

自動車用エンジンオイルの性状変化 (示差走査熱量計による分析)

土田 茂雄, 福井 稔, 大脇 澄男
岡田 俊治, 桜山 一倉

1 はじめに

オイルは使用されるにしたがって添加剤の消費, 混入物による汚損, 炭化水素の化学変化等をおこす。その結果, オイルの性状や性能は次第に変化してゆく。オイルの性状や性能の変化を測定することはオイルの劣化の程度を推定するための有力な手段となる。ここでは, 熱分析によって種々の劣化オイルの酸化安定性を測定し, 劣化の程度と酸化安定性との関係について調べた。

熱分析によるオイルの酸化安定性の評価は, エンジン試験による方法に比べて非常に短時間ででき, 操作が簡単である。まだ完成された手法ではないので, 測定条件等を改善し評価の正確さを向上させるなど検討しなければならない点もあるが, エンジン試験に代わる方法としては有効な方法と思われる。これまでの研究によれば示差走査熱量計 (DSC) を用いて高圧の酸素の下で行う熱分析は特に有効であり, その応用も試みられている。たとえば, R. E. Kauffman 等は使用中のタービン油の酸化安定性を DSC によって測定し, オイルの交換時期決定に役立てようと検討した⁽¹⁾。その方法は高圧下で行う方法であるから装置が高くつく欠点がある。また安全性の点からも常圧で行う方法が好ましい。ここでは常圧下でも有効と思われる DSC の測定条件を見出し, この条件下で種々の劣化したエンジン油の酸化安定性を測定した。

測定はまず実験室的に加熱劣化させたエンジン油について, 加熱時間と酸化安定性の関係を調べた。次に実車走行によって劣化させた使用中のオイルについて, 走行距離と酸化安定性の関係を調べた。これらの結果から熱分析法がオイルの劣化の推定法として有効かどうかを検討した。

2 測定原理と実験方法

測定には理学電機製の示差走査熱量計 DSC8230B を使用した。測定原理は次のとおりである。図 1 に示すように, 測定試料と基準物質を熱的に均一な電気炉内に置き, ヒーターによって両者を同時に一定の速度で昇温する。ある温度で測定試料が化学変化を起し熱を発生すると, 熱的に安定な基準物質との間に温度差を生じる。この温度差は, セル内の金属プレートを通して測定試料から基準物質に流れ込む熱流によって, 次第に緩和されてゆく。基準物質と測定試料の間を流れる単位時間あたりの熱量, つまり試料が発生した単位時間あたりの熱量は, 対流, ふく射に

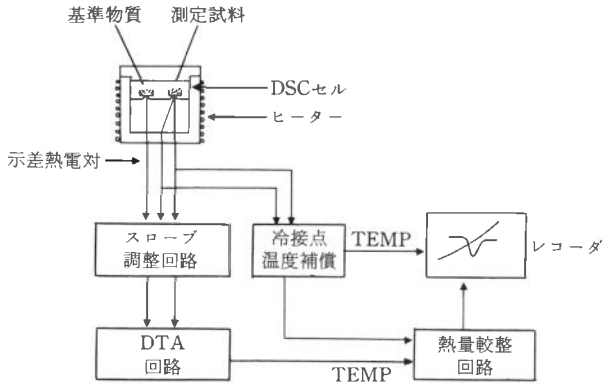


図1 DSCの原理

いま不活性ガスのもとで試料容器に密封したオイルを基準物質に選び、酸素ガスのもとで密封した同一オイルを測定試料に選んで昇温を開始すると、測定試料側では、ある温度でオイルと酸素が酸化反応を開始し熱を発生し始める。一方、基準物質側では、不活性ガス下にあるので安定で酸化反応を起こさない。その結果両者の間にわずかな温度差を生じるので、測定試料の温度とその温度における単位時間あたりの反応熱の関係を動的に観察することができる。

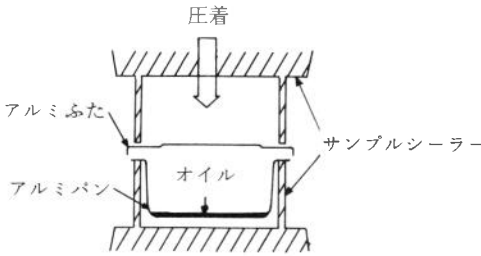


図2 測定試料の密封

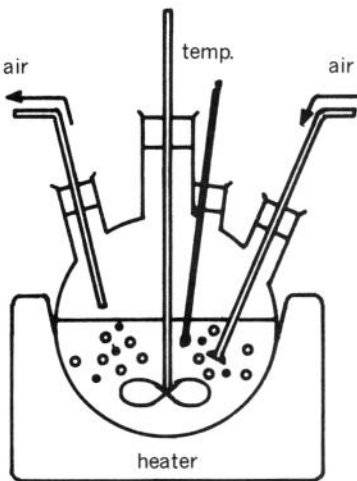


図3 加熱劣化の方法

よる熱伝達を無視できるとすれば、基準物質と測定試料の温度差に比例するはずである。DSCは基準物質と測定試料の温度差を示差熱電対によって検出してDTA回路で増幅し熱量較正回路によって単位時間あたりの熱量に換算してレコーダーに出力する。したがって、試料温度とその温度で単位時間あたりに発生した発熱量との関係を動的に計測し記録することができる。

次に測定方法と条件について述べる。図2に示すような容量約23 μ lのアルミ製容器(アルミパン)に劣化オイルを0.5~1.5mg採る。つぎにパンにアルミ製のフタをし、サンプルシーラーでフタと容器を圧着して劣化オイルを雰囲気ガスとともにパン内に密封する。気密は3気圧に耐える。このような試料を2つ用意する。このうち一方は雰囲気ガスとして酸素を、もう一方は窒素を使用する。酸素ガスのもとで密封した試料をDSCセルの測定試料側に、窒素ガスのもとで密封したものを基準物質側に置いて測定を行う。試料の昇温速度は常温~100 $^{\circ}$ Cまでが20 $^{\circ}$ C/min、100 $^{\circ}$ C~260 $^{\circ}$ Cまでが2 $^{\circ}$ C/minの割合である。

加熱による劣化オイルの調製方法は次のとおりである。図3に示すように、容量500mlの4つ口フラスコにオイル約400mlを入れ、攪拌機で攪拌し常温の空気を約1.5 l /minの割合で吹込みながら約90時間マントルヒーター上で182 \pm 2 $^{\circ}$ Cに加熱して劣化させた。測定用試料を1~4時間の任意の時間間隔でフラスコから少量ずつ採取した。実験に供したオイルの種類は市販のSD級10

W-30オイルおよび酸化防止剤を0%, 0.5%, 1.0%, 2.0%添加したベースオイルである。酸化防止剤には2,4-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール (DBMP) の市販特級試薬をそのまま用いた。実験に供したベースオイルの性質は表1のとおりである。これらのオイルのうち, SD 級10W-30オイルを除きベースオイルはすべてオイル加熱中に粘性のあるタール状スラッジに混じって茶色の粒子状沈澱を生じたので, 遠心分離によって沈澱を除いてから DSC による分析および動粘度の測定を行った。動粘度の測定には逆流型キャノンフェンスケ粘度計を用いた。

これらの測定に加えて, DBMP を1%添加したベースオイルについては, 加熱劣化時間と DBMP の消費の関係を追跡した。DBMP の定量には高速液体クロマトグラ

フを使用した。測定条件は池田等の行った分析例⁽²⁾を参考にした。測定装置および測定条件は次のとおりである。なお分析が1回終了するたびにカラムを100 μ l の THF で洗浄した。

装置	送液ポンプ	島津 LC-6A
	検出器	島津 SPD-6AV
	カラム	Shim-pack CLC-ODS
条件	移動相	アセトニトリル (57%) - 水 (43%)
	移動相速度	1.7ml/min
	検出器波長	260nm
	カラム温度	55 $^{\circ}$ C
	測定試料	オイルの5% THF 溶液を5 μ l 注入

表1 ベースオイルの性質

項目	油名	MCP-22	試験法 JIS-K
	比重	15/4 $^{\circ}$ C	0.857
色	ASTM	L 0.5	2580
引火点 (C.O.C) $^{\circ}$ C		200	2265
粘度	@ 40 $^{\circ}$ C	21.02	2283
	@ 100 $^{\circ}$ C	4.200	"
粘度指数		102	"
流動点 $^{\circ}$ C		15.0	2269
全酸価 mgKOH/g		0.01	2501
イオウ分 wt%		0.07	2541
アニリン点 $^{\circ}$ C		105.0	2256
環分析 (n-d-m)	%CA	1.3	ASTM D-3238
	%CN	31.7	"
	%CP	67.0	"

表2 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	使用オイル
ガソリン車	A	E-WPB 310	A15	1480cc	80000 km	主に通勤	SD 級10W-30番 SE 級10W-30番
	B	E-AE91	5A-F	1498cc	25000 km	主に通勤	SD 級10W-30番
ディーゼル車	C	K-LA4SS	S2	2200cc	95000 km	主に通勤	CD 級30番

実車走行によって劣化させたオイルについては熱分析のみを行った。これらの試料は0～10000 kmまで、約500km走行する毎にクランクケースから使用中のオイルを少量ずつ採取して得た。実験に供したオイルの種類は、SD 級10W—30番、SE 級10W —30番、CD 級30番である。使用した車両の諸元は表2のとおりである。

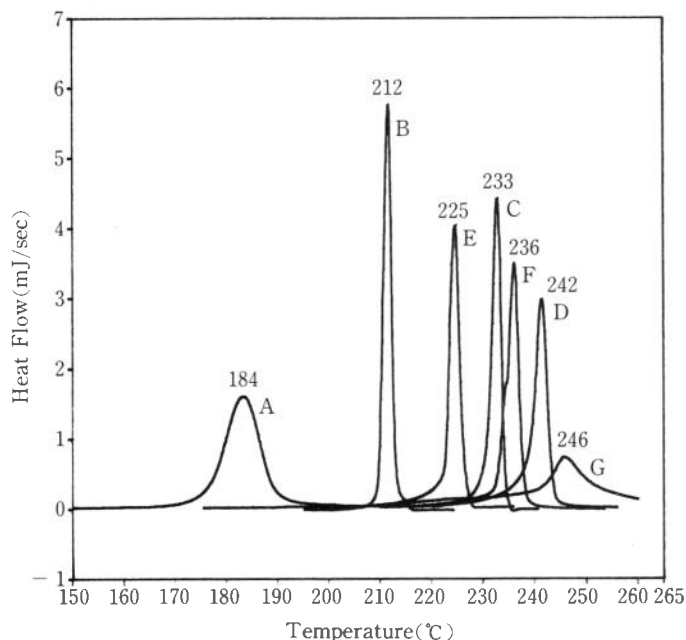


図4 新油の発熱曲線

図中の数値は発熱ピーク温度を示す。A:ベースオイル, B:DBMP0.5%添加したベースオイル, C:DBMP1.5%添加したベースオイル, D:DBMP 4%添加したベースオイル, E:SD級オイル, F:CD級オイル, G:SE級オイル

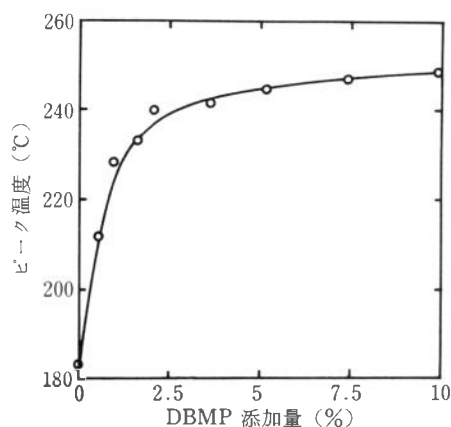


図5 DBMP を添加したベースオイルの酸化安定性

3 測定結果

種々の新しいエンジンオイルの発熱曲線を図4に示した。図の横軸は試料オイルの温度であり、縦軸はその温度で単位時間あたりに発生する反応熱を示す。図4に示したオイルの種類はSD 級, SE 級, CD 級の市販エンジンオイル, ベースオイル, および DBMP を添加したベースオイルである。

図4に示したように、DBMP 無添加のベースオイルに比べて酸化防止剤を含んでいる市販オイルの方がより高温側で発熱が始まる。また、ベースオイルに DBMP を添加すると、より高温側で発熱することがわかる。このように、酸化安定性が良いオイルほど、高温

側で酸化反応を開始するので、発熱開始温度を求めればオイルの酸化安定性を評価できる。今回の測定では発熱開始温度の代わりに、発熱ピークの温度を酸化安定性の指標とすることにした。

図5には、DBMP の添加量とベースオイルの発熱ピーク温度（酸化安定性）の関係を示す。添加量は0～10%の範囲である。添加量が増加するにつれて発熱ピーク温度は急激に上昇するが、しだいに発熱ピーク温度の上昇が鈍くなる。今回の場合約2%までは DBMP の添加によってピーク温度は急激に上昇する。

3.1 加熱劣化させたオイルの熱分析と測定結果

SD 級10W-30番オイルの発熱曲線が加熱時間によってどのように変化するかを図6に示した。なお曲線の変化が見やすくなるように各曲線を縦軸方向に少しずつずらして描いてある。図7に

はSD 級10W-30番オイルとDBMP 無添加のベースオイルについて、加熱時間と発熱ピーク温度の関係を示した。図7によると、SD 級オイルとベースオイルでは傾向が全く異なる。SD 級オイルでは加熱が始まると発熱ピーク温度が低下し始め、加熱時間が約18時間のとき最小値を示した。その後、発熱ピーク温度は加熱時間の増加につれてほぼ直線的に向上する。ところが、DBMP

無添加のベースオイルでは加熱が始まった最初から発熱ピーク温度が上昇してゆく。この違いは酸化防止剤が添加されているかどうかによって生じると推察された。そこでDBMPを添加したベースオイルについて同様な測定を行った。その結果を図8に示す。図8よりベースオイルにDBMPを添加するとベースオイルの発熱ピーク温度もSD 級と同じく劣化によって最初は低下し、最小値を経て向上する関係が得られることがわかる。最小値が現れる加熱時間はDBMPの添加量によって10時間(0.5%), 18時間(1.0%および2.0%)のようにわずかに異なった。また、発熱ピーク温度の最小値は劣化していない無添加のベースオイルの値に近い値を示した。

加熱劣化によって、オイルの外観は次のように変化した。DBMP 無添加のベースオイルでは約1

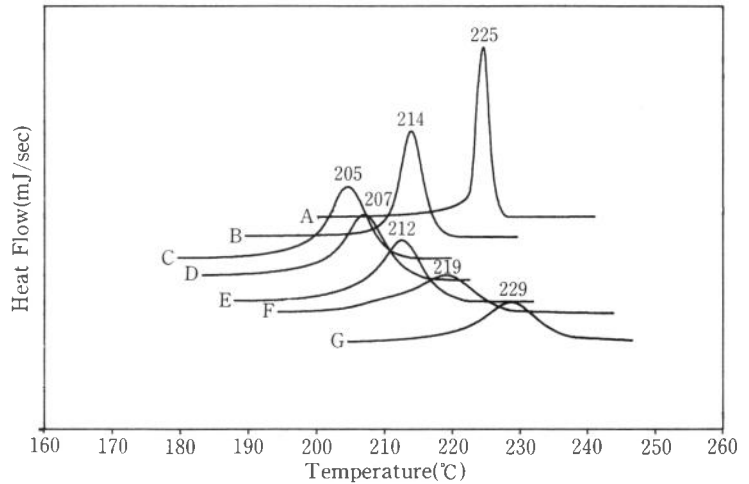


図6 加熱劣化オイルの発熱曲線 (SD 級オイル)
 図中の数値は発熱ピーク温度を示す。加熱時間(hr)はそれぞれ次のとおり。
 A: 0 B: 4.7 C: 15.9 D: 32.5 E: 46.1 F: 67.1 G: 96.0

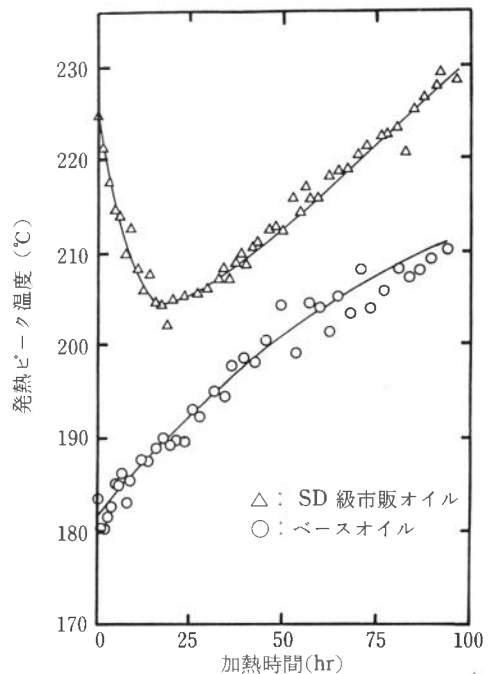


図7 加熱時間とピーク温度の関係 (SD 級市販オイルとベースオイル)

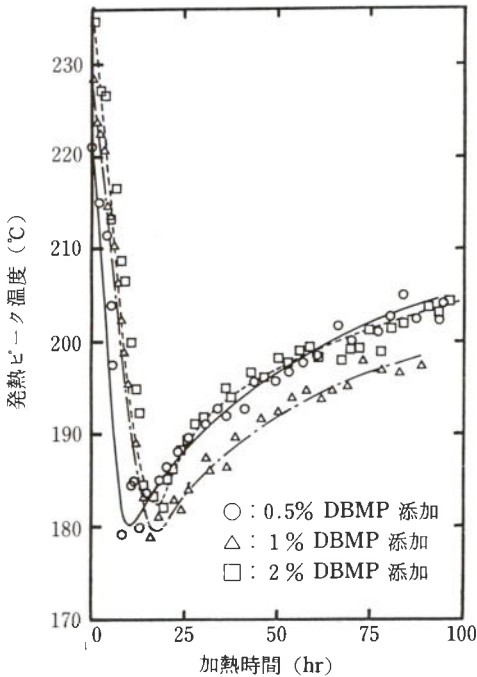


図8 加熱時間とピーク温度の関係 (DBMPを添加したベースオイル)

時間加熱したときうすいコハク色に着色した。2時間で濃いコハク色になり褐色のモヤモヤが下層に蓄積した。このモヤモヤは粘度が高く、よくふり混ぜると消えてしまった。3時間で褐色を呈し、細かい粒子状の褐色沈澱を生じた。加熱時間の増加につれて沈澱の量は増加し、オイルの色は濃さを増し最後には黒褐色に変化した。一方 DBMP を添加したベースオイルでは最初の7~10時間までほとんど色相が変化しなかった。その後わずかずつ着色し12~16時間でうすいコハク色に変化しモヤモヤを生じるようになった。沈澱を生じたのは13~18時以上で、その後加熱時間の増加につれて色相は茶褐色から次第に黒褐色に変化した。沈澱を生じ始める加熱時間は酸化安定性が最小値を示す加熱時間とはほぼ一致するか最小値を示す少し前に沈澱を発生し始めるようである。

次に DBMP の残存量を測定した結果について述べる。オイルのクロマトグラムを図9に示した。

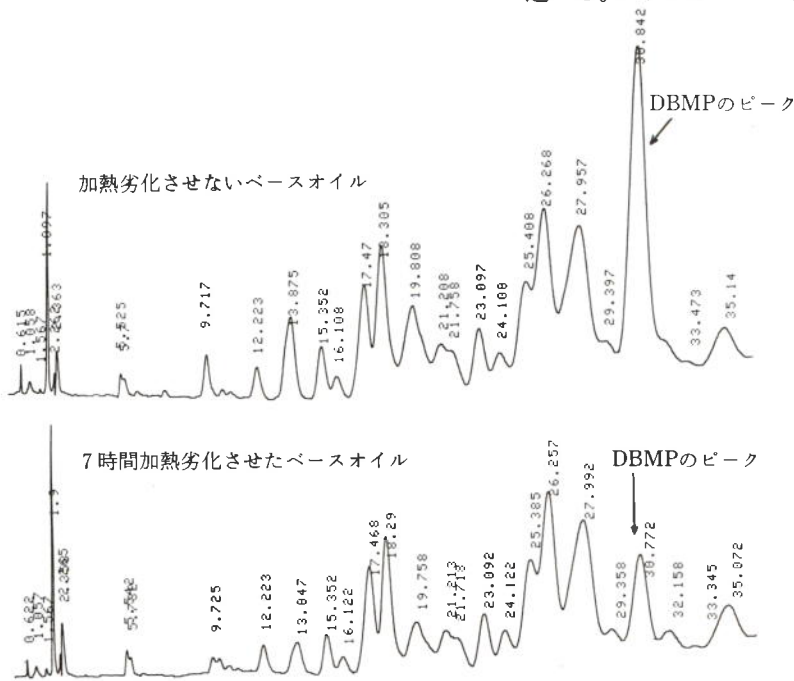
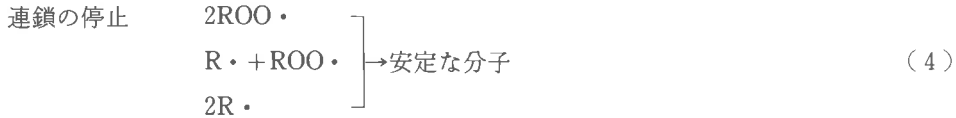
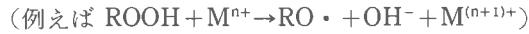
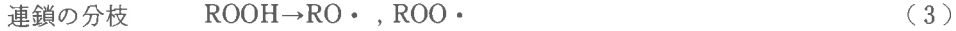
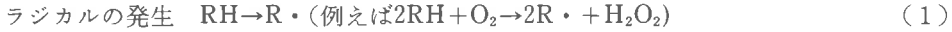


図9 ベースオイルのクロマトグラム (DBMP 1%添加)

図9によれば、加熱劣化させたオイルでは新しいオイルに比べ、DBMP のピークの高さが顕著に減少していることがわかる。このピークの高さを加熱時間に対して表したのが図10である。分析結果から約15時間の加熱劣化で DBMP は完全に消費されてしまうことがわかる。この結果について述べる前にオイルの酸化反応と DBMP の酸化防止機

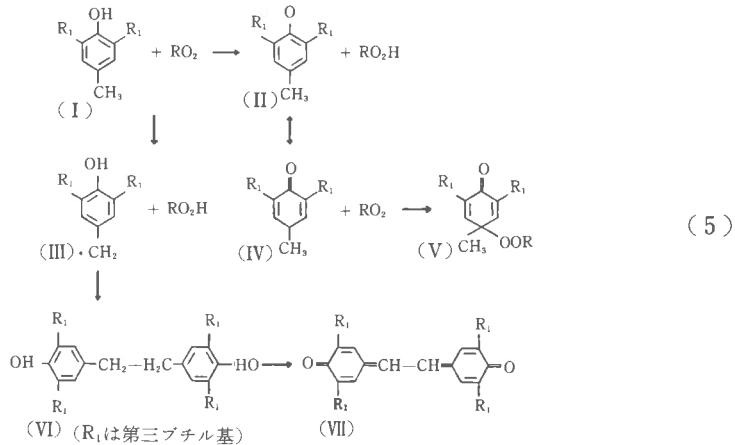
構について簡単に述べておく。

酸化は多くの複雑な素反応を経て進行するが, その主要な反応をまとめると次式のようなものである。



ただし, 式中の RH はオイルの分子を M^{n+} は金属イオンを示す。

オイルは (2) 式に示された連鎖反応によって酸素を吸収し酸化されていく。連鎖反応の担体はヒドロペルオキシラジカルであり, 文献によれば DBMP は次に示す (5) 式のようにヒドロペルオキシラジカルを捕捉しこれを不活性化することによって酸化反応を抑制する。



DBMP はラジカルを捕捉すると化合物 (II) ~ (VII) に変化する。(II) ~ (VII) の化合物のうち (IV) はさらにヒドロペルオキシラジカルを捕捉し酸化を抑制する効果を持つ。本実験で分析した DBMP は化合物 (I) である。(I) が消失しても (IV) の化合物が残存していれば酸化防止性は未だ残っていることになる。したがって, 本実験の分析結果から酸化防止能力が完全に消失する時間を判断することはできないが, 図10によれば15時間以上加熱劣化したオイルはかなり DBMP の効力が失われていることが推察できる。

SD 級10W-30番オイルおよびベースオイルの動粘度

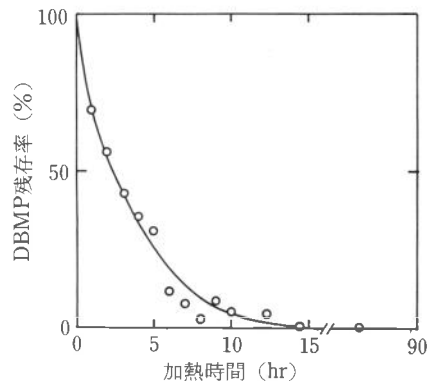


図10 加熱時間と DBMP の残存率の関係 (DBMP を 1% 添加したベースオイル)

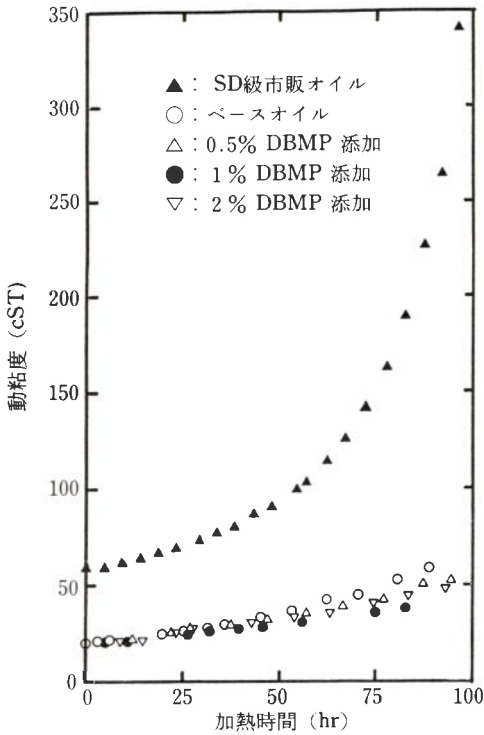


図11 加熱時間と40°Cにおける動粘度の関係

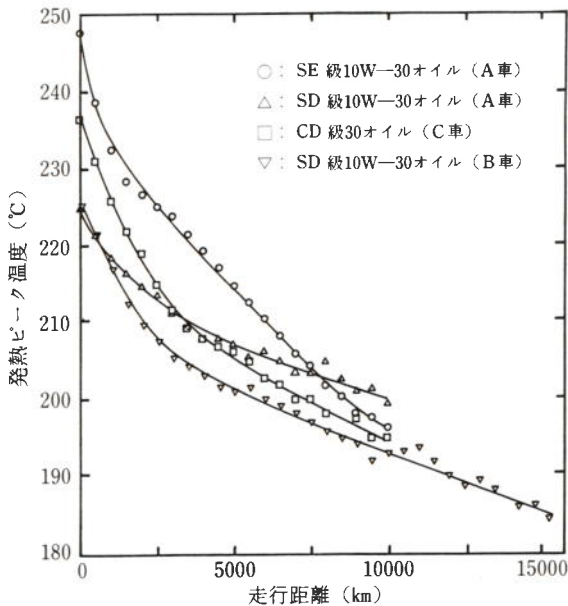


図12 走行距離とピーク温度の関係

が加熱によってどのように変化するかを図11に示した。ベースオイルおよびDBMPを添加したベースオイルは、加熱によって実際にはかなり劣化が進んでいると考えられるにもかかわらず、図から明らかなように粘度はわずかに増加しただけであった。

3.2 実車走行によって劣化させたオイルの熱分析結果

図12に実車走行に供したオイルについて、DSC測定による発熱ピーク温度と走行距離の関係を示す。図12に示す傾向は加熱劣化の場合と大変違っている。加熱劣化の場合には劣化が進むにつれ発熱ピーク温度は最初低下し、最小値を経て上昇した。ところが、実車走行による劣化では走行距離が増加するにつれ発熱ピーク温度が減少し続け、発熱ピーク温度の最小値は現れなかった。

図12に示すように同じSD級オイル使用のA車とB車を比較すると前者に比べ後者が早く酸化安定性が低下することがわかる。さらに、SE級(A車)とSD級(A)車を比較すると、7500kmまではSD級に比べSE級が酸化安定性が良いが、7500kmを超えると逆にSD級の方が酸化安定性が良くなっている。測定例が少ないので断定することはできないが、同一オイルでも車種、使用条件等が異なったり、同一車種でもオイルの種類が異なると走行距離の増加によるオイルの酸化安定性の低下の様子が異なることがわかる。

4 検討と考察

4.1 発熱曲線について

熱分析によって得られる発熱曲線が図4

のような形になるのは次のような理由によると考えられる。試料の温度が上昇するとパン内のオイルと酸素が反応を開始し、温度の上昇とともに反応速度は増加する。オイルと酸素の量は化学量論的に等量ではなく一方が過剰で、他方が不足している。したがって反応が進行すると一方の濃度は著しく低下する。反応の速度は反応にあずかる両者の濃度に比例するから、一方の濃度が著しく低下すると反応速度は低下してしまい、反応し尽せば反応は停止する。したがって、単位時間あたりの発熱量は初めは増加し、ピークに達した後減少し、やがて零になる。今回の測定条件ではオイルが酸素に対して過剰になっていると考えられる。その根拠は次の理由による。一度測定を終えた測定試料を、再度同じ条件で測定しても全く発熱ピークが認められないのに、パンを開封してこのオイルを別のパンに密封し直して再度測定すると、ピークの温度はわずかに移動するけれどもほぼ同じ形の曲線が得られ、さらにそのときの総発熱量は一回目の測定値とほぼ同じ値になるからである。つまり、酸素が消費し尽されたので酸素を加えて改めて測定すると再び酸素を吸収し尽すまで反応すると考えられる。発熱量は約400mJで、測定するたびにほぼ同じ値であった。これはパンに封入された酸素量によって反応量が決まることを示していると思う。

4.2 加熱劣化させたオイルの実験結果について

図7に示したように、DBMP無添加のベースオイルを加熱劣化させた実験では、加熱時間が増加するにつれ発熱ピークが温度が上昇した。ところが図8に示したように、DBMPをあらかじめ添加したベースオイルでは、加熱時間が長くなるにつれ発熱ピーク温度が低下し、さらに加熱を進めると最小値を経て発熱ピーク温度が上昇する関係が得られた。両者の違いはオイル中にDBMPが添加されているかどうかである。このことから、後者のオイルにおいて、最初に加熱によって発熱ピーク温度が低下するのはDBMPと深い関係があることがうかがえる。すなわちDBMPが加熱劣化によって消費されるとオイルの酸化安定性が低下するのでピーク温度は低下する。この影響がピーク温度を上昇させるさまざまな効果より大きいからピーク温度が低下するものと推察される。市販のSD級10W-30番オイルにおいても、配合されている酸化防止剤が加熱によって消費されるから図7に示したように加熱劣化の初期にピーク温度が低下するのであろう。

DBMP無添加のオイルは1時間の加熱劣化で着色し始め、3時間の加熱で沈澱を発生し始めた。一方、DBMPを添加したオイルでは、7~10時間の加熱時間までは着色しなかった。沈澱を発生し始めた加熱時間は13~18時間以上で、この時間はピーク温度が最小値を示す加熱時間とほぼ一致した。これらのオイルで発生した着色および沈澱の原因物質はおそらくオイル自身の酸化物である。特に沈澱の発生は急速な酸化物の生成を表していると考えられる。このことから次のような推察ができる。前者のオイルは酸化防止性が付与されていないので加熱開始後すぐにオイル自身が急速に酸化され始める。そのために短時間内に着色し続いて沈澱を生じるのであろう。後者のオイルでは、加熱劣化の初期にはDBMPの作用によってオイル自身の酸化はかなり抑えられるが、加熱時間が増加するにしたがってDBMPが消費されるのでその効果は減少していく。

DBMP がほとんど消費されたとき酸化防止性はほぼ完全に消失するのでオイル自身が急速に酸化され始めるであろう。その結果、沈澱が発生する。そして DBMP の酸化防止性が完全に消失したとき、発熱ピーク温度が最小値を示すと考えられる。

DBMP を1%添加したベースオイルでは、ピーク温度が最小値に達する加熱時間は18時間であった。前述のように DBMP の酸化防止性が消失したとき、発熱ピーク温度が最小になるとするならば、このオイルでは約18時間の加熱で DBMP の酸化防止性が消失したことになる。図10に示したように、このオイル中の DBMP を分析した結果によれば、約15時間以上加熱させると DBMP は消費されてしまう。したがって、DBMP の酸化防止性が消失したとき発熱ピーク温度が最小になるという推察は、この分析結果と矛盾しない。

DBMP 無添加のベースオイルにおいて加熱の最初から発熱ピーク温度が上昇したり、酸化防止剤を添加したオイルにおいてある時間以上加熱すると発熱ピーク温度が上昇するのはオイル自身の酸化によるものであろう。例えばオイル自身が酸化される時、オイルのうちまず酸化され易いものから順に酸化され、酸化されにくいものほど後に酸化されるとすれば、劣化するにつれ発熱ピーク温度は次第に上昇する。あるいは、酸化によってベースオイル中に含まれるある種の炭化水素が変化し、より酸化されにくい成分に変質するか、酸化防止剤のような働きを示す化合物ができることもこの原因として考えられる。原因については今後の究明が必要であるが、この現象は大変興味深い。

図11に示したように、ベースオイルおよび DBMP を添加したベースオイルは SD 級10W30番オイルに比べて動粘度の増加は極めてわずかであった。これらのオイルは前述のように沈澱を分離した後、粘度を測定した。そのために、粘度増加が顕著に現れなかったと考えられる。この粒子状沈澱の原因物質はおそらくオイル自身の酸化物であり、これらが何らかの反応で粒子状沈澱となってオイルから分離したのであろう。SD 級10W-30番オイルのように清浄分散剤が配合された市販オイルでは酸化によって生じた沈澱原因物質が油中に分散浮遊したまま高分子化しオイルの粘度を増加させるが、ベースオイル等ではこれらが沈澱分離するから、遠心分離したオイルの動粘度が増加しないのであろう。

これまでに述べた推察をもとに、加熱劣化時間とピーク温度の関係について説明すると次のようになる。酸化防止剤が配合されたオイルを加熱劣化させると、劣化が進行するにつれてまず酸化防止剤が消費されるのでピーク温度は低下する。酸化防止剤の効力が完全に失われた時、すなわち添加剤の寿命が尽きたとき酸化安定性は最小になる。このとき発熱ピーク温度は最小値を示す。さらに劣化させると酸化防止剤の効力がないのでオイルが急激に酸化され始め、酸化物を形成し、これが沈澱の原因物質となる。酸化がこれ以上進むとオイルは酸化されにくくなり発熱ピーク温度が上昇し始める。

4.3 実車走行による実験の結果について

実車走行による実験では発熱ピーク温度の最小値が現れず、発熱ピーク温度は走行距離の増加

とともに減少し続けた。そのためにオイルの寿命を判定することができなかった。これは加熱劣化の場合と大きく異なる点である。このような違いが現れた理由は次のように考えられる。実車走行ではオイルの劣化過程に燃焼ガス中の NO_x , 未燃焼ガソリン等がブローバイガスを通してオイルに混入し, さらにオイルは金属と接触する。これは実験室的に加熱劣化させた酸化条件と著しく異なる点である。ガソリンの酸化物, 未燃焼ガソリン, NO_x 等はオイルの酸化劣化を著しく促進させる効果を持ち, オイルに溶け込んだ金属イオンは酸化の触媒となるからこれらはオイルの酸化安定性を低下させる効果を持つ。この効果は金属ナフテン酸塩, 酸化したガソリン, NO_x の存在下でオイルの熱分析を行った James A. Walker⁽³⁾ や S. M. Hsu⁽⁴⁾ 等の報告からも明らかである。走行距離が増すにつれ, オイル中に蓄積する NO_x , ガソリン分, 金属イオンの量は増加するから, 走行距離の増加につれ発熱ピーク温度を低下させる効果は大きく作用する。もし酸化防止剤の効力が消失する程度にオイルの劣化が進み, 発熱ピーク温度が上昇する領域に入っていたとしても, オイル中に混入する成分の効果が発熱ピーク温度の上昇以上に優勢に作用すれば, 発熱ピーク温度が上昇する領域は現れないし走行距離が長くなるにしたがい減少し続けることになる。

このようにブローバイガスを通してオイル中に混入する成分の影響が劣化の判定に強く作用したことが考えられるので, これを確かめるために次ような検討が必要と思う。実車走行によって劣化した試料を, 例えば $150\sim 180^\circ\text{C}$ で $1\sim 2$ 時間さらに加熱劣化したものについて熱分析を行い, その発熱ピーク温度を加熱処理する前の同一試料の発熱ピーク温度と比較する。もし酸化防止剤が消耗し尽していれば発熱ピーク温度は加熱処理によってわずかに上昇するであろうし, 酸化防止剤が残っていれば逆に低下するであろう。この方法によって, 今回の走行実験の範囲内で配合された酸化防止剤が消耗しているかどうかを推測できると思うので, 次の機会に検討したい。

実車走行で発熱ピーク温度の最小値が現れなかった原因としてもうひとつ考えられるのは走行距離である。加熱劣化と実車走行による劣化条件では油温が著しく違う。SD 級オイルは油温 182°C で約18時間加熱劣化させたとき発熱ピーク温度の最小値に達したが, この加熱時間を実車による走行距離に置換えると何kmに相当するかは不明である。今回の実験では最大15000kmまで走行したが, これではまだオイルに配合された添加剤の酸化防止性が消失していないかもしれない。さらに走行実験を続ければ最小値が現れるかもしれないので実験を継続したい。

5 ま と め

今回の実験では添加剤によってオイルに付与された諸性能のうち酸化防止性に焦点を絞り, オイルの酸化安定性の変化を測定することによって劣化の程度を推定しようと試みた。そのために酸化防止剤として DBMP を添加したベースオイルを実験室的に加熱劣化させ, 実車走行によって劣化した市販オイルを準備し, これらの試料について熱分析を中心に種々の測定を行った。その結果つぎのことが明らかになった。

(1) 今回実験に使用したベースオイルと DBMP の組合せでは約 2% ぐらいまでの添加量が効率のよい範囲であると推定された。

(2) 加熱によってオイルを劣化させると最初は酸化安定性が低下する。そのおもな原因は酸化防止剤が消費されるためと考えられる。さらに劣化が進むと最小値を経て逆に酸化安定性は向上する。最小値に達する時間がおそらく酸化防止性が消失した時期と推察される。今回実験に使用した市販の SD 級オイルでは最小値に達する時間は 182°C の加熱で、およそ 18 時間であった。

(3) 実車走行による実験では走行距離とともに酸化安定性が低下し続け最小値は現れなかった。したがって、今回の方法では実車走行において酸化防止性の失われる時期を推定することはできないことがわかった。その解決には、さらに走行実験を継続する必要もあるし、例えば分析に先だって試料を加熱処理するなど新たな測定が必要である。

本実験に使用したベースオイルは株式会社マルエイの野田政博氏、丸栄石油株式会社の岡田憲峯氏を通じて出光興産株式会社名古屋支店から提供してもらった。ここに記載し感謝の意を表します。

参 考 文 献

- (1) R. E. Kauffman, W. E. Rhine ; Lubrication Engineering 44,154 (1988)
- (2) 池田ほか；トライボロジー会議予稿集, 209 (May, 1990)
- (3) James A. Walker and Wing Tsang ; S. A. E Paper No. 801383, 445 (1981)
- (4) S. M. Hsu, A. L. Cummings, D. B. Clark ; S. A. E Special Publication Paper No. 821252, 127 (1982)