エンジンオイルへの燃焼生成物混入メカニズムの解析*

村上靖宏*¹, 相原久元*², 国谷譲治*²

Analysis of Mechanism Intermixing Combustion Products in Engine Oil

Yasuhiro MURAKAMI, Hisamoto AIHARA, and Jyôji KUNIYA

It is widely known that NO_x emissions from an engine play an important role in the formation of varnish and sludge in engine oil. Therefore, the authors measured the concentration of nitric and nitrous acid ions in the lubricating oil and analyzed the process through which NO_x mixes into the lubricating oil. It was found that NO_x mixes into the lubricating oil through oil film on the cylinder wall and through crankcase gas; and that the amount of NO_x mixing into the the lubricating oil was proportional to the NO_x concentration in the exhaust and crankcase gas. It was also found that a rapid increase in the concentration of nitrous acid ions when the engine temperature drops results in the condensation of water vapour contained in the crankcase gas.

Key Words: Lubrication, Internal Combustion Engine, Engine Oil, Varnish, Sludge

1. ま え が き

往復動機関における潤滑の問題として燃焼に起因するオイル劣化, すなわち燃焼生成物の混入によるオイルの劣化がある。燃焼生成物のうち特に水とNO_xは反応して硝酸, 亜硝酸となってオイル中へ混入し, それ自体が腐食摩耗といった問題を引き起こすが, さらにNO_xは未燃燃料と反応してワニス, スラッジのもとといわれるブリカーサ(液状酸化生成物)を生成することが知られている⁽¹⁾⁻⁽³⁾。しかしながら, 燃焼ガス中のNO_xが, オイル中へエンジンのどこから, どのような経過で, どのくらいの量混入するのかという点については, 十分解明されていない⁽²⁾。

ここでは, オイル中の硝酸, 亜硝酸イオン濃度を分析することにより, 燃焼ガス中のNO_xがオイル中へ混入する経路とその混入量について調べた。さらに, エンジン油温, シリンダ壁温といったエンジン温度条件が, NO_xの混入量におよぼす影響を明らかにしたので報告する。

2. 実験装置および方法

2.1 実験装置 本実験に用いたエンジンの諸元を表1に, 実験装置の概要を図1に示す。

排気組成は, CO, CO₂, HC, NO_xの濃度を, クランク室内のガス組成は, それらに加えてO₂濃度を非分散形赤外線分析計(NDIR), 水素炎イオン化検出器(FID), 化学発光検出器(CLD), 磁気式酸素計(MOA)を用いて測定した。

クランク室ガスとシリンダヘッドカバー内ガスの組成を分析し比較したが, 両者に差がなかったため, クランク室ガスの組成のみを測定した。クランク室ガスは, 流量が少ないため, 一度バッグへ捕集した後に測

表1 供試エンジン諸元

TYPE . . . 4 CYCLE, 4 CYLINDER .
WATER-COOLING GASOLINE ENGINE
DISPLACEMENT 1 8 0 9 cc
BORE 8 3 mm
STROKE 8 3.6 mm
COMPRESSION RATIO . . . 8.8
FUEL SUPPLY SYSTEM
. CARBURETTOR

* 昭和62年8月20日 第65期全国大会講演会において講演, 原稿受付 昭和62年2月2日。

*¹ 正員, 日産自動車(株)中央研究所(〒237 横須賀市夏島町1)。

*² 日産自動車(株)中央研究所。

図 1 実験装置概要

定した。

エンジンの吸気条件は、温度 20°C、湿度 60 % にて実験した。

オイルは、7.5 W-30 SF を使用し充てん量は、3 L 一定とした。また、実験ごとに新油による洗浄を 2 回行い、オイルおよびオイルフィルタを交換した。

2・2 実験方法

2・2・1 NO_x がオイルへ混入する経路 燃焼ガス中の NO_x がオイル中へ混入する経路として、燃焼ガスとオイルが接触する下記の経路（図 2）が考えられる。

① シリンダ壁の油膜およびピストンのリング溝のオイルを通して混入する経路

② クランク室・シリンダヘッドカバー内のガスからオイルへ混入する経路

燃焼ガス中の NO_x は、燃焼～排気行程中にシリンダ壁の油膜に接触し、また燃焼ガスが燃焼室からクランク室へ吹き抜けるときにもピストンのリング溝のオイルに接触する。①は、これら両方の接触で混入する経路を考える。

ブローバイとしてクランク室、シリンダヘッドカバー内に流入した NO_x は、オイルパン、シリンダヘッドカバー内のオイルと接触する。②は、ここで混入する経路を考える。

2・2・2 混入量の測定方法 燃焼ガス中の NO_x は、オレフィンなどと反応してエステルなどを生成することが知られている⁽⁴⁾。しかし、10 h ぐらいの運転では赤外分光分析計による分析で、オイル中にエステルなどの有機の窒素酸化物は検出されなかった。

そこで、本報ではオイル中の硝酸、亜硝酸を水で抽

図 2 NO_x がオイルへ混入する経路

出し、硝酸イオン (NO₃⁻)、亜硝酸イオン (NO₂⁻) をイオンクロマトグラフィで分析した。

各 NO_x 混入経路からの混入量は、次のようにして調べた。①の経路ではオイルに燃焼ガスが直接接触し、②の経路では、クランク室ガスがオイルへ接触する。そこで、排気中 NO_x 濃度とクランク室ガスの NO_x 濃度を別々に変化させ、一定時間運転した後オイルパンより採取したオイル中の硝酸、亜硝酸イオン濃度の変化を調べた。

排気中 NO_x 濃度は、空燃比あるいは負荷の調整にて変化させた。

クランク室およびシリンダヘッドカバー内ガスの NO_x 濃度は、クランク室に、排気の一部を導入することで変化させた。その際、排気のみを導入する場合と排気を空気で希釈して導入する場合を比較することにより、排気導入時のクランク室ガスの流量の変化の影響についても検討を加えた。

さらに、エンジン油温とシリンダ壁の温度が、オイルへの NO_x 混入量へおよぼす影響について調べた。

エンジン油温, シリンダ壁温は, エンジン冷却水温度および車載形水冷式の小形油冷却器により調整した。シリンダ壁の温度は, #1 気筒で測定し, ピストンが上死点と下死点の間にあるときの圧縮リングの位置の壁温度を代表温度とした。

3. 実験結果および考察

3.1 NO_x の混入経路と混入量

3.1.1 排気中の NO_x 濃度との関係 空燃比および負荷により排気中 NO_x 濃度を変えたときのオイル中の硝酸, 亜硝酸イオン濃度の変化を図 3, 4 に示す。空燃比を変えたとき, 排気中 NO_x 濃度は空燃比 16 付近で最高となるが, オイル中の硝酸, 亜硝酸イオン濃度もそれにともなって空燃比 16 付近で最高となっている。

一方, 負荷を変えたとき, 負荷の増大とともに排気中の NO_x 濃度も増えるが, オイル中の硝酸, 亜硝酸イオン濃度も増加している。

図 5 に図 3, 4 の結果を排気中の NO_x 濃度で整理し直したものを示す。オイル中の硝酸, 亜硝酸イオンとも, 排気中 NO_x 濃度の増加に対して直線的に増加している。また, 亜硝酸イオンの濃度は, 硝酸イオン濃度比べて低い。

3.1.2 クランク室内 NO_x 濃度との関係 排気を導入して, クランク室内の NO_x 濃度を変えたときのオイル中の硝酸, 亜硝酸イオン濃度の変化を図 6 に

示す。

硝酸, 亜硝酸イオン濃度ともクランク室内 NO_x 濃度の増加に対して直線的に増加している。また, クランク室に導入されるガスの流量は, NO_x 濃度が同じ場合, 空気で希釈するほうが多くなるが, このときオイル中の硝酸, 亜硝酸イオン濃度は空気の希釈の有無による差は少なく, NO_x 濃度に対して同じ値を示している。これは, NO, NO₂ を含んだ NO_x の水への吸収速度が NO_x を含んだガスの流量によらず, NO_x の濃度のみに依存することを報告した Garcia の結果⁽⁵⁾と一致する。

図 4 負荷とオイル中硝酸, 亜硝酸イオン濃度

図 3 空燃比とオイル中硝酸, 亜硝酸イオン濃度

図 5 排気中の NO_x 濃度との関係

3.1.3 燃焼ガス中の NO_x がオイルへ混入する経路と混入量 排気中 NO_x 濃度およびクランク室内 NO_x 濃度が増加すると、オイル中の硝酸、亜硝酸イオン濃度は、ともに直線的に増加することがわかった。以上の結果をもとに図2に示す混入経路からの亜硝酸、硝酸イオンの混入量について考察した。

図6において、クランク室内の NO_x 濃度が0 ppmのときの亜硝酸イオン濃度を外挿によりもとめるとほぼ0 ppmとなる。したがって、オイル中で亜硝酸イオンとなる NO_x は、2・2・1項の経路②より混入すると考えられる。図5において、排気中の NO_x 濃度の増加に対して亜硝酸イオン濃度も増加するが、これは燃焼により発生した NO_x 濃度の増加によりクランク室・シリンダヘッドカバー内の NO_x 濃度も増加するためである。

一方、硝酸イオン濃度は、クランク室内の NO_x 濃度が0 ppmであっても図6に示すように0 ppmとならず約14 ppmとなる。したがって、オイル中で硝酸イオンとなる NO_x は、2・2・1項の経路①からも混入し、その量は図6のエンジン運転条件、1500 rpm、49N・mでは14 ppmである。また、硝酸イオン濃度は、クランク室内の NO_x 濃度の増加に対しても、亜硝酸イオン濃度の増加に近い増加率で増えており、オイル中で硝酸イオンとなる NO_x は、2・2・1項の経路②からも混入すると考えられる。

各経路①、②から混入して硝酸イオンとなる NO_x の各量は次のように考えられる。

1500 rpm、49N・mでは、クランク室内の NO_x 濃度は約110 ppmであり、そのときのオイル中の硝酸イオン量は21 ppmである(図6中●印)。経路①から14 ppmが混入するので経路②からの混入量は7(=21-14)ppmである。

したがって、オイル中で硝酸イオンとなる NO_x は主として2・2・1項の経路①より混入すると考えられる。

3.2 エンジンの温度条件が NO_x の混入量に与える影響

3.2.1 油温、壁温と NO_x 混入量 エンジン油温とシリンダ壁温を同時に変化させたときのオイル中硝酸、亜硝酸イオン濃度を図7に、ガソリンおよび水分濃度を図8に示す。硝酸イオン濃度は、エンジン油温とシリンダ壁温の変化に対してほぼ一定だが、亜硝酸イオン濃度は、温度の低下とともに40°C付近で急激に増加している。オイル中のガソリンおよび水分濃度も、温度の低下とともに増加するが、特に水分は、40°C付近から急増し、亜硝酸イオン濃度の増加傾向と一致し

ている。これは、エンジン油温、シリンダ壁温の低下、すなわちエンジン全体の温度低下により、まずクランク室ガス中の水分が凝縮し、そこへ NO_x が吸収され、水とともにオイルへ混入するためと考えられる。

そこでシリンダヘッドカバー内側の表面温度を測定し、クランク室ガス成分より水の露点を計算したところ⁽⁶⁾、エンジン油温、シリンダ壁温40°Cのときのシリンダヘッドカバー内側表面温度は、29°C、クランク室ガス中水分の露点は、31.5°Cであった。また、このとき、シリンダヘッドカバー内側表面に付着したオイルは、白濁していた。したがって図7におけるエンジン油温、シリンダ壁温の低下による亜硝酸イオン濃度の急増は、クランク室ガス中水分の凝縮が主因と考えられる。

3.2.2 水分の凝縮と NO_x 混入量 シリンダヘッドカバー内側表面で水分凝縮が発生しないエンジン温度(エンジン油温、シリンダ壁温60°C)において、クランク室に水蒸気を導入したときのオイル中の亜硝酸イオン濃度を図9に示す。横軸は、導入した水蒸気量で、図1に示したメスシリンダにて水の状態で測っ

ENG. SPEED:1500rpm
TORQUE:49N・m
A/F:14.8 IGN. TIMING:MBT
OIL, CYLINDER WALL TEMP.:80°C
TEST HOURS:3h

SYMBOL GAS COMPOSITION
in CRANKCASE

- Blow-by Gas only
- Blow-by Gas + Exhaust Gas
- ◐ Blow-by Gas + Exhaust Gas + Air

NO_x CONCENTRATION in CRANKCASE ppm

図6 クランク室内の NO_x 濃度との関係

た量である。水蒸気を導入した場合、シリンダヘッドカバー内側表面に付着したオイルは白濁していた。

亜硝酸イオン濃度は、水蒸気導入の有無でステップ状に増加している。これは、次のように考えられる。

水蒸気導入によりエンジン油温、シリンダ壁温 60°C においても水分が凝縮する。その水分に NO_x が吸収されオイルへ混入するためオイル中の亜硝酸イオンが増加する。しかし、水蒸気量を増加してもクランク室内の NO_x 濃度が変わらないため、水に混入できる NO_x の量が律速となり、オイル中の亜硝酸イオン濃度は増加せず一定になったと考える。

3.2.3 クランク室ガス温度が NO_x 混入に与える影響 エンジン油温、シリンダ壁温が 60°C のとき、水蒸気導入によりシリンダヘッドカバー内で水分を凝縮させた場合、亜硝酸イオン濃度は、運転時間 3h で 26ppm であった(図9)。これに対して、クランク室ガス中の水分が凝縮する 40°C のときは、同じ運転時間で 50 ppm である。これらの実験を行ったときのクランク室内 NO_x 濃度は、それぞれ 200, 230 ppm と差が小さい。それにもかかわらず、亜硝酸イオン濃度が約2倍も異なっており、水分の凝縮以外の要因が考えられる。現在さらに検討を進めている。

図7 エンジン温度の影響(硝酸、亜硝酸イオン濃度)

4. ま と め

スラッジ生成の要因と考えられている燃焼ガス中の NO_x のオイルへの混入経路と量を調べた結果以下の知見を得た。

図8 エンジン温度の影響(ガソリン、水分濃度)

図9 亜硝酸イオン濃度と水蒸気導入量

(1) 混入経路 オイルへ混入する燃焼ガス中の NO_x のうち

・オイル中で硝酸イオンとなる NO_x は、主にシリンダ壁の油膜およびピストンのリング溝のオイルを通して混入する。

・オイル中で亜硝酸イオンとなる NO_x は、クランク室およびシリンダヘッドカバー内のガスより混入する。

(2) 混入量 オイルへの NO_x 混入量は、排気およびクランク室ガス中の NO_x 濃度に比例して増加する。

(3) エンジン温度条件

・オイル中の亜硝酸イオンの量は、エンジン温度が低下すると急激に増加する。

・このとき、シリンダヘッドカバー内側の表面温度とクランク室ガス中水分の露点とは、ほぼ一致する。

・上記より低温時のオイル中の亜硝酸イオン濃度の急増には、クランク室ガス中水分の凝縮が強く影響していると考えられる。

文 献

- (1) Vineyard, B. D. and Coran, A. Y., *Am. Soc. Preprint, Div. Petrol. Chem.*, 14, A-35 (1965).
- (2) Anderson, D. J., 内燃機関におけるたい積物生成および摩耗-最近の進歩-, 石油学会誌, 12-4 (昭44).
- (3) Dimitroff, E., Moffitt, J. V. and Quillian, R. D., JR., Why, What, and How: Engine Varnish, *Trans. ASME, J. Lubr. Technol.* (1969), 406.
- (4) 日本化学会編, 新化学実験講座 14: 有機化合物の合成と反応 III, (昭51), 1286, 丸善出版.
- (5) Garcia, L. H., *Proceedings of Second International Lime/Limestone Wet-Scrubbing Symposium*, II (1972), EPA, USA
- (6) 古浜・加藤, 自動車用ガソリンエンジンのクランク室ガスの成分, 自動車技術, 24-4 (昭45).

討 論

〔質問〕 副島 光 洋〔九州大学工学部〕

エンジン油ワニス, スラッジの生成機構解明の手掛りを与える貴重な研究結果を示されたことに敬意を表す。そこで,

(1) 図8に示されているガソリンの希釈がワニス, スラッジ生成の主因であるとすれば, その量のエンジン負荷, 回転数, 水温などによる変化を詳しく知る必要がある。そのあたり, 実験データがあれば示していただきたい。

(2) NO_x の混入経路を硝酸と亜硝酸に分けて調べられているが, 結局 NO_x の各酸への反応凝縮の条件をどのように考えるべきか, また硝酸, 亜硝酸のどちらがワニス, スラッジ生成に強くかわるかについて, 教えていただきたい。

〔回答〕 (1) 図4の実験を行ったときのオイル中ガソリン濃度を示す。トルクの増大に対して増える傾向にある。また4000 rpm 全負荷(空燃比14.8, 油水温80°C)では2.2%になった。これらは, シリンダ壁の油膜へ混入するガソリンがHenryの法則に従い同一空燃比の場合, 温度が一定ならばシリンダ内圧力が高いほどオイルへ溶解するガソリン濃度が高くなる(付1)ことと矛盾しない。著者らは, 回転数および水温のみを変化させたデータを有していないのでこれらの影響について論じることはいえない。しかしながら, エンジンの温度条件についてガソリン希釈を考える場合, その溶解, 放出過程からシリンダ壁温, 油温が重

要な因子であると考えている。

(2) 著者らは燃焼ガス中の NO_x がオイルへ混入する条件によって, なぜ硝酸イオンまたは亜硝酸イオンになるかを十分説明できる資料を持っていない。

ワニス, スラッジの生成については次のように考えている。

エンジン温度の低下にともないオイル中で亜硝酸イオンとなる燃焼ガス中 NO_x が急増した。また, 硝酸, 亜硝酸イオンが検出された使用済みオイルでモータリングを行ったところ, オイル中の硝酸イオン濃度には変化がないのに対し, 亜硝酸イオン濃度は減少した。したがって, NO_x がその生成に重要な役割を果たしていると言われる低温スラッジ生成については, 亜硝酸イオンとなる NO_x が強くかわっていると考える。ワニス, 高温スラッジについては, 熱の作用があり, オイル自体の酸化もあるので, どちらとも言えない。

〔質問〕 許 斐 敏 明

〔トヨタ自動車(株)東富士研究所〕

エンジンオイルへの硝酸, 亜硝酸の混入過程に関する精緻な実験に敬意を表す。下記3点についてお教え願いたい。

(1) オイル中で硝酸イオンとなる NO_x は主としてシリンダ周辺から, 亜硝酸イオンとなる NO_x はクランク室およびヘッドカバーから混入するとの結論であるが, どのようなメカニズムでそのようになるの

付図 1 オイル中のガソリン濃度

付図 2 モータリングによる硝酸、亜硝酸イオン濃度の変化

か。

(2) 質問者のピストン摩擦力計測の経験では、膨張及び排気行程で、燃焼ガスに暴露されるシリンダ表面には油膜が残っていないように思われる。このような場合でも、硝酸イオンとなる NO_x がシリンダ周辺からオイルに混入することが考えられるか。その場合のメカニズムについてお教え願いたい。

(3) ブローパイガスには燃焼過程の成分、未燃成分が含まれ、排気ガスおよびこれに空気混入した場合と組成が異なる。この傾向が図 6 に現れていると思うが、どのような組成の違いが影響しているのかについて、見解をお聞かせいただきたい。

〔回答〕 (1) オイル中に溶け込んだ燃焼ガス中の NO_x が、その混入経路の違いから、なぜ硝酸イオンまたは亜硝酸イオンと異なった酸イオンとして検出されるかについては不明である。混入する箇所の温度、圧力条件の違いが原因の一つであろうと予想している。

(2) 著者らの知るところ、McGeehan ら(付2)が、シリンダ表面の油膜が上死点、下死点付近で途切れ、リングとライナが直接接触れ合うところがでてくることを報告しているが、同時にそれ以外のところでは油膜の存在を行程にかかわらず示している。また燃焼ガスはピストンのリング溝中のオイルにも接触する。したがってシリンダ周辺において燃焼ガス中の NO_x がオイルへ混入する機会は十分に存在すると考える。

(3) ご指摘のように、ブローパイとしてクランク室に流入したガスと排気ガスおよび空気混入したガスとは HC の組成が異なる。

ご質問の内容は、図 6 のオイル中の硝酸イオン濃度を示したグラフで、ブローパイガスのみのときの硝酸イオン量(図中●印)が、排気ガスおよび空気混入したガスをクランク室へ導入したときと比べて高い値を示すことへの HC 組成の影響についてと思われる。

これは、図 6 に示した実験を行うにあたりエンジンの運転条件を同一としたが、問題の実験点では、排気中の NO_x 濃度が他の点に比べて高くなってしまい、図 5 に示す関係から硝酸イオン濃度に影響がでてしまった。

著者らの見解として、HC の組成の違いが NO_x のオイルへの混入におよぼす影響は、図 6 においてはなと考えている。

〔質問〕 石川 栄〔日本石油㈱〕

エンジンオイルの劣化機構を解明する貴重な研究成果に敬意を表す。

本研究では、NO_x のエンジンオイルへの混入経路を解明され、NO_x の濃度の増加およびエンジン温度の低下によって NO_x のエンジンオイル中への混入が増加することを明確化されておられるが、エンジンが実際に使用されるような条件(例えばモード運転)で運転された場合、オイル中の NO₂⁻、NO₃⁻ がどのような挙動を示すか知見があったらご教示下さい。

また、エンジンオイル中へ混入する NO_x の量を減らす方法としてブローパイガスのベンチレーションシステムが重要な鍵を握られるがこの点に関するお考えをお聞かせいただきたい。

〔回答〕 ワニス、スラッジの生成で問題となる発進・停止形のモード運転を行った結果、オイル中の亜硝酸、硝酸イオンとも図 5 に示す関係で運転時の排気 NO_x 濃度に相当する量が混入することがわかった。また、環境温度を変えて同じモード運転を行ったところ、

(付1) 石澤・高木、機論、52-482、B (昭61)、3627。

(付2) McGeehan, A. D., A Literature Review of the Effects of Piston and Ring Friction and Lubricating Oil Viscosity on Fuel Economy, SAE Paper 780673 (1978)。

亜硝酸イオン量は環境温度の影響を受け、温度が低いほど増える傾向が見られた。

ご指摘のとおりで、著者らもエンジンオイル中へ混入する NO_x 量の低減に果たすブローバイベンチレーションシステムの役割は重要と考えている。本論文の結果によればブローバイベンチレーションシステムの改良により低減できるオイルへの NO_x 混入量は、クランク室およびロッカカバー内より混入する量であ

り、その量はクランク室ガス中 NO_x 濃度に比例し、クランク室ガス中水分の凝縮とともに急増する。

したがってブローバイベンチレーションシステムを検討するうえで、クランク室ガス中 NO_x 濃度を低減すること、またクランク室およびロッカカバー内の温度をガス中水分の露点以下に下げないことを考慮する必要があると考える。