

エンジン油中すすの解析と定量手法の研究

Analysis and Method of Quantification of Soot in Engine Oil

奥山 庸介*
Yosuke OKUYAMA

星川 渉*
Wataru HOSHIKAWA

下荒地 大地*
Daichi SHIMOKOJI

松門 龍司*
Ryuuji MATSUKADO

丸山 雅司*
Masashi MARUYAMA

要 旨

遠心分離法により、エンジン油中すすを抽出し、詳細な解析をおこなった。種々の運転条件において、エンジンから排出されるすすの炭素原子結合状態を解析した結果、炭素 - 炭素 sp^2 結合(グラファイト構造)と水素 - 炭素結合の割合が多く、炭素 - 炭素 sp^3 結合(ダイヤモンド構造)は少ないことが示された。

水素原子と炭素原子の比率(H/C モル比)を把握すれば、すす硬度の代替指標にできることを見出した。また、すす硬度代替指標とエンジンしゅう動部摩耗との相関性について検証した。

さらに、エンジンしゅう動部摩耗との相関を取りやすくするため、軟らかな不純物を除去し、すす成分のみを定量化する手法について検討した。

ABSTRACT

Soot in engine oil was isolated using a centrifuge and subjected to an intensive analysis. The atomic bonds of the carbon in the soot discharged from the engine under various driving conditions were analyzed, and it was determined that the greatest proportion of the bonds were C-C (carbon-carbon) sp^2 (graphite structure) bonds and H-C (hydrogen-carbon) bonds, with few C-C sp^3 (diamond structure) bonds.

It was shown that the ratio of H and C atoms (the H/C mole ratio) could be used as an alternative indicator for the hardness of the soot. In addition, the project studied the correlation between this alternative indicator of soot hardness and sliding wear in the engine.

A method of removing soft impurities and quantifying the soot components in isolation was also studied as a means of more precisely determining this correlation.

1. まえがき

近年、CO₂ 削減効果が大きいことから、ディーゼルエンジンが注目されている。CO₂ 削減効果が大きい反面、すすを排出することも知られている。テールパイプから排出されるすすは大気汚染を引き起こす^{(1), (2)}。ブローバイガスとしてクランクケース内へ浸入するすすはエンジン油に混入し、しゅう動部摩耗によりエンジン耐久性の低下を引き起こす^{(3), (4)}。また、ガソリンエンジンにおいても、直噴化などですす発生が増加する場合があります、しゅう動部摩耗を引き起こすことが知られている⁽⁵⁾。

エンジン油中のすすが引き起こす摩耗機構を、「切削(アブレシブ)摩耗」として論じることが多い⁽⁶⁾。一般に、潤滑下でアブレシブ摩耗が生じる場合、摩耗度合いを左右する

因子としてすす粒径、硬度、量が考えられている⁽⁷⁾。

しかし、すすの粒径や量としゅう動部摩耗との相関性について検討する報告は多いものの、すすの硬度としゅう動部摩耗との相関性について言及する報告はほとんどない^{(8), (9)}。その理由として、すす自体が微粒子であるため、直接的な硬度測定が困難な点、エンジン油中からすすを一粒ずつ抽出し、測定することが現実的でない点が考えられる。

本研究では、エンジン油中すすによるアブレシブ摩耗において、重要な性状と考えられる、粒径、硬度、量に関して解析をおこなった。特に、すす硬度については、エンジンしゅう動部摩耗と良好な相関性が取れる、新たなすす硬度の代替指標を構築した。また、摩耗への影響が大きい硬質なすす成分のみを評価できる、新規のすす定量手法を提案する。

*四輪R&Dセンター

2. 研究の進め方

エンジン油中すすによるしゅう動部摩耗を把握するには粒径、硬度、量のすべてに着目する必要がある。まず、エンジン油中に存在するすすの粒径分布を調査し、その分布内でのしゅう動部摩耗に対する影響度を検証した。次に、すす硬度指標を作成するため、エンジン油よりすすを抽出し、結合状態解析と組成分析をおこなった。代替指標の妥当性検証として、エンジン台上耐久試験をおこない、硬度と摩耗との相関性を確認した。最後にすす量への着目として軟らかな不純物を除去し、より摩耗を引き起こしやすいと考えられる、硬質なすす成分の抽出法について検討した。

3. 実験

3.1. すすの粒径分析

すす入りエンジン油をトルエンで希釈し、レーザ回折、散乱式粒度分布測定をおこなった。

3.2. すす粒径違いによる単体摩耗試験

平均粒径の異なる類似構造のカーボンブラックを用意し、単体摩耗試験をおこなうことで、すす粒径が摩耗に及ぼす影響を検証した。単体摩耗試験には、ブロックオンリングとシェル四球試験を選択した。Fig. 1に、ブロックオンリングとシェル四球試験の概略図を示す。また、Table 1に、試験条件を示す。

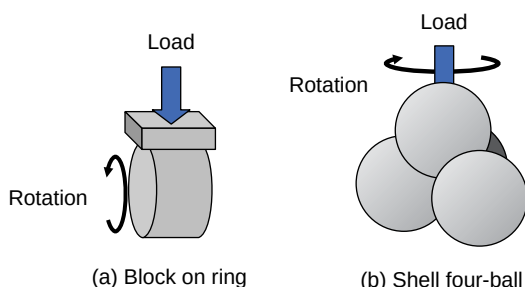
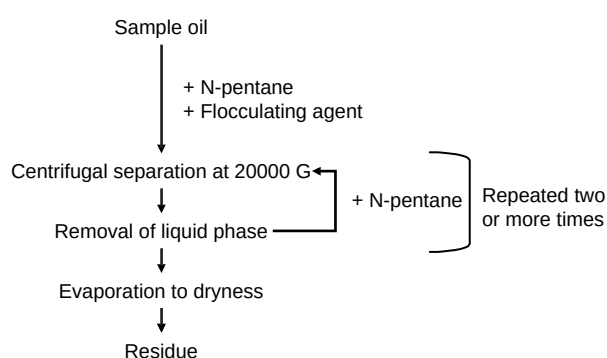
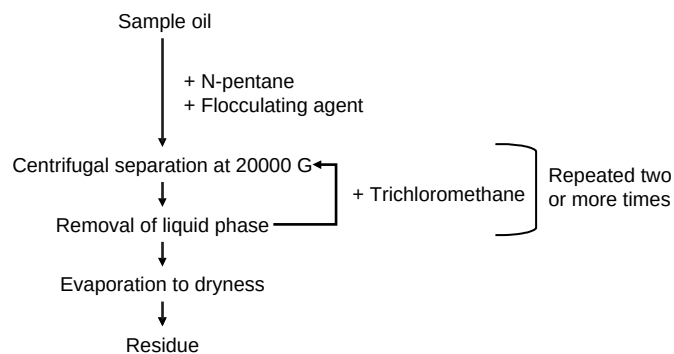


Fig. 1 Schematic of wear tester



(a) N-pentane insoluble method



(b) Trichloromethane insoluble method

Fig. 2 Experimental procedure of soot quantitative analyses

Table 1 Wear test conditions

	LFW-1	Shell four-ball
Engine oil	ILSAC GF-4, 0W-20	ILSAC GF-4, 0W-20
Carbon black concentration (wt%)	0.2	0.2
Mean carbon black particle diameter (nm)	66, 95, 122	66, 95, 122
Load (N)	100	441
Operation time (min.)	180	60
Oil temperature (°C)	80	80
Rotation speed (rpm)	400	1200

3.3. すすの抽出および定量手法

エンジン油中すすの定量分析法として、赤外分光法やTG法、遠心分離法など、いくつかの手法が知られている^{(8)・(10)}。定量後にすすが抽出でき、抽出物の性状分析が可能なことから、遠心分離法に着目した。

本報告では、相対遠心力 20000G により抽出されるペンタン不溶解分をすす量と定義する遠心分離法を用いた⁽¹¹⁾。また、エンジン油中のすす定量手法の提案として、抽出される不溶解分中に存在するスラッジブリカーサを除去するため、ペンタンの代わりにトリクロロメタンを用いる手法についても検討した。Fig. 2にペンタン不溶解分とトリクロロメタン不溶解分の分析手順を示す。

3.4. すす中原子の結合状態解析

DLC 膜などに代表される炭素材料の構造を同定する上で、EELS 分析(Electron Energy Loss Spectroscopy)が用いられる場合がある⁽¹²⁾。抽出されたすすも広義では炭素材料と捉えることができる。そこで、抽出されたすすの AES-REELS分析(Auger Electron spectroscopy Reflection Electron Energy Loss Spectroscopy)をおこなった。

Fig. 3 に AES-REELS 分析の原理を示す。抽出されたすすにおける電子線損失スペクトルより、バックグラウンドを除去した EELS 中の低エネルギー損失側である ELENS (Electron Loss Energy Near Structure)スペクトルを得た。標準試料として、ダイヤモンド、グラファイト、不定形炭素としてグラッシーカーボンのスペクトルを用い、最小二乗法

Table 2 Engine specifications and test condition

Engine specs.	Number of cylinders and configuration	Inline 4
	Displacement	2354 cm ³
	Bore	87.0 mm
	Stroke	99.0 mm
	Compression ratio	10.5
Test condition	Speed	5000 rpm
	Grade	ILSAC GF-4, 0W-20
Engine oil	Spurious soot concentration (C element)	0.4 wt%
	Mean spurious soot particle diameter	100, 100, 120 nm

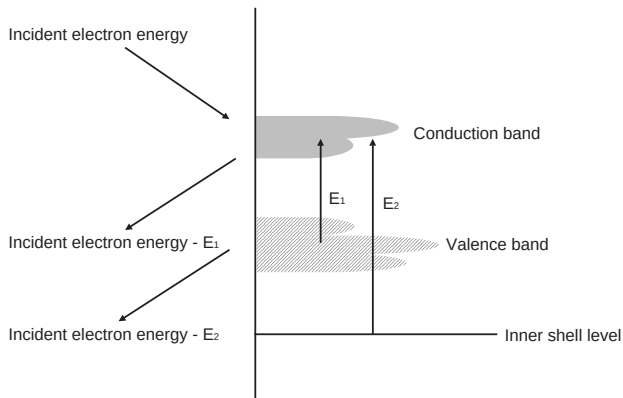


Fig. 3 Principle of EELS (schematic of energy loss and transition process in EELS)

によるピークフィットをおこなった。ピークフィット結果より、抽出されたすすの水素 - 炭素、炭素 - 炭素 sp^2 結合、炭素 - 炭素 sp^3 結合の割合を概算した。

3.5. すすの組成分析

遠心分離法により抽出された不溶解分について、燃焼法による有機元素分析を実施した。

3.6. 擬似すす入り油でのエンジン台上耐久試験

カーボンブラック入りエンジン油での耐久試験には、K24A エンジンを用いた。Table 2 にエンジン諸元、耐久試験条件、エンジン油グレード、カーボンブラックの性状を示す。

4. 結果と考察

4.1. 油中すす性状の解析と硬度指標の構築

Fig. 4 に、ガソリンエンジン、ディーゼルエンジンにおける市場回収油のすす平均粒径測定結果を示す。Fig. 4 より、ガソリンエンジン、ディーゼルエンジンに関わらず、エンジンから排出されるエンジン油中すすは平均粒径が約 100nm 前後に集中していることが示された。

まず、平均粒径違いのカーボンブラックを用いた単体摩耗試験により、油中すす粒径変化に伴う摩耗影響性を検証した。Fig. 5 に、単体摩耗試験結果を示す。Fig. 5 に示す

ように、ブロックオンリングとシェル四球試験のしゅう動条件下において、粒径変化に伴う摩耗影響は認められなかった。

次に、すす硬度指標を検討するため、市場回収油より抽出したペンタン不溶解分の結合状態を解析した。Fig. 6 に、ペンタン不溶解分の AES-REELS 分析結果より算出した三元相図を示す。三元相図において炭素 - 炭素 sp^2 結合の割合が増加すれば、ダイヤモンドの構造に近づくため、超硬質化する。また、炭素 - 炭素 sp^3 軌道の割合が増加すれば、グ

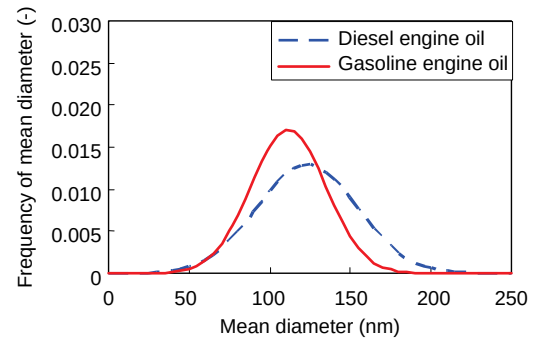


Fig. 4 Field research on mean soot particle diameter in recovered deteriorated diesel and gasoline engine oil

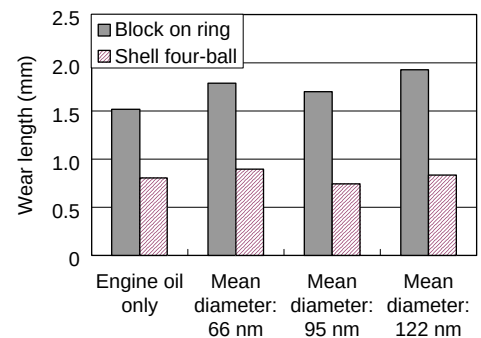


Fig. 5 Wear tester result with carbon black of different mean diameters

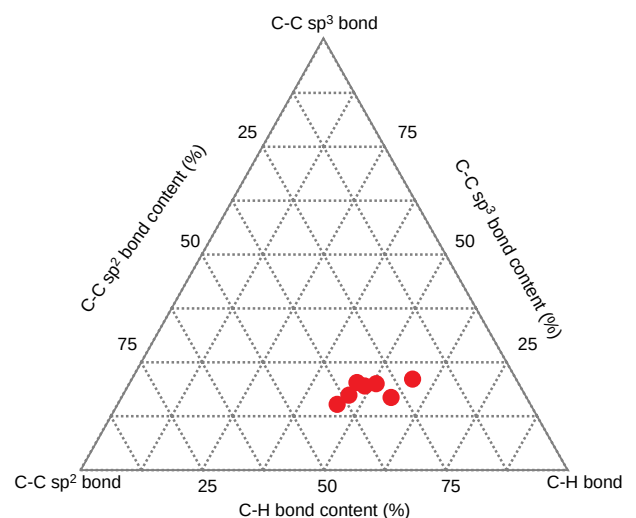


Fig. 6 Phase diagram of carbon atom binding state in soot

ラファイトの構造に近づくため、硬質化することを意味している。

一方で、水素 - 炭素結合の割合が増加すれば、軟質化すると考えられる。Fig. 6に示すように、エンジンから排出されるエンジン油中すす中の炭素原子結合状態は、炭素 - 炭素 sp^3 結合の割合が少なく、炭素 - 炭素 sp^2 結合および水素 - 炭素結合が多いことが確認された。また、炭素 - 炭素 sp^2 結合と sp^3 結合割合の分布幅に比べ、炭素 - 炭素 sp^2 結合と炭素 - 水素結合割合の分布幅の方が大きい。そのため、エンジン油中のペンタン不溶解分の相対的な硬度指標を構築するには、炭素 - 炭素結合状態を詳細に解析するよりも、炭素 - 炭素結合と炭素 - 水素結合の割合を把握することが重要と考えられる。そこで、炭素原子と水素原子のモル比 (H/Cモル比) に注目し、硬度の代替指標として、H/Cモル比の有用性を検証した。具体的には、H/Cモル比の異なる擬似すすを使用し、エンジン台上耐久試験をおこない、エンジンしゅう動部摩耗との相関性を確認した。

4.2. エンジン耐久試験による硬度指標の妥当性検証

擬似すすを3種類用意し、カーボン濃度が0.4wt%となるように擬似すす入りエンジン油を調整し、エンジン台上耐久試験をおこなった。また、エンジン摩耗度合いを定量的に示す部品として、オイルポンプのインナロータに着目した。Fig. 7にオイルポンプの全体写真を示す。インナロータの摩

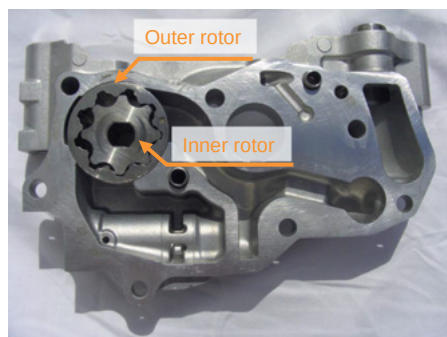


Fig. 7 Oil pump

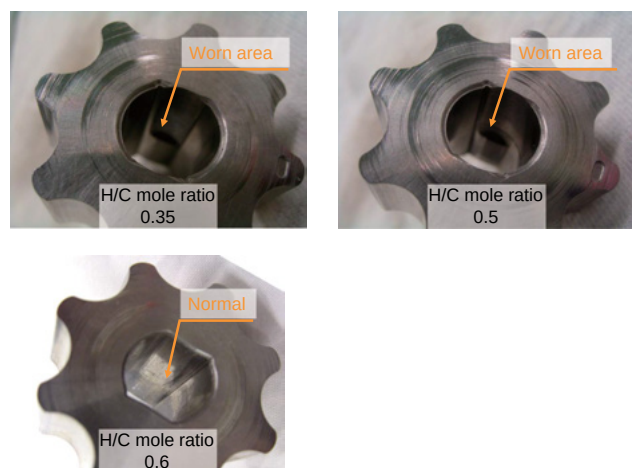


Fig. 8 Worn parts

耗が進行するとメインギャラリー油圧が低下することになる。油圧低下の原因は、インナロータに挿入されているインナロータ駆動用のオーバル形状シャフトが空転するためである。Fig. 8に耐久試験終了時点でのインナロータ写真を示す。Fig. 8に示されるように、H/Cモル比0.35および0.5の擬似すすでは、インナロータ内部が顕著に摩耗していることが確認された。H/Cモル比0.6の擬似すすでは、150時間までにインナロータ摩耗は認められなかった。よって、本耐久試験において、油圧低下が早く起きるほど、摩耗に厳しい擬似すすといえる。

Fig. 9に油圧低下までの耐久時間とH/Cモル比との相関を示す。Fig. 9より、H/Cモル比が低く炭素割合が高い擬似すすほど、油圧低下までに要する耐久時間が短く、摩耗に厳しい傾向が示された。従って、不溶解分中のH/Cモル比は、エンジン摩耗と相関の取りやすい、エンジン油中すすの有効な硬度指標と考えられる。

4.3. 硬質成分のみを評価可能なすす定量手法の検討

ペンタン不溶解分量とエンジン摩耗との相関を取る場合、上述したようにH/Cモル比の相違が課題となる。これは、エンジン油中のスラッジブリカーサがすすと一緒に抽出さ

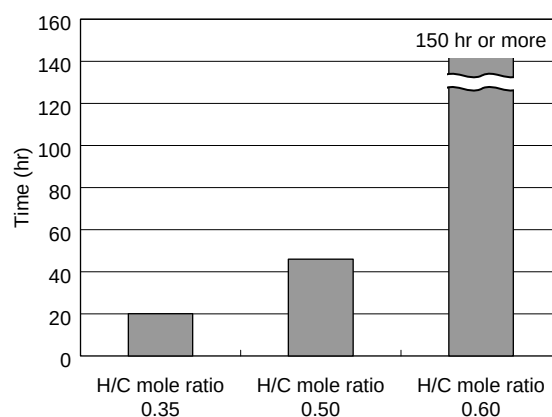


Fig. 9 Time until oil pressure reduction with soot of different H/C mole ratios

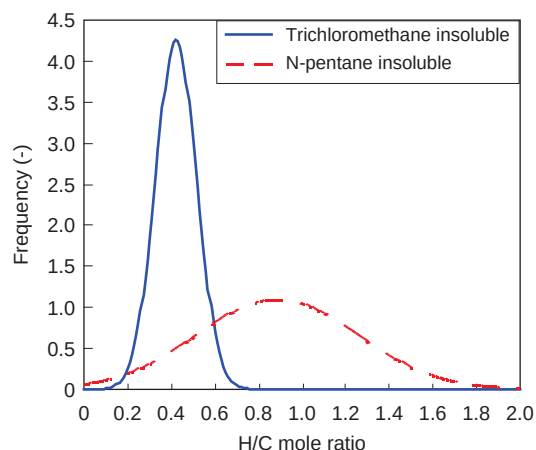


Fig. 10 Result of H/C mole ratio analyses with trichloromethane and n-pentane insoluble

れるためと考えられる。そこで、スラッジブリカーサをできる限り除去し、純粋なすす成分のみを抽出することで、抽出物の H/C モル比の相違を少なくする手法を提案する。

Fig. 10に、ディーゼル車とガソリン車の市場回収油より抽出されたペンタン不溶解分およびトリクロロメタン不溶解分の H/C モル比を示す。Fig. 10 に示すように、ペンタン不溶解分に比べ、トリクロロメタン不溶解分の H/C モル比はシャープな分布割合になっている。そのため、トリクロロメタン不溶解分法は、より選択的に摩耗との相関性が高い硬質なすす成分を定量できることがわかった。

5. まとめ

- (1) エンジン油中すす内の炭素原子では、炭素-炭素 sp^3 結合(ダイヤモンド構造)は少なく、炭素-炭素 sp^2 結合(グラファイト構造)と水素-炭素結合の割合が多い。
- (2) エンジン摩耗と相関性が確認されたことより、エンジン油中すすの相対硬度指標として、H/C モル比は有用な指標である。
- (3) エンジン油中すすの定量化手法として、スラッジブリカーサを除去する、トリクロロメタンを用いた遠心分離法は有用なすす定量手法である。

参考文献

- (1) 千葉勲, 金子功, 松井竜太, 石原佳敬, 松門龍司: DPF 搭載低排出ガスディーゼルエンジンの開発, Honda R&D Technical Review, Vol.17, No.2, p.65-70
- (2) 神田智博, 小林慎一, 松井竜太, 園比呂志: 直噴ディーゼルエンジンの EURO IV 対応燃焼技術, Honda R&D Technical Review, Vol.16, No.2, p.139-146
- (3) Tze-Chi JAO: Soot Characterization and Diesel Engine Wear, ITC Nagasaki, p.1981-1986(2000)
- (4) 栗原功: ディーゼルエンジン油の開発動向と油中すすのコントロール技術, 日石三菱レビュー, Vol.43, No.4, p.168-174(2001)
- (5) <http://www.jsae.or.jp/08std/std03.html>, JSAE 標準化調査報告書, エンジンオイル分科会2005年5月~2006年2月, 「ガソリンエンジン油摩耗試験法標準化調査」
- (6) 山本英継: ディーゼルエンジンオイル中のすすの硬さに関する研究, 日本機械学会講演論文集, Vol.III, No.03-1, p.137-138(2003)
- (7) Tadashi Sasada: 摩耗試験におけるいわゆる“ゴミ”の影響, トライボロジー会議予稿集(東京), p.25-26(2008)
- (8) 加賀谷峰夫: ディーゼルすすに関する検討(第一報), 石油学会誌, Vol.40, No.5, p.482-487(1997)
- (9) 加賀谷峰夫: ディーゼルすすに関する検討(第二報), 石油学会誌, Vol.40, No.5, p.488-493(1997)
- (10) 加賀谷峰夫: ディーゼルすすに関する検討(第三報), 石油学会誌, Vol.40, No.5, p.494-499(1997)
- (11) <http://www.jsae.or.jp/08std/std03.html>, JSAE 標準化調査報告書, エンジンオイル分科会2006年5月~2007年2月, 「自動車用ガソリンエンジン機関潤滑油のチェーン摩耗試験方法開発の必要性検討」
- (12) 渡部孝: AES-REELS を用いた炭素材料の局所構造解析技術, 神戸製鋼技報, vol.55, No.1, p.65-69(2005)

■ 著 者 ■



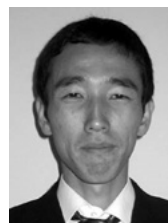
奥山 庸介



下荒地大地



丸山 雅司



星川 渉



松門 龍司