近似可能である点に因るところが大きいと推察される。

オンボードで OIT 劣化推定をおこなう場合、主劣化要因であるエンジン油温、NO_x 濃度、未燃燃料濃度の情報をセンサや推定値から精度良く取り出す技術が要求される。また、正確に OIT 推定をおこなうには、使用油種が判別できることが望ましい。油種ごとの OIT 初期値、閾値、劣化係数などの持ち替えで、より精度の高い推定が可能となる。

これらの技術や運用方法の組み合わせにより、さらに精度良く OIT を推定することができ、環境保護とエンジン保護の両立への可能性が広がると考えられる。

7. まとめ

本報告では、エンジン油の劣化指標である OIT はスラッジ発生と強い相関関係があることを見出した。エンジン油の単体試験、および台上試験より、OIT 劣化の一般式化を考案した。この一般式は、実車での OIT 劣化を精度良く推定できた。今回提案した一般式を用い、オンボード型の OIT 劣化推定システムの構築が実現可能であることを示した。

謝 辞

研究を進めるにあたり、エンジン油分析手法の確立と実施にご協力を頂いた昭和シェル石油株式会社、Shell Global Solutions の皆様に謝意を表します。

参考文献

- (1) 鈴木和彦：使用済み潤滑油リサイクルの動向，トライボロジスト，Vol.51, No.4, p.282-287(2006)
- (2) 五十嵐仁一：エンジン油の長寿命化に対する理論的取り組み，日石三菱レビュー，Vol.41, No.2, p.20-30(1999)
- (3) 田中正之：自動車用エンジン油の劣化とオイル交換時期，PETEROTECH, Vol.12, No.12, p.992-997(1989)
- (4) 森谷浩司，川村益彦：エンジン油スラッジシミュレータとその応用，豊田中央研究所R&Dレビュー，Vol.28, No.1, p.35-41(1993)
- (5) Schwartz, S.E., Smolenski, D.J.: Development of an Automatic Engine Oil-Change Indicator System, SAE Paper, 870403(1987)
- (6) Mahoney, L.R., Korcek, S.: The Effect of Fuel Combustion Products on Antioxidant Consumption in a Synthetic Engine Oil, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Vol.19, p.11(1980)
- (7) Korcek, S., Mahoney, L.R.: Mechanism of Anti oxidant Decay in Gasoline Engines: investigation of Zinc Dialkylthiophosphate Additives, SAE Paper, 810014 (1981)

- (8) 相川孔一郎, 丸山 雅司: エンジンオイル劣化モニタシ
ステムにおける塩基価推定手法の研究, Honda R&D
Technical Review, Vol.18, No.2, p.176-181
- (9) 桜井俊男編: 石油製品添加剤, 幸書房, p.509(1973)
- (10) 岡部平八郎, 大勝靖一: 石油製品添加剤の開発, シー
エムシー出版, p.174(1998)
- (11) Method to evaluate oxidation life of used engine oils,
Research Disclosure Journal, Research Disclosure
Database Number 510074
- (12) Sagawa,T., Nakamura,K.: Study of Fuel Dilution Direct-
Injection and Multipoint Injection Gasoline Engines, SAE
Paper, 2002-01-1647(2002)

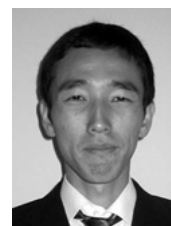
■著 者■



奥山 庸介



相川孔一郎



星川 渉



丸山 雅司