ガソリン機関用潤滑油の低温スラッジ生成
に関する一考察*村上靖宏^{*1}, 中村清隆^{*2}, 相原久元^{*2}

A Study of Low-Temperature Sludge Formation in Gasoline Engine Oil

Yasuhiro MURAKAMI, Kiyotaka NAKAMURA, and Hisamoto AIHARA

It is widely known that the composition of blowby and crankcase gases plays an important role in the formation of low-temperature sludge in engine oil. It is further known that NO_x reacts with olefin contents of unburned gasoline to form sludge precursors. It is acknowledged that engine operation during stop-and-go driving accelerates sludge formation. In this study, the authors developed an oil evaluation test which combines the stop-and-go driving elements into a single STOP/GO driving mode and investigated why stop-and-go driving accelerates sludge formation. It was found that in low-temperature engine operation in the stop element of the STOP/GO driving mode, NO_x and unburned gasoline are absorbed into the oil, and in high-temperature operation in the go element of the STOP/GO driving mode, NO_x and unburned gasoline are released from the oil. NO_x comes in contact with unburned gasoline in the combustion chamber during the compression stroke and in the vapor of the crankcase; it reacts with olefins in the unburned gasoline to form sludge.

Key Words: Gasoline Engine, Lubrication, Combustion Products, Automobile, Engine Oil, Sludge, Oil Evaluation Test

1. ま え が き

ガソリン機関用潤滑油の低温スラッジ生成が NO_x (特に二酸化窒素), 未燃ガソリンなどの燃焼生成物の反応に起因し, 発進と停止を繰返し運転が, 低温スラッジの生成をいっそう促進することが知られている⁽¹⁾⁽²⁾. 著者らは, NO_x と未燃ガソリンについてオイルへの混入経路を調べエンジン低温時に混入量が増大することを明らかにした⁽³⁾⁽⁴⁾. さらに, オイルおよびクランク室ガス中の未燃ガソリン成分を分析し, クランク室内の未燃ガソリンには一度オイルへ混入して再び蒸発した成分が含まれていることを明らかにした⁽⁴⁾. しかしながら, 発進・停止形の繰返し運転によって, 低温スラッジの生成が加速される原因について調べた報告は見あたらない.

ここでは, オイルへ混入する NO_x と未燃ガソリンの量がエンジン低温時に増大することから, 車両の停止アイドル時の温度条件のみを低温と高温に設定した2とおりの発進・停止形運転モードを考案し, 車両停

止アイドル時の温度条件が繰返し運転におけるスラッジ生成の加速におよぼす影響について調べた. さらに, 車両の発進・停止形の繰返し運転において, アイドル運転の段階から発進, 加速段階へ移行する際のエンジン油温と水温の変化に着目し, その温度変化が低温スラッジの生成にあたえる影響について知見を得たので報告する.

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に示す. 供試エンジンはV形6気筒の水冷エンジンで, エンジン油温と水温をおのおの独立して調整した.

エンジン実験は, 実験の目的によってブローバイ配管, オイル充てん量などを図1から図3に示す仕様に分けて行った. 車両停止時のエンジン温度条件が異な

表1 供試エンジン諸元

Type	4-Cycle, 6-Cylinder, Water-Cooled Gasoline Engine
Displacement	1988cc
Bore	78mm
Stroke	69.7mm
Compression Ratio ...	9.5
Fuel System	Electronic Fuel Injection

* 平成元年11月21日 九州支部・中国四国支部合同長崎地方講演会において講演, 原稿受付 平成元年5月25日.

*¹ 正員, 日産自動車(株)中央研究所 (〒230 横浜市鶴見区大黒町6-1).

*² 日産自動車(株)中央研究所.

る2とおりの発進・停止形の繰返し運転は、図1の仕様で行った。エンジンの温度条件がオイルの性状に与える影響は、周囲温度の影響を受けないように図2に示す室温 -5°C 一定の状態では調べた。このとき、ベンチレーションシステムをシールド形にして、ブローパイおよびクランク室ガス成分のオイル性状に与える影響が明確になるようにした。また、繰返し運転による低温スラッジ生成に要する時間短縮のため、シリンダヘッドカバーを冷却し、オイル充てん量も2Lに低減した図3に示す仕様でもエンジン試験を行った。

オイルの交換は各実験ごとに行い、新油による2回の洗浄の後、オイルフィルタも交換した。

車両停止時のアイドル運転段階から発進、加速段階へ至るエンジンの温度変化が使用油に与える影響を調べたオイル加熱試験装置を図4に示す。ピーカに50gの使用油を入れ、温度をヒータで一定に保ち、かくはんしながら装置系内の空気をポンプによって循環し、オイルから揮発する気体をトラップで捕集した。

2・2 実験方法 2とおりの発進・停止形運転モードを表2に示す。発進・停止形運転モードは、I、II、IIIの三つの段階により構成されるモードで、I段階は車両停止時のアイドル運転を、II段階は市街地での中低速走行を、III段階は自動車道路での高速走行を模している。両モードの違いは、モードAが車両停止アイドル時のエンジン温度条件を水温 38°C 、油温 50°C と低温に、モードBは水温、油温とも 80°C と高温に設定していることである。各段階は、24、24、12 min から成り、1サイクルで1hを要する試験モードである。

初めに、図1に示すエンジンの仕様でモードA、Bの運転を行い、車両の停止アイドル運転時の温度条件の違いによるスラッジ生成の経過とオイル性状およびオイル中の NO_x 濃度の変化を調べた。

次に、図2に示すエンジンの仕様でモードA、BのI段階のエンジン温度条件の違いがオイル性状に与える影響を調べた。そして、その違いが、II、III段階におけるエンジン油温と水温の上昇によって生じる使用油

図1 エンジンの仕様(1)

図2 エンジンの仕様(2)

図3 エンジンの仕様(3)

図4 オイル加熱試験装置

中の NO_x 濃度の変化と使用油から揮発する気体の成分に与える影響を図4のオイル加熱試験装置を用いて調べた。

また、オイル種の違いがオイル中の NO_x 濃度を与える影響を、3種類のオイルについて図2に示すエンジン仕様で調べた。実験後、オイル加熱試験装置により各オイルの使用油中の NO_x 濃度の変化とオイルから揮発する気体の成分を調べた。さらに、前記3種類のオイルについて図3に示すエンジン仕様でモードA試験を行い、スラッジ生成の有無を調べた。

オイル中の NO_x は、水で抽出し、イオンクロマトグラフィーで亜硝酸、硝酸イオンとして検出した。

3. 実験結果および考察

3.1 発進・停止形運転による低温スラッジの生成

モードA, B試験を行った結果を図5に示す。オイルは、表3の市販油 20W-40 SDを用いた。10点をクリーン（清浄）とする0点から10点までの11段階評価の評点で、シリンダヘッドカバーの内面に付着したスラッジの評点は、モードAでは400hを経過すると急激に低下した。これに対し、モードBでは600hを経過してもスラッジ評点は0.5点しか低下しなかった。

モードA, B試験中にオイルパンより採取したオイルの全アルカリ価、 NO_x 濃度および硝酸エステルの赤外分光分析計吸光度比の変化をおのおの図6, 7に示す。硝酸エステルは、スラッジに至る前の中間生成物（スラッジ前駆体）の一種で劣化した使用油から検出される代表的な酸化生成物である。

モードAでは、オイル中の硝酸エステルは試験時間が300hを経過すると急増する。一般に、全アルカリ価でみたエンジンオイルの使用可能範囲は1~2以

上と言われているが⁽⁵⁾、図6の結果で、硝酸エステルの生成に代表されるオイルの劣化と全アルカリ価の間に相関があり、全アルカリ価1以下でオイルの劣化は急速に進行するのがわかる。

モードBでは600hを経過しても硝酸エステルの吸光度比はモードAの400hの時点の値にしかならず、全アルカリ価も1以下になることはなく、オイル劣化の進行度がモードAより緩慢であることがわかる。

オイル中で硝酸イオンとして検出される NO_x （以後、硝酸イオンと略）濃度の時間に対する増加率は、300hまではモードAのほうがBより高い。モードAでオイル中の硝酸イオン濃度は300hで最大となり、その後一時低下し、再び600hで、スラッジの生成とともに増加する。モードBでは400h経過後最大となり低下する。

オイル中で亜硝酸イオンとして検出される NO_x （以後、亜硝酸イオンと略）濃度は、モードA, B試験中のオイルとも100ppmから200ppmの間で変化しているが、モードAでは600h経過後のスラッジ生成とともに急増している。

これらの結果から、スラッジの生成にはオイル中の NO_x が関係していると考えられる。また、モードAで生じたスラッジ生成がモードBには起こらなかったことから、スラッジの生成にはエンジンの温度条件が

表3 実験に用いた市販油

	Commercial Oils		
SAE grade	20W-40	10W-30	10W-30
API grade	SD	SF	SG
TAN (KOHmg/g)	1.80	1.52	1.85
TBN (KOHmg/g)	6.83	5.44	6.37
Sulfated Ash (wt%)	0.90	0.68	0.98

表2 発進・停止形運転モード

Mode A				
Stage	I	II	III	
Duration (min)	24	24	12	
Engine Speed (rpm)	800	1,800	3,500	
Load (N-m)	19.6	98.0	93.2	
Water Temperature (°C)	38	90	95	
Oil Temperature (°C)	50	100	120	

Mode B				
Stage	I	II	III	
Duration (min)	24	24	12	
Engine Speed (rpm)	800	1,800	3,500	
Load (N-m)	19.6	98.0	93.2	
Water Temperature (°C)	80	90	95	
Oil Temperature (°C)	80	100	120

図5 発進・停止形運転によるスラッジの生成
(停止アイドル時エンジン温度の影響)

影響していると考えられる。

3・2 低温スラッジ生成にエンジン温度条件が与える影響 モード A と B の違いは、車両の停止アイドル時を模した I 段階のエンジン温度条件のみである。そこで、両モードの I 段階の水温、油温条件の違いがオイル性状に与える影響を調べた。

両モードとも I 段階の試験時間は 24 min であるが、ここでは違いを明確にするため、同条件で 7 h 運転した後のオイルを分析した。結果を図 8 に示す。

モード A の I 段階の温度条件で運転した後のオイルは、モード B の I 段階の条件で運転した場合のオイルに比べて亜硝酸イオン、ガソリンおよび水分濃度が高くなっている。これらに対して、全アルカリ価はわずかに低下が認められる。図 6 に示したスラッジ生成の有無は、エンジンの温度条件の違いにより生じたこれらの濃度の差が原因と考えられる。

モード A, B とも II 段階ではエンジンの温度条件が、油温、水温とも I 段階の設定温度より高くなるため、オイル中のガソリンは蒸発する。クランク室ガス中の未燃ガソリンは、ブローパイに含まれるものと一

度オイルへ混入した後に再びオイルから蒸発する成分から成り、オイル中のガソリン混入量が多いほどオイルからの蒸発量も増え、クランク室ガス中未燃ガソリン濃度は高くなる⁽⁴⁾。したがって、II 段階の運転条件になったとき、モード A とモード B でクランク室ガス中未燃ガソリン濃度は、I 段階の間に混入したガソリン量の多いモード A のほうがモード B のときに比べて高くなると予想される。

3・3 使用油の加熱実験 図 8 に示した使用油を図 4 の装置で 100°C に加熱し、オイルから揮発する成分について調べた。使用油 50 g を図 4 中のピーカに入れ、装置内の空気をポンプで 3 L/min の速度で循環し、水で冷却した 50 cm³ のザルツマン試薬が入っているトラップで揮発成分を捕集した。試薬は、実験中 30 min ごとに交換した。ザルツマン試薬は、水中で亜硝酸イオンを形成する二酸化窒素ガス、亜硝酸または亜硝酸塩を吸収すると赤色に発色する。トラップで捕集したこれらの NO₂ の成分（二酸化窒素、亜硝酸または亜硝酸塩）の量を発色の度合から二酸化窒素ガス量換算で整理した結果を図 9 に示す。

ザルツマン試薬に吸収される NO₂ 成分量は、オイル中の亜硝酸イオン濃度が高い試料、すなわち油水温を低い条件で運転したときの使用油のほうが多い。また、加熱後、オイル中の亜硝酸イオン濃度は低下し、硝酸イオン濃度が増えており、加熱によってオイルに

図 6 発進・停止形運転によりスラッジ生成に至るまでのオイル中 NO_x 濃度と全アルカリ価の変化 (Mode A)

図 7 発進・停止形運転によりスラッジ生成に至るまでのオイル中 NO_x 濃度と全アルカリ価の変化 (Mode B)

図 8 エンジン温度条件の違いがオイル中成分に与える影響

混入した NO_x の形態は変化すると考えられる (図 10)。

そこで、 NO_2 成分の揮発量に加熱温度が与える影響を調べた。オイル試料は 1800 rpm, 98.0 N・m, 水温 38°C, 油温 50°C で 7 h 運転した使用油を用いた。オイルは市販油 20 W-40 SD である。結果を図 11 に示す。ザルツマン試薬に吸収される NO_2 成分量は、加熱温度 100°C までは、温度の上昇とともに増加する。しかし、130°C のときは加熱後 1 h から急激に低下する。このときのオイル中の NO_x 濃度の変化を図 12 に示す。加熱実験の前後で亜硝酸イオン濃度が低下し、硝酸イオン濃度が増加する。また、その変化量は加熱温度が高いほど大きく、130°C で実験を行ったときは、亜硝酸イオン濃度が 1/20 程度にまで減少し、硝酸イオン濃度は 2 倍以上に増加している。したがって、図 11 で 130°C に加熱したとき、ザルツマン試薬に吸収される NO_2 成分量が実験後 1 h から急激に低下するのは、図 12 に示したようにオイル中の亜硝酸イオン濃度が低下したためと考えられる。

3・4 オイル種の影響 オイル中の NO_x 濃度にオイルの種類が与える影響を表 3 の 3 種類の市販油について調べた。

はじめに、各種のオイルについてモード A 試験を 7

図 9 オイルから揮発する NO_2 成分の量

図 10 オイルから検出される NO_x の形態の変化

h 行い、オイル中の NO_x の濃度の変化を調べた。結果を図 13 に示す。硝酸イオン濃度は、試験時間の経過とともに増加し、オイルの種類による差がない。一方、亜硝酸イオン濃度はオイルの種類によって差を生じ、API (アメリカ石油協会) の設定するサービス分類で低級のオイルほど高くなり、グレードの違いを明確に示している。また、亜硝酸イオン濃度は、試験後 2 h を超える頃から SF, SG オイルが、4 h あたりから SD オイルも、ほぼ一定の値になっている。

発進・停止形の繰返し運転でオイル中の亜硝酸イオン濃度が、オイル種により異なることから、温度条件の変化によるオイル中の NO_x 濃度の変化にオイルの

Used Oil (Engine Operation)

The Set of Engine : Fig. 2
Engine Speed : 1800rpm
Torque : 98.0N-m
Water Temp. : 38 °C, Oil Temp. : 50 °C
Oil : Commercial 20W-40SD
Test Duration : 7h

Heating Condition

Sample : 50g
Flow Rate : 3L/min
Test Duration : 4h

図 11 オイルから揮発する NO_2 成分の量 (加熱温度の影響)

Used Oil (Engine Operation)

The Set of Engine : Fig. 2
Engine Speed : 1800rpm
Torque : 98.0N-m
Water Temp. : 38 °C, Oil Temp. : 50 °C
Oil : Commercial 20W-40SD
Test Duration : 7h

Heating Condition

Sample : 50g
Flow Rate : 3L/min
Test Duration : 4h

図 12 オイルから検出される NO_x の形態の変化 (加熱温度の影響)

種類が与える影響を調べた。1800 rpm, 98.0 N・m, 水温 38°C, 油温 50°C で、7 h 運転した各オイル 50 g を加熱試験装置で 100°C に加熱し、装置内を 3 L/min で循環した。このときに揮発した NO₂ 成分量を図 14 に、オイル中の NO_x 濃度の変化を図 15 に示す。

API の認定グレードで SF と SG クラスのオイルから揮発する NO₂ 成分量は、加熱後 30 min で急激に低下し、90 min を過ぎると両者の揮発量とも 10 μL 以下になる。揮発量は SF オイルのほうが SG オイルより多い。一方、SD オイルから揮発する NO₂ 成分量は加熱後、30 min から 1 h で一度増加し、その後徐々に減少するが、その揮発量は、SF, SG オイルに比べて格段に多い。

加熱前、オイル中の NO_x 濃度は、図 13 同様に各オイルとも硝酸イオン濃度は差がないが、亜硝酸イオン濃度は SD>SF>SG オイルの順になっている。加熱後、各オイルとも亜硝酸イオン濃度が低下し、硝酸イオン濃度が増加している。特に、SF と SG オイルにおいて加熱後の亜硝酸イオン濃度は、ほぼ 0 ppm になっており、図 14 において NO₂ 成分の揮発量が両者とも加熱後急激に低下し 10 μL 以下になったのはこのためと考えられる。SD オイルの場合、亜硝酸イオンから硝酸イオンへの変化量も多いが、加熱前の亜硝酸イオン濃度が高かったため、加熱後 4 h を経過しても 40 ppm 残存している。図 14 で SF, SG オイルに比べて

多量の NO₂ 成分を揮発しながら、加熱 4 h 後もさらに揮発し続けているのは、SD オイル中の亜硝酸イオン濃度が高く、残存亜硝酸イオン濃度も高いことによると考えられる。また、図 15 で SF, SG オイルの場合、亜硝酸イオン濃度の低下分と硝酸イオン濃度の増加分が、ほぼ同じであるのに対し、SD オイルでは亜硝酸イオン濃度の低下分は硝酸イオン濃度増加分より多い。この傾向は、同じ SD オイルを用いた図 10 にもみられる。

3・5 オイル中溶存 NO₂ ガスの揮発 図 4 の装置で、ザルツマン試薬と反応する NO₂ 成分は、ポンプの循環する流れによって試薬まで移動するものである。オイルの加熱実験では、配管中でオイルなどのミストは観察されなかった。したがって、オイル中の亜硝酸

図 13 発進・停止形運転によるオイル中 NO_x 濃度の変化 (オイル種の影響)

図 14 オイルから揮発する NO₂ 成分量 (オイル種の影響)

図 15 オイルから検出される NO_x の形態の変化 (オイル種の影響)

塩がオイルミストと一緒に移動してザルツマン試薬と反応することはなく、ザルツマン試薬と反応する NO_x 成分として下記の三つが考えられる。

- (1) オイル中の亜硝酸
- (2) オイル中に溶存していた二酸化窒素
- (3) オイル中のニトロ化合物

亜硝酸は、不安定な酸で加熱により容易に水および一酸化窒素と二酸化窒素に分解する⁽⁶⁾ので、オイルから亜硝酸が蒸気として揮発することはない。また、ある種のニトロ化合物も分解により二酸化窒素を放出するが、図 6, 7 の実験においてオイル中からニトロ基が検出されるのは 200 h を超える頃からであり、図 8~15 に示したような 7 h 程度の運転で生成されるニトロ化合物の量はわずかであると考えられる。したがって、オイルを加熱することによってザルツマン試薬に吸収されるのは、オイル中にガスの状態で溶存していた二酸化窒素と亜硝酸の分解によって生成した二酸化窒素であると考えられる。

二酸化窒素は、それ自体水に溶けるが、一酸化窒素とともに水への等モル吸収によって硝酸および亜硝酸を生成する⁽⁷⁾。オイル中の NO_x は、一度水に抽出し、抽出液中のイオンとして分析したため、亜硝酸イオンとして検出したものには、ガスとして溶存していた一酸化窒素と二酸化窒素が含まれていると考えられる。すなわち、オイル中の亜硝酸イオンは、亜硝酸およびガスとして溶存する一酸化窒素と二酸化窒素であり、加熱により亜硝酸は、水と一酸化窒素および二酸化窒素に分解し、溶存二酸化窒素とともにオイルから揮発すると考えられる。このとき、オイル中の亜硝酸の一部は熱の作用で硝酸にも変化すると考えられる。

以上の理由で、オイルから揮発する二酸化窒素の量

は、オイル中の亜硝酸イオン濃度が高いオイルほど多くなると考えられる。

3・6 発進・停止形運転によるスラッジ生成促進のメカニズム 表 3 に示した 3 種類のオイルについて、図 3 に示すエンジンの状態でモード A 運転を行った。結果を図 16 に示す。API の認定するクラスによる違いが明確に現れており、SD, SF, SG クラスの順にスラッジを生成している。また、これは図 13, 14 の結果から、オイル中へ亜硝酸イオンとして混入する NO_x 量、およびその後の加熱によって揮発する二酸化窒素ガスの量の順序と同じである。さらに、図 5 においてモード A 試験で生成したスラッジがモード B 試験では生成しないが、両モードの相違は I 段階でのエンジンの温度条件だけであり、エンジンの温度が低いときのほうがオイル中の亜硝酸イオン濃度は増加し、その後の加熱により揮発する二酸化窒素ガス量も多くなる。また、モード B 試験に比べてモード A 試験ではスラッジの前駆体の一種である硝酸エステル⁽⁸⁾の生成も多くみられたが、この硝酸エステルは二酸化窒素とガソリン中のオレフィン成分の反応によって容易に生成されることが知られている。そして、この生成反応は圧縮行程中の燃焼室内、もしくはオイルがミスト状になってブローパイガスとともに存在するクランク室内空間で起こると考えられている⁽¹⁾⁽⁸⁾⁽⁹⁾。

また、低温運転による全アルカリ価の低下代は、オイルの種類によっても異なり、図 17 に示すようにオイル中で亜硝酸イオンとして検出される NO_x の混入量が多いものほど大きく、その分だけオイルの清浄分散性能は低下している。

以上の結果を整理すると発進・停止形の繰返し運転によるスラッジ生成促進のメカニズムとして以下のことが考えられる。まず、車両停止時の低温運転によって水と NO_x と未燃ガソリンがオイルへ多量に混入し、水と NO_x は酸性物質を形成することからオイルの全

The Set of Engine : Fig.3
Operation Mode : Mode A

図 16 発進・停止形運転によるスラッジの生成
(オイル種の影響)

The Set of Engine : Fig.2
Engine Speed : 1800rpm
Torque : 98.0N-m
Water Temp. : 38°C, Oil Temp. : 50°C
Test Duration : 7h

図 17 低温運転による全アルカリ価の低下

アルカリ価、すなわち清浄分散性の低下を引き起こす。その後、発進、加速時の高温運転によって二酸化窒素を含む NO_x と未燃ガソリンがオイルから揮発する。これによって、両者の濃度が圧縮行程中の燃焼室では残留ガスに含まれていた量以上に増加し、クランク室およびシリンダヘッドカバー内では一時的にブローパイに含まれていた量以上に増加することになり、硝酸エステルなどのスラッジ前駆体の生成反応が進む。スラッジ前駆体は、さらに熱的作用を受けると重合を繰返してスラッジに成長していくが、前段階の低温運転によってオイルの清浄分散能力が低下しているため、スラッジ前駆体の分散を充分に行うことができず、その成長を防止しきれない。その結果、スラッジ生成が加速する。

図 6, 7 において、モード A 試験のほうがモード B 試験を行ったときに比べてオイル中の硝酸イオン濃度が高くなり、全アルカリ価の時間に対する低下速度が速くなった。これは図 8 に示すように I 段階の運転においてモード A で、モード B のときよりオイル中に多量に混入した亜硝酸イオンが、その後の II 段階のエンジンの温度条件によって硝酸イオンに変化したためと考えられる。

さて、図 16 に示すように、図 3 に示すエンジンの仕様でモード A のエンジン試験を行うと図 5 で要した時間の約 1/2 でスラッジを生成させることができた。また、スラッジ生成に API の認定する SD, SF, SG のクラスによる違いが明確に現れており、SG オイルが SF オイルに比べて、発進・停止形の繰返し運転に対するスラッジの抑制効果において、著しく優れているのがわかる。したがって、本考案のモード A は SG クラスのオイルを評価、判別するエンジン試験法として妥当な試験法と考えられる。本試験法は、国内における SG クラスオイルの認定試験として JASO (日本自動車規格) に提案中である。

4. ま と め

ガソリン機関において、発進・停止形の繰返し運転が、燃焼生成物に起因する低温スラッジの生成を促進する原因について調べた結果、以下の知見を得た。

(1) 車両の停止アイドル運転時のエンジン油温と水温を高く設定したモードと低く設定したモードで発進・停止形の繰返し運転を行うと後者のモードにおいてスラッジの生成が促進される。したがって、スラッジの生成にはエンジンの温度条件が影響する。

(2) オイルに混入し、亜硝酸イオンとして検出される NO_x は、加熱により再びオイルから二酸化窒素

を含んだガスとして揮発する。揮発二酸化窒素の量は加熱前に、オイル中から亜硝酸イオンとして検出される NO_x の量が多いほど多い。また、亜硝酸イオンとして検出される NO_x は、加熱後硝酸イオンとして検出される形態に変化する。

(3) 同一条件でエンジン試験を行った際、オイルに混入し、亜硝酸イオンとして検出される NO_x の量は、API が認定するサービス分類のグレードが低いものほど多い。したがって、その後のオイル加熱により揮発する二酸化窒素量はグレードの低いものほど多い。このとき、全アルカリ価の低下代もグレードの低いものほど大きい。

(4) (3) において、同一条件のエンジン試験後にオイルから硝酸イオンとして検出される NO_x 量の差は少ない。

(5) 発進・停止形の繰返し運転によってスラッジ生成が加速する要因の一つとして、エンジン低温時におけるオイルへの未燃ガソリンおよび NO_x の混入とエンジン高温時における両者の揮発が考えられる。すなわち、エンジンの温度が低温である車両停止アイドル運転時に未燃ガソリンと亜硝酸イオンとして検出される NO_x がオイル中に多量に混入し、その後の発進、加速にともなうエンジンの温度上昇によりオイル中から未燃ガソリンと二酸化窒素が揮発する。このとき、圧縮行程中の燃焼室、クランク室およびシリンダヘッドカバー内の二酸化窒素濃度と未燃ガソリン濃度が、残留ガスやブローパイに含まれていた量以上に増加するため、硝酸エステル類の生成が促進され、スラッジ生成が加速する。

文 献

- (1) 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 (1969), 257.
- (2) 染谷・古浜・ほか 6 名, 内燃機関の潤滑, (1987), 308, 辛書房.
- (3) 村上・相原・国谷, 機論, 53-496, B (1987), 3814.
- (4) 村上・相原, 機論, 55-519, B (1989), 3571.
- (5) 星, 自動車の潤滑入門, (1979), 143, 山海堂.
- (6) Lee, J. D. (浜口訳), 基礎化学, (1974), 126, 東京化学同人.
- (7) Garcia, L. H., *Proceedings of Second International Lime/Limestone Wet-Scrubbing Symposium*, II (1972), EPA, USA.
- (8) Coran, A. Y. and Vineyard, B. D., Gasoline Engine Deposition: II. SLUDGE BINDER, *Am. Chem. Soc. Preprint, Div. Petrol. Chem.*, (1969), A35.
- (9) Spilners, I. J. and Hedenburg, J. F., Effect of Fuel and Lubricant Composition on Engine Deposit Formation, *Am. Chem. Soc. Preprint, Div. Petrol. Chem.*, (1981), 632.

討 論

〔質問〕 岡部 平八郎〔東京工業大学工学部〕

ガソリンエンジンにおける低温スラッジの生成に関して、その生成原因を化学的にも詳細に検討し、その結果をふまえてエンジン試験法の確立を目指して成功している。この点について大いに評価したい。

エンジン試験法はエンジン設計の変化とともに常に見直されるものであるから、変化に対応してなるべく短い時間のうちで、次の試験法が確立されなければならない。その場合、エンジン試験のモードの物理化学的な内容が把握されていれば、次世代エンジンの特性変化の物理化学的側面の検討・把握と相まって、次のエンジン試験に対する指針も得られやすいと思われる。

この点に関していかに考え、準備されているか伺いたい。

〔回答〕 ご指摘のとおりで、エンジン試験法モードの物理化学的な内容を把握することは、その試験法の妥当性を議論するうえでも重要な課題であると考えている。本論文のモード A はオイルの清浄性評価を目的として開発した試験法であり、物理化学的にみると低温スラッジ生成を促進するために、三つの段階がおおの次のような役割をもっている。I 段階は図 8 に示したようにオイル中に NO_x と未燃ガソリンを混入させるための運転条件であり、同時にシリンダ壁温が低温時に容易となるピストンリング付近でのスラッジブリカーサ生成を期待している^(付1)。II 段階は、I 段階でオイル中に混入した NO_x と未燃ガソリンをオイルから揮発させて、クランク室内でのスラッジブリカーサ生成を加速させる意味を持っている。そのため、II 段階の油温は図 11 で示したように揮発 NO_2 量が最大となる 100°C に設定している。III 段階は油温を Rogers ら^(付2)が Gentle Heating と表現した温度近くにして、オイル中に混入しているスラッジブリカーサをスラッジバインダ、スラッジへと変化させることを目的としている。この反応は、II 段階中でも生じていると考えている。

さて、エンジン試験法を開発するうえでモードの物理化学的内容の把握とともに考えなければならないの

は、市場との相関である。それが無い試験法ではオイルを、市場でオイルが実際にさらされている環境下とは異なった条件で評価してしまう。はじめ、オイルの清浄性は、配達用のトラックに代表される Short-Trip 形の走行を基本としたモードで評価された^(付2)。これに対し、モード A は、例えば都内を走る運転手付きの会社役員車両のような走行を考えており、I 段階は所用中の役員をエアコンを使用しながら待っている状態、II 段階は都内のような走行、III 段階は首都高速道路の走行を模している。このように、時代とともに車両の使われ方は多様化するので、試験法のモードや対象とするエンジンも変わっていくと考える。そのため、次の試験法について、特に準備していることはないが、車両がどのような使われ方をするのか、エンジンによってどのようにオイルを劣化させるかなどについては、実験室での基礎研究を行うとともに市場の使用油を回収し、調べている。

〔質問〕 副島 光洋〔九州産業大学工学部〕

エンジン潤滑油のスラッジ生成が機関の低温・高温の繰返し運転により加速される原因を詳細に検討されているが、さらに次の点を教示いただきたい。

(1) 図 6 中の硝酸イオン濃度と硝酸エステル量の相互関係について。

(2) 使用油の加熱実験でみられる NO_x 形態の変化に及ぼす混入未燃ガソリン量の影響について。

(3) 図 16 の結果をもたらしオイル性状の相違点とそれらの作用について。

(4) スラッジの付着状態を調べるシリンダヘッドカバー内面の試験中における温度のエンジン仕様による違いならびにエンジン仕様(3)の試験時間短縮効果の主な原因について。

〔回答〕 (1) オイル中の硝酸イオン濃度と硝酸エステル量に直接の関係はないと考えている。ご質問の意図は、硝酸イオン濃度の低下にともない、硝酸エステル量が増加する原因についてと思われるが、次のように考えている。硝酸エステル、すなわちスラッジブリカーサ量が増加すればスラッジ生成も進行することになり、スラッジブリカーサはオイル中の有機物だけでなく、無機の不溶解分や塩も取り込んで成長していく。オイル中の硝酸イオンはオイル中の添加剤と NO_x が反応して形成された安定な硝酸塩で、スラッジに取り込まれていくと考えている。すなわち、硝酸イオンのうちスラッジ変化した分だけオイルから硝酸

(付1) Spindt, R. S., Wolfe, C. L., and Stevens, D. R., SAE Trans. 64 (1956), 797.

(付2) Rogers, D. T., Rice, W. W., and Jonach, F. L., SAE Trans. 64 (1956), 783.

付図1 NO₂ バブリング実験装置

イオンとして抽出できなくなると考えている。したがって、硝酸エステルが盛んに生成される間はスラッジの生成に使用される硝酸イオンも消費され、その消費量は混入するNO_x量よりも勝るため濃度は低下すると考えられる。このため、硝酸エステル量の増加割合が鈍化すると亜硝酸、硝酸イオン濃度は再び増加し、その増加割合は試験を始めたときの増加割合とほぼ同じになっている。

(2) NO_xの形態変化に混入未燃ガソリンが与える影響は少ないと考える。NO_xの形態変化はオイル中添加剤との反応に起因するもので、オイル中でNO_xが未燃ガソリンと反応する量は少ないと考えている。

(3) SGオイルは、従来のオイルに比べて耐ナイトレーション、すなわちNO_xに起因するスラッジを抑制する点において優れた働きをするような添加剤配合となっている。具体的には、亜硝酸イオンの混入を少量にし、清浄分散性能を向上させて、NO_xと未燃ガソリンの反応を抑制し、スラッジプリカーサを分散させてスラッジ生成を抑制させる能力を高めている。

(4) 図1に示したエンジン仕様(2)、(3)については、シリンダヘッドカバー内側温度が30℃前後になっており、クランク室ガス中水分の凝縮が起こる温度条件となっている。仕様(1)については測定していないが、クランク室ガス中水分の露点以上で、水分の凝縮は生じていない。仕様(3)によるスラッジ生成時間短縮の要因は、油量の低減によりオイルの劣化を速めたこと、シリンダヘッドカバー冷却によるクランク室ガスの酸性凝縮成分がオイルに混入することがある。後者についてはエマルジョン生成の影響も含め、さらに調べている。

〔質問〕 東 光 郎〔日本ルーブリゾール(株)〕

硝酸エステルの生成は気相反応で進むとされているが、オイル中での硝酸エステル生成の可能性もあるか。この観点から、油中の二酸化窒素の揮発の少ないMode I, Stage Iの条件で長時間運転されたなどの場合に、硝酸エステルに起因するスラッジの生成につ

付図2 硝酸エステルの生成

いて検討されたことはないか。

〔回答〕 Spindt ら(付1)によれば、NO_xとオレフィンの反応はクランク室の気相の蒸気空間、またはオイル中で起こるとされている。著者らも質問者と同じ疑問から付図1に示す実験装置を用いてオイル中のガソリンとNO₂の反応を調べた。実験は2種類のガソリンと2種類のオイルを用いて行った。ガソリンAは分解ガソリンでオレフィンに40%、Bは市販ガソリンで10%ほど含んでいる。10w30SF油は市販オイルで、ベースオイルは10w30SF油から添加剤を除いたものである。はじめに、付図1に示すように直接ガソリンにNO₂を5h通過させ、硝酸エステルの生成状況を調べた。次にオイル中に5%希釈させたガソリンとNO₂の反応について調べた。ガソリン量、およびオイル中のガソリン濃度は、蒸発分だけ補給し、実験中は一定になるようにした。ガソリンにNO₂を通過させた場合、オレフィンを多く含んだガソリンAで、硝酸エステルの吸収(1640cm⁻¹)が強くなっている。オイル中のガソリンにNO₂を通過させた場合、ベースオイルと分解ガソリンの組合せに確かな吸収が認められた。ベースオイルと市販ガソリン、10w30SF油と分解ガソリンにもわずかな吸収があったが、10w30SFと市販ガソリンの組合せには認められなかった。すなわち、オイル中の添加剤がNO₂とオレフィンの反応を抑制し、硝酸エステルの生成を妨げていると考えられる。また、これらの実験すべてにおいて試料容器内壁の上部に硝酸エステルが付着した。これは、オイルから蒸発したガソリンが気相においてNO₂と反応したものである。したがって、硝酸エステルの生成は添加剤を含む液相(オイル中)より気相で容易に起こると考える。Mode AのI段階で長時間運転した場合のスラッジ生成については未検討であり、わからない。