

# 自動車用エンジンオイルの劣化

—比重と E S R による測定—

岡田俊治・福井稔  
大脇澄男・土田茂雄  
桜山一倉

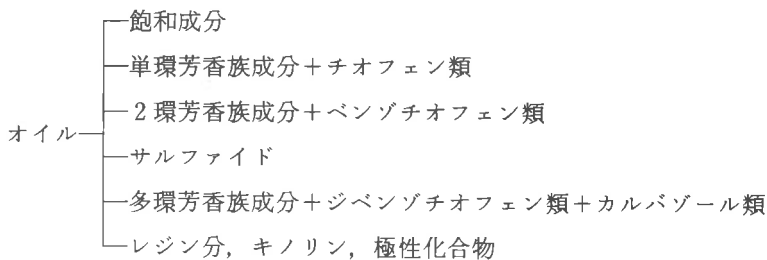
## 1 はじめに

自動車には、各車種ごとに走行距離もしくは使用時間によって、エンジンオイルの交換時期が定められている。このオイル交換は、オイルが劣化することにより必要とされているが、その根拠については、多々挙げられているものの、いま一つ明確に示されていない。一般ユーザーにおいては、必ずしも定めどおりの期間でオイル交換を行っているとは限らない。中には、オイルの不足分を補給するのみで、相当の期間、車を使用しているユーザーもいるようである。そうした中で、オイルの性状不良によるエンジントラブルの発生はあまりみられない。

エンジンオイルの劣化について、台上試験などによる測定は各方面で行われているようであるが、我々は使用者の立場から、エンジンオイルの交換時期についての妥当性を検討してみようと、各種のエンジンオイルを用い、車両の通常の使用状態によるオイルの劣化についての測定を行っている。ここでは、オイルの比重の走行距離による変化と電子スピン共鳴法 (E S R) による測定を行った結果を示す。

## 2 オイルの劣化

エンジンオイルは、大づかみに言えば基油 (80%) と各種添加剤 (20%) の混合物であり、基油それ自身、石油を蒸留して得られるおびただしい種類の石油炭化水素群の混合物である。その化合物は次の成分からなっている。



オイルの成分中、高級潤滑基油は飽和成分と単環芳香族成分からなっており、その他の成分は

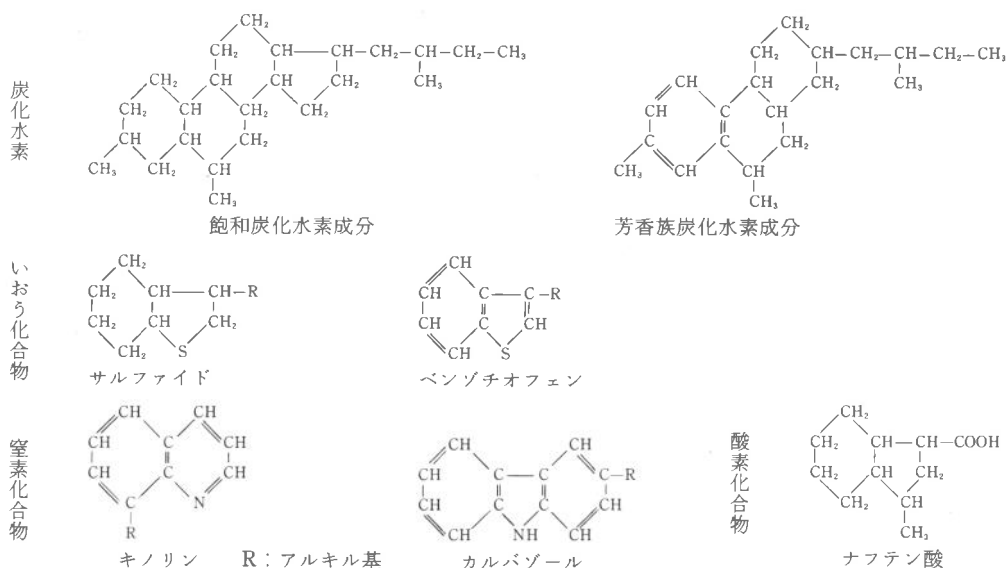


図1 潤滑油を構成する化学的成分

微量である。添加剤はオイルの性能と仕様を決める決定的な物質であり、基油には10数種の化合物が添加されている。しかし個々のオイルに混入されている添加化合物の種類と量は一般には不明である。

エンジンオイルの劣化とは、

1. 熱、ガス、金属などの影響による酸化
2. 添加剤の変化や燃料の混入などによる変質
3. カーボン、スラッジ、ワニスなどの生成
4. 水、砂、ほこりなどによる汚損

などの総合的な性状変化を指しており、これらは1. 2. の質的变化と3. 4. の汚損に分けられる。石油系炭化水素の酸化は、はじめ、熱によって炭化水素が分解し、酸素と化合してパーオキシサイドが生成され、熱分解してアルコールとケトン類になる。さらに酸化が進むと、酸、アルデヒドとなる。これはさらに各種縮合生成成分(スラッジ)となる。この炭化水素の酸化の進行は、連鎖反応の形をとると考えられているが、その連鎖反応の過程で、各種の炭化水素のフリーラジカル(遊離基)が生ずる。フリーラジカルは、炭化水素と化合してさらに酸化を進行させる役割をするので、酸化防止剤には、ラジカルを不活性化または安定化することで酸化防止の働きをしているものもある。従って、ラジカルの発生は酸化の進行を示すものとなっている。

我々は、2種類のオイルについて、0~10000km走行までのオイルのサンプルを採取し、ラジカルをESRによって測定し、オイルの劣化の様子を調べ、併せて、生成物の増加と堆積は比重の増加につながると考え、比重測定を行った。

### 3 オイルの規格とサンプルオイルの採取

#### 3-1 オイルの規格

自動車用エンジンオイルの区分は、一般的に、性能についての規格を定めたAPI (American Petroleum Institute, 米国石油協会)分類と、粘度を区分したSAE (The Society of Automotive Engineers, 米国自動車技術者協会) 分類が使われている。

表1 APIエンジンオイル性能分類

用途	記号	説明	明
サービス ステーション オイル (乗用車用)	SA	無添加純鉱油。 添加油を必要としない軽度の運転条件のエンジン用。 特別な性能は要求されない。	
	SB	添加油。 添加剤の働きを若干必要とする軽度の運転条件用。スカッフ防止性、酸化安定性および軸受腐食防止性を備えることが必要。	
	SC	1964年から1967年までの米国乗用車およびトラックのガソリン車用。ガソリンエンジン用として、高温および低温デポジット防止性、摩耗防止性、さび止め性および腐食防止性が必要。	
	SD	1968年式以降の米国乗用車およびトラックのガソリン車用。 デポジット防止性から腐食防止性まで、SCクラス以上の性能が必要。 SCクラスの用途にも使用可能。	
	SE	1971年製の一部および1972年式以降の米国乗用車および一部のガソリントラック車用。 酸化、高温デポジット、さび、腐食などの防止に対し、SD, SC油よりもさらに高い性能が必要。	
	SF	1980年式以降の米国乗用車および一部のガソリントラック車用。 酸化安定性および耐摩耗性においてSEよりもさらに高い性能が必要。	
	SG	エンジンメーカーの推薦下で運転される1989年製以降のガソリン乗用車、バン、軽トラックに運用。SG油はAPIサービス分類のCC級(ディーゼル用)の性能も含み、以前の等級に比べてデポジット、酸化、摩耗、さび、腐食などの防止に対しさらに高い性能が要求される。	
コマーシャル オイル (営業車用)	CA	軽度から中程度条件のディーゼルおよび軽度条件のガソリンエンジン用。ただし良質燃料使用を条件とし、この条件下での軸受腐食防止性および高温デポジット防止性が必要。 摩耗防止性およびデポジット防止性は必要としない。	
	CB	軽度から中程度条件のディーゼルエンジン用であるが、低質燃料使用時の摩耗およびデポジット防止性を必要とする。 高硫黄分燃料使用時の軸受腐食防止性および高温デポジットも必要。	
	CC	軽度過給ディーゼルエンジンの中程度から過酷運転条件用。高荷重運転のガソリンエンジンにも使われる。 軽度過給ディーゼルでの高温デポジット防止性、ガソリンエンジンでのさび止め性、腐食防止性および低温デポジット防止性が必要。	
	CD	高速高出力運転で高度の摩耗およびデポジット防止性を要求する過給ディーゼルエンジン用。 広範な品質の燃料を使用する過給ディーゼンを満足させる軸受腐食防止性および高温デポジット防止性が必要。	
	CE	1983年以降製造のヘビーデューティーの過給ディーゼルエンジンで低速高荷重と高速高荷重で運転するものの両方に用いる。CD級よりさらにオイル消費性能、デポジット防止性能、スラッジ分散性能を向上させたもの。	

エンジンオイルを使う目的には、潤滑、冷却、密封、防錆、洗浄、分散などの作用が挙げられる。そのため種々の試験法に従い、酸化安定性、極圧性、耐摩耗性、防錆性、清浄性、抗乳化性などの性能によって分類したのが、表1のAPI分類表である。

粘度は、流体摩擦に必要な油膜圧力を形成するもので、速度や荷重の大きさによって、適正な粘度のオイルを選択して使う。SAE分類では、100℃と-18℃での粘度の規格を満足する値によって表2のように分類している。高温、低温どちらか一方の規格値を満足するものはシングル・グレード、両方とも満足するものはマルチ・グレード表示がされており、この関係をグラフにしたものが図2である。

このような種類の中から、市販されているもので、ごく一般的に使われている表3の種類のオイルを測定用として選び、昭和シェル石油㈱の製品を購入した。

### 3-2 サンプルオイルの採取法

実験に使用した車両は、表4の2台である。いずれの車両も、すでに十分な走行距離数を示しており、稼働初期に発生するエンジン各部の当たりが徐々に良くなる、いわゆる“初期馴染み”によるエンジンの条件変化を考慮する必要の無い車両を使用した。

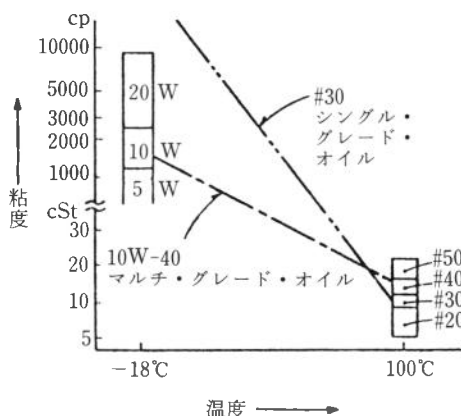
サンプルオイルの採取方法は、1987年12月6日、実験開始に当たり、各車両とも、オイルの交換から次の交換まで約1時間エンジンを回転させながら、3回のオイル及びオイルフィルタ交換

表2 SAEエンジンオイル番号分類

( )内数字：概数値を示す

SAE No.	セイボルト粘度(秒)			
	0°F	100°F	130°F	210°F
5W	4,000以下			
10W	6,000~12,000	( 97~ 205)	( 61~110)	(34~48)
20W	12,000~48,000	(125~ 490)	( 70~225)	(39~66)
20		(167~ 592)	( 92~180)	45~58
30		(359~ 974)	(172~350)	58~70
40		(546~1,523)	(250~530)	70~85
50		(790)	(345)	86~110

セイボルト粘度(秒) s : 動粘度 = 0.22 s -  $\frac{180}{s}$



cp : centi-poise, 絶対粘度  
cSt : centi-stokes, 動粘度

図2 SAE分類の温度と粘度の関係

表3 測定したエンジンオイルの種類

区分	API分類	SAE分類
Gエンジン用	SD	10W-30
Dエンジン用	CD	30

G : ガソリン  
D : ディーゼル

表4 供試車両諸元

区分	車種	車両型式	エンジン型式	排気量	実験開始走行距離	使用条件
Gエンジン	日産サニー	E-WPB310	A15	1480cc	80000km	主に通勤
Dエンジン	マツダルーチェ	K-LA4SS	S2	2200cc	95000km	主に通勤

を行った。このようにして、古いオイルの影響を極力少なくし、3回目に入れ換えたオイルで実験を開始した。エンジンオイルの交換時期は、3000~5000km走行ごとに行うよう指定されていることが多いので、その2倍の10000km走行を目標に、オイルの補充やエンジンの整備を行わないで走行を続けた。その間500km走行ごとに、温間時にオイルレベルゲージガイドよりビニールホースを差し込み、オイルパンから2~3ccずつオイルを採取した。

なお、両車両の使用条件は、共に通勤などを主とした一般的な使い方であり、10000kmを完走したのは、ガソリン車が1988年7月29日、ディーゼル車が同年8月25日である。

#### 4 酸化と比重の測定

##### 4-1 電子スピン共鳴装置を用いた劣化測定

エンジンオイルの劣化を表す一つの指標として、オイルの電子スピン共鳴 (Electron Spin Resonance : ESR) の測定を試みた。図3に電子スピン共鳴装置を示す。ESRを使えば、オイルの劣化による炭化水素鎖の切断、すなわちC-C結合やC-H結合が切断されフリーラジカルが多数発生した場合、それらを検出できるので、測定結果からオイルの劣化状態の変化を推測できるのではないかと考えた。

ESRでの測定の場合、サンプルオイル中に金属粉が含まれては正しい測定結果を期待することができないため、遠心機を用いて3500 rpm×15minの要領で金属粉やスラッジなどを分離した後、ESR用の試料管に分離したオイルを20mg注入し、ESR測定を行った。

一例として、5000km走行時のESR測定結果を図4に示す。図4では、ライン上に大き

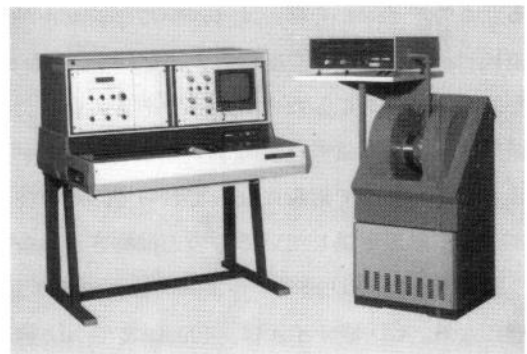


図3 電子スピン共鳴装置  
(JES-FE1 XG : 日本電子)

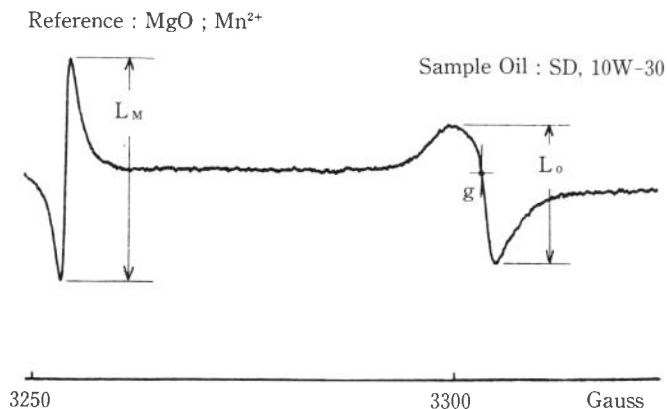


図4 5000km走行後のオイルのESRスペクトル

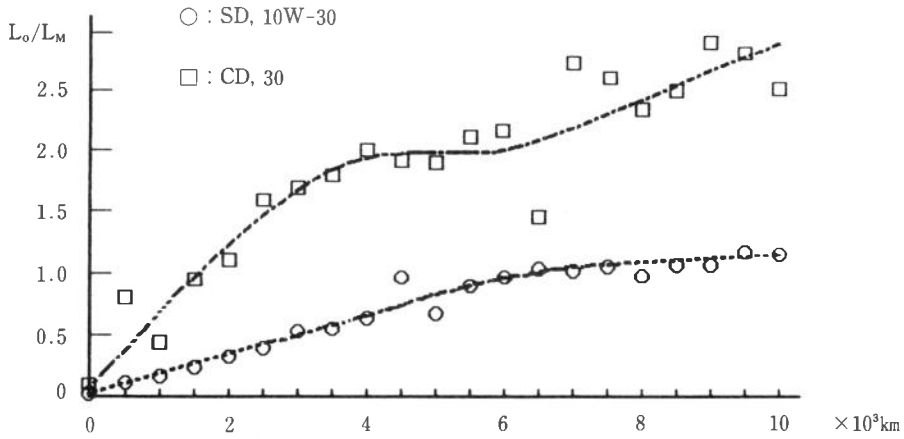


図5 走行距離に対するESRスペクトル強度の $L_0/L_M$ の変化

なピークが2つ現れている。3300G (G : Gauss) 付近のピークが、サンプルオイルによるもので、3255G 付近のピークは、比較するための基準物質である  $MgO : Mn^{2+}$  によるものである。サンプルオイル中にラジカルが存在していなければ、3300G 付近のピークは現れず、横に直線になる。このラインからは、オイル中にラジカルが発生していることが確認できる。また、山と谷の差 $L_0$ は、ラジカルの濃度の大きさを示す。このピークの高さ $L_0$ と基準物質のピークの高さ $L_M$ の比を求め、グラフにしたのが図5である。念のため、ベースオイルのESR測定を行ったところ、結果は予測通り信号は現れずフラットなラインであった。なお、図4のオイルによるピークは、点Gを中心にして対象になっておらず、その波形からみて、異方性のある複数の種類のラジカルによる波形が重畳しているものと推測され、多種のラジカルが生成されたことを示している。

図5からは、SD級オイルは6000kmまでほぼ直線的にラジカルが増加し、以後だいたい一定の状態になる。CD級オイルは、4000kmまでSD級より大きく増加し、その後5000kmあたりまであまり変化せず、以後に再び増加に転じるようである。しかし6000km以後は測定結果のバラツキが大きく、判断が難しい。

測定結果から、走行距離の増加にともなって、ラジカルが増加することが明らかになった。このラジカルは、基油のC-C結合やC-H結合の切断によるものと思われるが、ESRスペクトルの形からわかるように、多数のラジカルが生まれていることは明らかであるが、どこのC-C結合が切れているかなど、このデータのみからは不明である。添加剤から生まれたラジカルも可能性があり、添加剤の入っていない基油の測定も必要と考える。

#### 4-2 電子天秤を用いた比重測定

次に、同じサンプルオイルを用いて、電子天秤を利用した比重の測定を行った。測定に使用した電子天秤(AE240 : Mettler)には、測定試料を乗せて計る皿の他に、吊り下げて測定できるよう、天秤の下側にフックが設けてある。そこで、図6のように天秤を台の上に乗せ、約7cmの糸(釣り糸0.4号, 0.104φ)を接着したNiCr鋼のボール(重量 : 1.0463g, 体積 : 133.8mm<sup>3</sup>)をフッ

クに吊り下げ、そのボールの空気中での重量とオイル中での重量を測定し、両方の重量の差W（浮力）からオイルの比重 $\rho$ を求めた。

$$\rho = \frac{W}{V} \quad V : \text{ボールの体積}$$

オイルの比重は、同容積のオイル15℃の重量と純水4℃の重量との比で、15/4℃で表すため、次の式により換算した。なお、測定時の室温は24.1℃である。

$$S_{15} = \rho \{ 1 + 0.0007(t - 15) \}$$

$S_{15}$  : 換算比重, 15/4℃  
 $t$  : 任意温度, °C

比重の測定方法は、他に比重天秤、比重びん、浮ひょうなどによる測定が知られている。電子天秤を用いた場合の誤差に

ついて検討したところ、ボールの体積の測定誤差が $\pm 0.5\text{mm}^3$ 、ボールの熱膨張による誤差が1℃につき $\pm 0.05\text{mm}^3$ 、空気中の浮力による誤差が $1.6 \times 10^{-4}\text{g}$ の範囲で認められる。これらの誤差のうち、ボールの体積の測定誤差が最大で、比重には $\pm 4 \times 10^{-3}$ の誤差となる。

測定結果をまとめると、図7のグラフのようになる。図7からは、SD級オイルは2000km未満の段階では比重の増大がはっきり現れ、以後5000km付近までわずかに増加し、その後はほとんど一定の値となる。CD級オイルでは、1000kmで一旦新品の比重より小さくなり、すぐに1500kmで回復し、5000kmまで徐々に増加して、5000kmを過ぎてからは、10000kmまで直線的に増加しているのがはっきり確認できる。なお、1000kmでの比重の減少は、燃料（軽油）によるオイルの希釈が考え

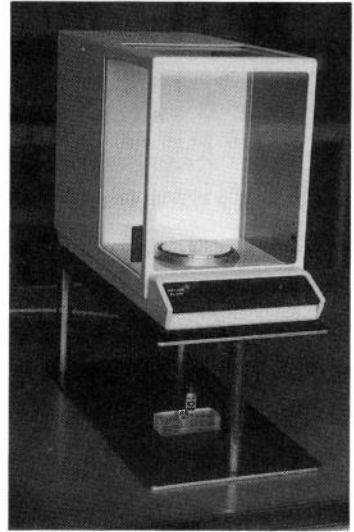


図6 電子天秤による比重測定

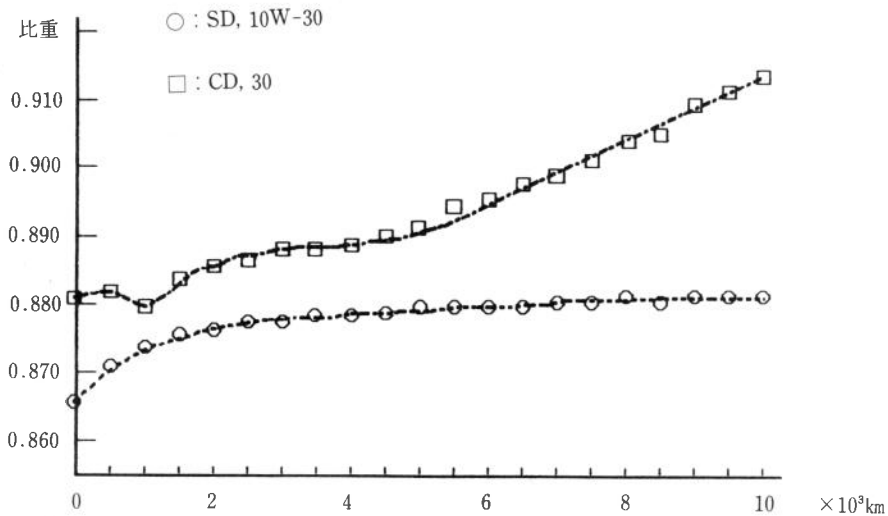


図7 走行距離に対するエンジンオイルの比重の変化

表5 発電機用エンジンの使用時間による比重の変化

(1) フィルターを使用した場合

延使用时间(時一分)	250-0	500-0	750-0	1000-0	1250-0	1500-0	1750-0	2000-0
比重 15/4℃	0.8972	0.8971	0.8963	0.8970	0.8959	0.8948	0.8948	0.8941

(2) フィルターを使用しない場合

延使用时间(時一分)	109-40	200-40	307-25	408-35	507-50	562-40
比重 15/4℃	0.8965	0.8956	0.8968	0.8971	0.8991	0.8991

られ、もしその考えが妥当であるならば、酸化測定を図5の1000kmにおける低い値も、正しい測定結果とすることができる。また、SD級オイルとCD級オイルについて、図6と図7の傾向が同じなのは興味深い。

表5は、小川<sup>1)</sup>が行った発電機用ガソリンエンジンの使用時間ごとのオイルの比重の変化を測定したもので、(1)は硬質セルローズ材質のエレメントが使われているオイルフィルタを装着した場合、(2)は同じエンジンのオイルフィルタを使用しない場合である。発電機の場合は、自動車ほど過酷な使用条件でなく、しかも測定方法が走行距離でなく使用時間のため、一概に比較することは適当でないかも知れないが、図7のSD級オイルは、比重値は少し違うものの、変化の状態は発電機のフィルタ装着状態の場合と同じような結果である。CD級オイルの測定結果は、発電機のフィルタを使用していない状態に似た傾向を示しており、ディーゼルエンジンは生成物が多いことを表している。

## 5 おわりに

本実験からは次のようなことが言える。自動車の走行距離が増すごとに、フリーラジカルが増加し、オイルの劣化が進む。そして、ラジカルの増加とともに比重も大きくなる。SD級、CD級それぞれの、オイルの劣化の進み度合と比重の変化には、相関関係のあることが確認できた。

その他、CD級オイルでは、ラジカルや比重が0~4000kmあたりまで増加し、その後の1000km程は変化の少ない状態にあったものが、5000km以後再び増え続けている。坂本<sup>2)</sup>らのSD級オイルを使った走行実験では、4000kmを越えるあたりから、清浄分散剤の効果が衰え始め、粘度が増加しはじめると報告されている。測定内容の違う我々の実験では、同じSD級オイルには、そのような傾向は現れていないが、CD級オイルでは、この報告とほぼ一致する傾向を示している。生成物の多いディーゼルエンジンでは、清浄分散作用をつかさどる添加剤が消費してしまったか、もしくはその作用が飽和状態になっていることが考えられる。

今回行った測定の目的は、自動車の走行距離数によって、エンジンオイルの性状がどのように変化するかを定性的につかむところにあったが、測定したオイルの種類が少ないので、今後はサンプルオイルの種類を増し、手持ちの計測機器で行うことのできるpH、粘度、熱容量などの測定も行い、より多くのデータを基にして総合的に検討することができるよう、本実験を継続して



岡田・福井・大脇・土田・桜山：自動車用エンジンオイルの劣化

行っている。

#### 参 考 文 献

- 1) 小川 勝, 潤滑油及び潤滑, p.137, 海文堂
- 2) 坂本定男, 高島 俊, 畑中秀夫, 内燃機関, Vol.17, No.205, 1987