

自動車用エンジンオイルの性状変化 ——ディーゼルエンジンの場合

岡田俊治・土田茂雄・福井 稔
大脇澄男・桜山一倉

1. はじめに

自動車用エンジンオイルは、年々その使用条件が厳しくなり、より高性能化が求められている。そして使用に関しては、オイルの酸化とか劣化とよばれる性状変化が発生するため、自動車メーカーあるいはオイルメーカーが指定した一定の走行距離または使用時間で交換することが義務づけられている。このオイル交換は、適正な時期に行うことによる省資源、そして廃油の処理にかかる環境保全の観点から大変重要な問題といえる。

エンジンオイルの交換を一定の時期に行うよう義務づけられているとはいいうものの、その根拠は必ずしも明確に示されていない。我々は、この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、車両走行距離によるオイルの性状変化について各種の測定を行い、今までに粘度、比重についての測定結果¹⁾と粘度、比重、E S R (Electron Spin Resonance : 電子スピン共鳴)についての測定結果²⁾を報告した。

前回までは、ガソリンエンジン車2台とディーゼルエンジン車2台の測定結果を報告したが、今回は、3台のディーゼルエンジン車（自家用乗用車）で走行実験し、前回までは試用しなかったC E 級を含む3種類のオイルについての粘度、比重、E S R 測定結果をまとめたところ、ディーゼルエンジン特有の傾向がみられたのでここに報告する。

2. オイルの劣化

今回の実験に使用したエンジンオイルは、いずれの種類も鉱油をベースオイルとしている。この場合その組成は非常に多くの炭化水素群から成り立っている。このオイルの酸化反応はフリーラジカルの連鎖反応で進行する³⁾。この酸化反応の系中のラジカルは、そのほとんどが各種のヒドロペルオキシドであることが知られている。自動車用エンジンの場合、燃焼による熱や金属などの影響で、この自動酸化反応がより促進されるものと考えられる。この他、自動車の場合は、燃焼生成物の蓄積や混入物による汚損、機械的せん断などによってエンジンオイルの劣化が進行する。

3. 測 定

測定のためのサンプルオイルの採取の方法は文献 1), 2) と同じ要領で、500km走行毎に温間時にオイルパンから 2 ~ 3 cc採取した。

我々は、このサンプルオイルの粘度や比重を測定することにより、燃焼生成物や混入物によるオイルの汚損の変化を、そして ESR の測定によって、オイルの酸化の変化を観測することができると考え、それらの測定を行った。

表 1 測定したエンジンオイルの種類

区分	API 分類	SAE 分類
ディーゼルエンジン用 オイル	CB	30
	CD	30
	CE	10W-30

実験用として使用した 3 種類のオイルはすべて S 社の製品で、その種類を表 1 に示す。また、走行実験用として使用した車両は表 2 の 3 台で、1 台当り 2 種類のオイルを試用した。

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 (cc)	実験開始 走行距離 (km)	使用条件
ディーゼル車	C 車	K-LA4SS	S2	2200	95000	主に通勤
	D 車	N-LS111	2L	2440	98000	主に通勤
	E 車	N-LX60	L	2180	120000	主に通勤

なお、C 車の CB, 30 オイルの場合は、8000km 走行以後多量のプローバイガスがオイルレベルゲージのガイドパイプから抜ける状態となってしまったが、そのまま 10000km まで走行し、オイルのサンプリングを続けた。この場合、走行中オイルレベルゲージガイドからオイルが吹き出る状態が続き、急激にオイルが減少したので、オイルの劣化に影響することも考えられる。また、E 車の CB, 30 オイルの場合は、6500km を過ぎたところでオイルプレッシャーランプが点灯したため、そこで走行実験を中止したので、以後のデータが記されていない。後に点検したところ、オイルプレッシャースイッチの作動不良であった。スイッチ本体の不良（スプリングの衰損）の他、燃焼生成物の影響も考えられる。

3-1 粘度測定

2 ~ 3 cc のわずかなサンプルオイルですべての測定を行うため、粘度測定では、改良型ミッセル粘度計⁴⁾を用いて測定した。この改良型ミッセル粘度計の特徴は、ごく少量（数滴）のサンプ

ルがあれば粘度の測定ができることである。測定方法は、カップにサンプルオイルを数滴たらし、その上にボールを置き、ボールにカップを粘着させてから持ち上げ、カップがボールから離れる瞬間までの粘着時間を測定する。カップとボールの2面間のサンプルオイルの粘度が高いほど測定時間が長くなる。実際の測定では、測定温度を一定にするため、恒温槽の中で測定した。測定温度は、測定しやすい数十秒の粘着時間になるよう34°Cに設定した。

測定による誤差を考慮して、1点のサンプルで10回の粘着時間測定を行い、その測定結果の中から最大値・最小値をカットして平均値を計算し、粘着時間の測定値とした。この粘着時間と走行距離との関係を図1に示す。

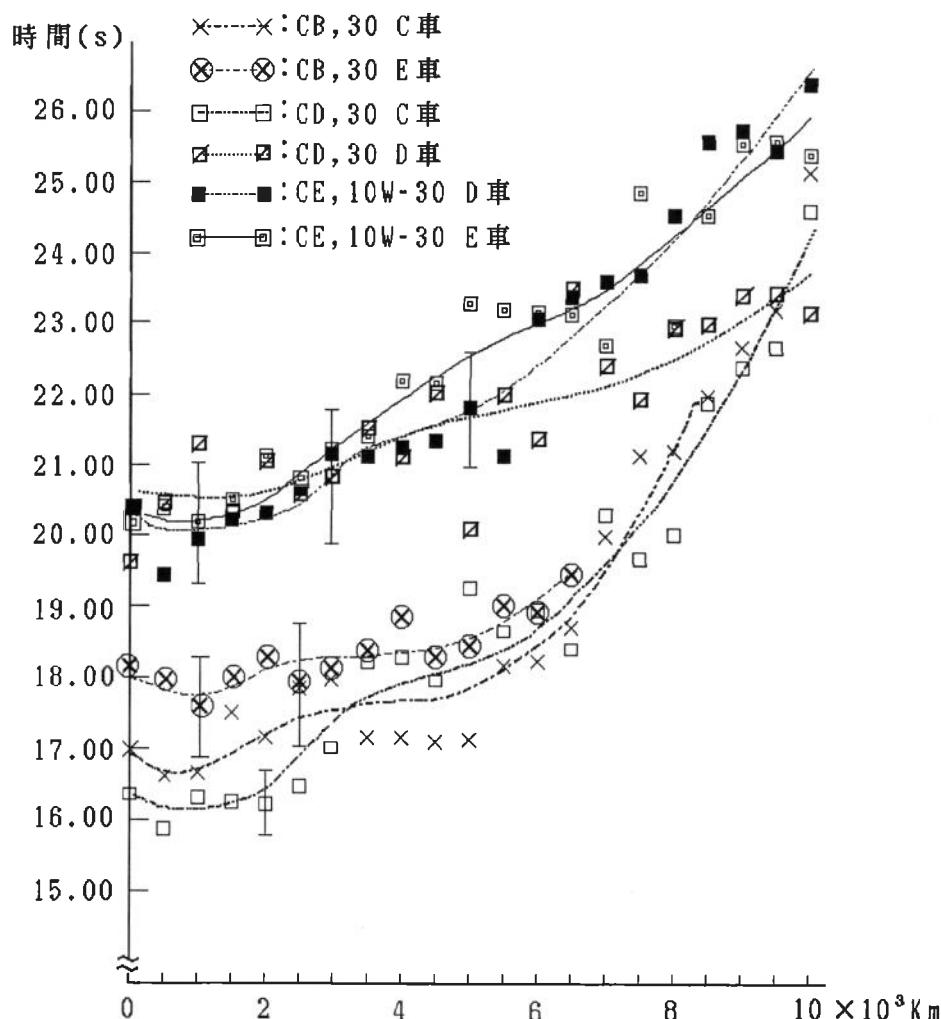


図1 走行距離に対する粘度（改良型ミッセル粘度計測定時間）の変化

粘度の測定結果における特徴的なことは、全ての測定結果において、走行開始後一旦粘度は小さくなり1000km付近で最小値を示し、その後は次第に大きくなり、3000kmから5000km前後ではやや安定した傾向がみられるが、5000kmを越えるあたりから急に大きくなり、結果的にW字状の変化を示すことである。

3-2 比重測定

比重の測定には電子天秤を用いた。測定方法は文献1), 2)と同様に、N i C r 鋼のポール($V: 133.8\text{mm}^3$)を天秤のフックに吊り下げ、ポールの空気中での重量とサンプルオイル中での重量を測定し、その重量差 W (浮力)からサンプルオイルの比重 $\rho = W/V$ を求め、温度による測定結果のばらつきをなくすため、純水4°Cに対するエンジンオイル15°Cの場合の重量比で表すよう次式

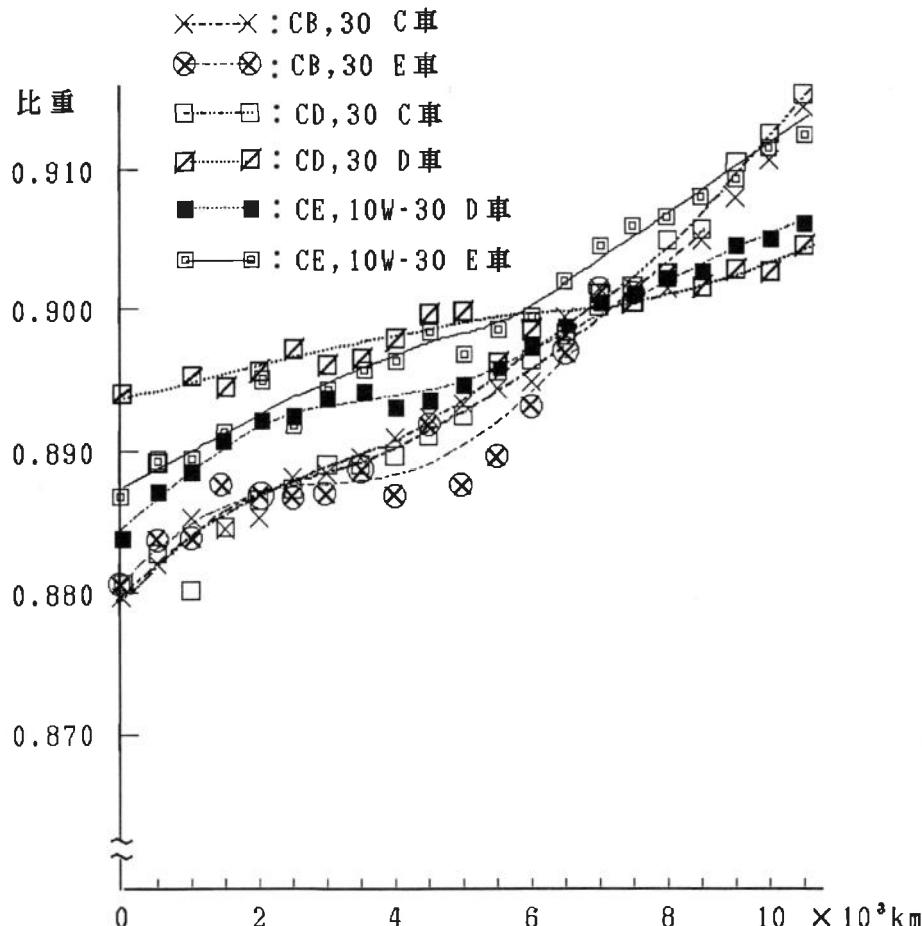


図2 走行距離に対するエンジンオイルの比重の変化

により換算した。

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

ただし、 S_{15} ：換算比重 ($15/4^{\circ}\text{C}$)、 t ：測定温度 ($^{\circ}\text{C}$)

換算比重と走行距離の関係を図2に示す。

比重の測定結果においては、いずれの測定結果も、走行開始後2000km付近までは測定値が次第に大きくなり、その後5000km付近まではいくぶん安定し、5000km以後はそれまでよりは急に大きくなる。粘度の測定結果と違って、逆S字状の変化を示している。

3-3 ESR測定

ESRとは、物質中にフリーラジカル（不対電子）が存在するとき、その電子スピンの状態を利用した分光計で、ESR測定のスペクトルから、電子の状態やそれが置かれている環境についての情報を得ることができる。

ラジカルの電子スピンは、磁場 H の中でマイクロ波を照射すると、マイクロ波のエネルギー $h\nu$ がゼーマン準位間隔 $g\beta H$ に等しいとき、すなわち、 $h\nu = g\beta H$ というBohrの振動数条件を満たすとき、エネルギーの授受が行なわれ共鳴を起こす⁵⁾。

ν ：周波数

h ：Planck定数 $6.626 \times 10^{-27} \text{ erg sec}$

β ：磁気モーメント $9.274 \times 10^{-21} \text{ erg gauss}^{-1}$

ESR測定では、エネルギー吸収スペクトルから、ラジカルの有無はもちろんのこと、ラジカ

Reference: MgO; Mn²⁺

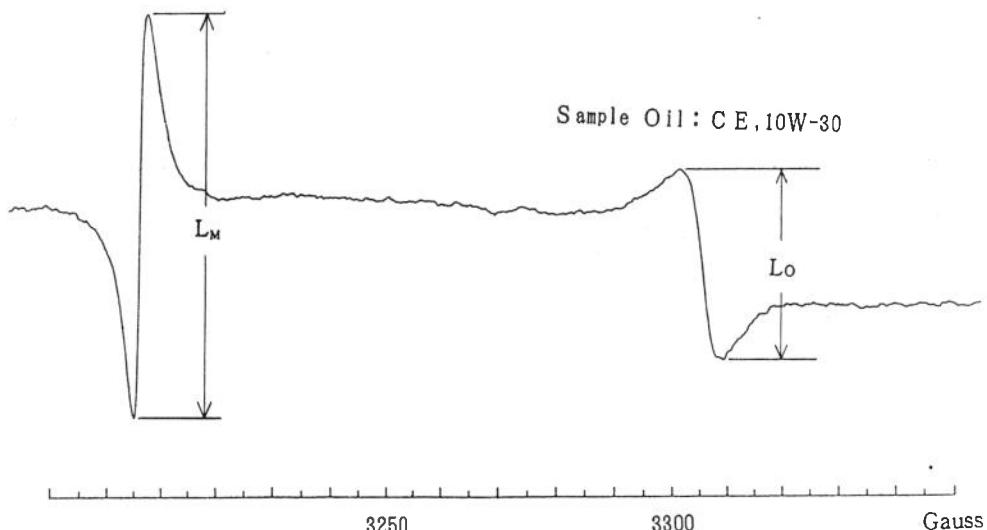


図3 ESRスペクトル

ルのエネルギー吸収位置を示す g 値や、ラジカル濃度を知ることのできるスペクトル強度やスペクトル幅などが観測できる。なお、 g 値は 2 に近い値（自由電子の g 値：2.002319）ではあるが、物質により電子スピンの状態が少しずつ異なるため固有の値を取るので、常磁性物質の同定に用いられる。

図 3 は CE, 10W-30 オイルの D 車における 10000km 走行時の ESR 測定結果である。3310G (G auss) 付近のスペクトルがサンプリングオイルによるもので、3215G 付近のスペクトルは基準物質である MgO : Mn²⁺ のものである。基準物質のスペクトルの大きさ L_M とサンプルオイルのスペクトル L_0 の比を求め、その結果と走行距離の関係を表したのが図 4 で、縦軸はラジカルの濃度を表している。

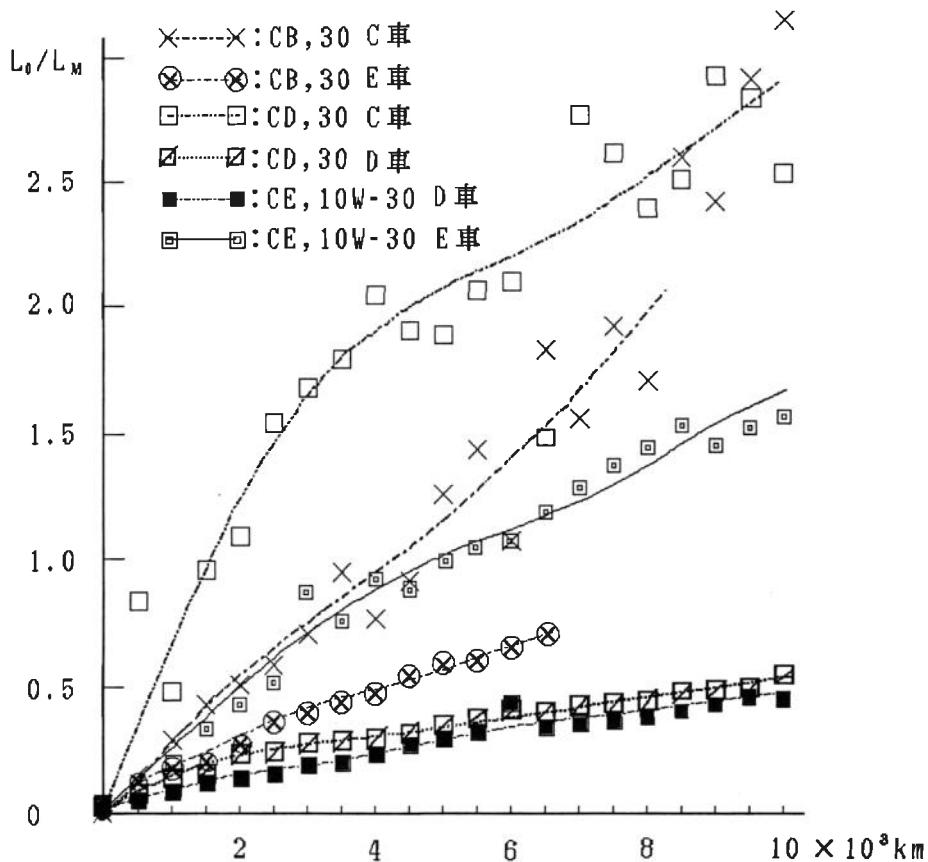


図 4 走行距離に対する ESR スペクトル強度の L_0/L_M の変化

Bennett⁶⁾らにより測定された、ヒドロペルオキシドの一種であるペンチル-2-ペルオキシラジカル ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_3)\text{CHO}\cdot$) の ESR スペクトルを図 5 に示す。溶存している酸素濃度が高くなるにつれて吸収スペクトルがブロードになり超微細構造が分離できなくなる。

一般に系内に酸素を含有する場合、ESR吸収スペクトルは溶存酸素によりブロードニングを起こし、幅の広いスペクトルしか得られない。このためラジカルを同定することは困難となる。図3のサンプルオイルの吸収スペクトルは、このスペクトルと大変よく似ている。ペンチル-2-ペルオキシラジカルの g 値は2.0155でサンプルオイルの g 値は2.00356である。

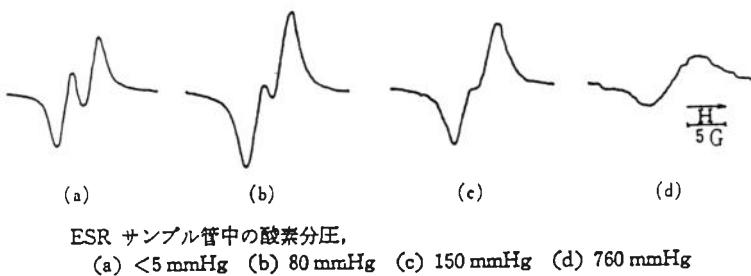


図5 ペンチル-2-ペルオキシラジカルの ESR スペクトル (-123°C)

ESR測定結果では、自動車の走行距離が増すにつれてラジカルが増すことを示しているが、ラジカルの増加割合はまちまちで、サンプルオイルごとにそれぞれ異なる変化の様子を示している。3台の車両別にみると、同一車両で走行実験を行った2種類のオイルが、それぞれの車両ごとに近い値を示している。

4. ま と め

ディーゼルエンジン用オイルの粘度、比重、ESR測定結果を示した。それぞれのデータは、自動車の走行距離が増すごとにオイルの劣化が進むことを示している。粘度と比重の測定結果からは、5000kmを過ぎると、それまでの変化に比べ急激に劣化が進むことを示している。そして、それらの変化はオイルの種類に関係なく同様の傾向が見られる。ESR測定では、酸化の変化を観測しているため、エンジン固有のシリング面積や潤滑機構による違いにより、測定結果が実験車両別に近い値が示されたとも考えられる。しかし、一部の種類（ローグレード）のオイルにおいては、粘度や比重の測定と同じように、5000km以後はそれまでより酸化の変化が急になる。

実験に使った3台の車両での使用が指定されているオイルの種類は、いずれもAPI分類CCもしくはCD、SAE分類10W-30で、そのエンジンオイル交換時期は、5000km走行時と定められている。今回の実験結果からは、このエンジンオイル交換時期については、おおむね妥当なものといえそうだが、市場価格が違う割にはオイルの種類による違いがはっきりしないことや、性状変化もしくはその割合がどのような影響をエンジンに与えるかなど、不明確な点もある。

なお、粘度及び比重の測定結果では、5000kmまでの変化が一様ではないが、これはオイル自身の性状変化や、添加剤の変化などが考えられる。これはベースオイルでの実験を行うことにより、その点を明らかにできると思う。また、燃焼生成物の蓄積などであれば、オイルフィルタだけを

交換することにより変わることも考えられる。今後は、今までの走行実験を継続するとともに、これらに関する実験も行なわなければならないと考えている。

最後に、改良型ミッケル粘度計をお借りし、ご指導を受けた名城大学教授石原莊一博士に謝意を申し上げます。

参考文献

- 1) 岡田俊治・福井稔・大脇澄男・土田茂雄・桜山一倉「中日本自動車短期大学論叢」第19号, p.100 (1989)
- 2) 岡田俊治・土田茂雄・福井稔・大脇澄男・桜山一倉「中日本自動車短期大学論叢」第21号, p.31 (1991)
- 3) 例えは、小川勝「潤滑油及び潤滑」p.103~104, 海文堂 (1973)
- 4) 石原莊一, 村上好生, 田村淑, 蜂谷千寿子, 富塚清「日本機械学会論文集(C)」第51卷, 第465号, p.1131(1985)
- 5) 石津和彦「実用E S R入門」講談社サイエンティフィク, p.272, (1984)
- 6) Bennett, J. E., Summers, R. *J.Chem. Soc. Faraday Trans. II.* p.1043 (1973)