

エンジン油スラッジシミュレータとその応用

森谷浩司, 川村益彦

Development and Application of Simulator for Engine Oil Sludge Formation

Hiroshi Moritani, Masuhiko Kawamura

要 旨

走行に伴ってエンジン油中に生成するスラッジについて、エンジンを使用しないで生成できるスラッジシミュレータを開発した。シミュレータは、エンジンのブローバイガスを模擬した燃料の熱分解物、NO、SO₂および空気の混合ガスをエンジン油中に導入してスラッジを生成させるものである。

スラッジシミュレータによって、スラッジは主に、燃料の熱分解物、NOおよび空気の3成分の反応で生成

されることがわかった。また、スラッジの生成には、ガソリンを構成する炭化水素の炭素数と分子構造が大きく影響することが判明した。

スラッジ等の不溶解分のエンジン内壁への堆積を防止するため、エンジン油には分散剤が配合されている。その性能は、現在長時間のエンジン規格試験で評価されているが、本スラッジシミュレータによって同等の評価を短時間に簡便にできることがわかった。

Abstract

A sludge simulator has been developed to clarify the formation mechanism of the engine oil sludge and to reproduce it. The simulator was designed so that synthetic gases consisting of thermally decomposed products of gasoline (TDPG), NO, SO₂ and air were introduced into the sample oil in a reaction vessel.

The sludge was found to be almost caused by the chemical reaction among TDPG, NO and air. The sludge formation was also clarified to be largely dependent on the carbon numbers and the molecular structures of hydrocarbons in

gasoline.

The dispersant additives are blended into an engine oil to prevent the deposition of sludge onto the engine inner wall. The performance of the dispersant has usually been evaluated by the standard engine test which is expensive and time-consuming. The new convenient method for the dispersancy evaluation was realized by using the sludge simulator. The result obtained from the new method has a good correlation with that obtained from the engine test.

キーワード

エンジン油, スラッジ, シミュレータ, 燃料, ブローバイガス, 炭化水素, 分散性

1. はじめに

エンジン油では、使用に伴って添加剤の消耗や変質が生じて、性能が低下する^{1,2)}。さらに、エンジン油中にスラッジ成分が多くなると、オイルスクリーンの閉塞などによる摺動部の潤滑不良が起こりやすくなる。この著名な例が、1980年代前半にヨーロッパで発生したブラックスラッジによるエンジントラブルである。

スラッジは、ブローバイガス成分であるオレフィン、NO_xおよび空気などが反応し、高分子化することによって生成すると考えられている³⁻⁷⁾。また、スラッジの生成には次の項目も関与するとされており⁸⁻¹²⁾、その詳細な生成機構はまだよくわかっていない。

- ・エンジン型式(クランクケースの換気システム)
- ・運転パターン(発進、停止の繰り返し)
- ・ガソリン品質
- ・エンジン油品質

こうしたスラッジ生成の機構および要因の詳細な解明には、スラッジ生成に影響する要因を個々に制御できる試験装置が必要である。

一方、エンジン油に必要とされる特性の1つに分散性がある。これは、スラッジなどの不溶解分を油中に細かく分散させ、エンジン内壁へのその堆積を防止する性能である。この性能は、従来からエンジン試験によって評価されており、多大な時間と費用がかかっている。

そこで、本研究では、実験室スケールでスラッジが再現できるスラッジシミュレータを開発し、スラッジの生成機構および影響因子について解析した。さらに、スラッジシミュレータを利用したエンジン油の分散性評価法について検討した。

2. エンジン油スラッジシミュレータの開発

2.1 実車スラッジの性状

エンジンで生成するスラッジをラボで再現するために、そのスラッジの性状を調べた。供試スラッジは、エンジン油を52,000km無交換(継ぎ足し有り)で走行したエンジンの内壁に堆積したものである。この堆積物のヘキサン可溶分と不溶分について、組成と分子量分布を赤外分光分析(IR)およびゲルパーミエーションクロマトグラフィ(GPC)でそれぞれ分析した。

ヘキサン可溶分の組成は、ベースオイルに由来する

炭化水素が主成分であり、他にわずかな硝酸エステルおよびカルボキシル化合物を含んだものであった。分子量は、ポリスチレン換算で200~2,000でありベースオイルと同等であった。この結果、堆積物のヘキサン可溶分は、わずかに劣化したベースオイル成分であることが判明した。

ヘキサン不溶分の組成は、Fig.1に示すように、NO_xおよびSO_xなどのブローバイガス成分の反応によって生成する硝酸エステル、カルボキシル、ニトロおよび硫酸塩から成る。その分子量は200~20,000であり、高分子量成分がかなり含まれている。

エンジンから堆積物を採取後のエンジン油について分析した結果、ヘキサン可溶分および不溶分の組成および分子量は、堆積物のものと同等であった。

通常スラッジとは、油中に分散されずにエンジン内壁やオイルパンに堆積したものを指している。分析結果より、堆積物のヘキサン不溶分と使用油のそれとは、同じ物質であり、ベースオイル成分以外のものであることが判明した。そこで、本報では、堆積物を含めた全てのヘキサン不溶分をスラッジと定義する。

2.2 スラッジシミュレータの構成

開発したスラッジシミュレータの構成をFig.2に示す。スラッジの分析結果から、スラッジの生成にはブローバイガス成分が関与していることが確認された。そこで、スラッジシミュレータは、モデルガスで合成した

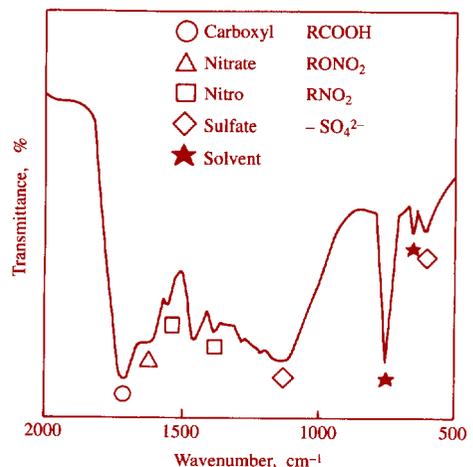


Fig.1 IR spectrum of n-Hexane insolubles.

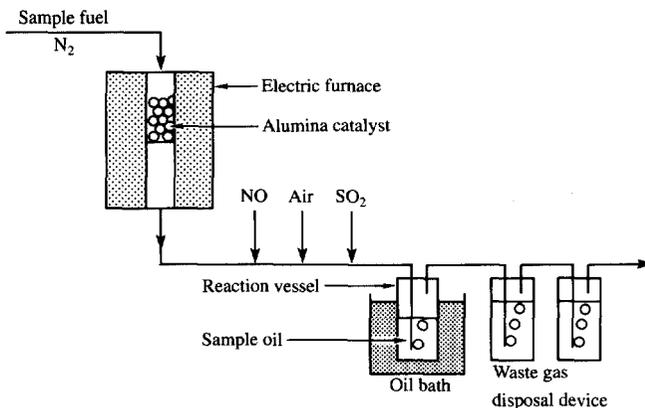


Fig.2 Configuration of sludge simulator.

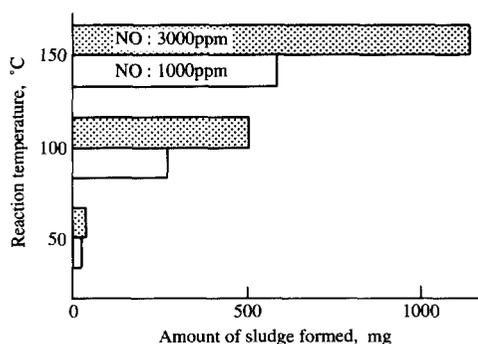


Fig.3 Effects of NO concentration and reaction temperature.

ブローバイガスを試料油に混入させ、この中でスラッジを生成させる構成とした。モデルガスとしては、燃料の熱分解物、NO、SO₂および空気を使用した。

2.3 スラッジの再現

スラッジシミュレータを用い、スラッジの再現条件について検討した。一例として、NO濃度を1,000～3,000ppm、および反応温度を50～150 に変えた場合のスラッジ生成量をFig.3に示す。

スラッジの生成量は、NO濃度および反応温度に伴って増加した。スラッジの組成をIRの分析結果でみると、NO濃度が3,000ppmと高い場合は、エンジンスラッジよりニトロ化合物の生成割合が多くなった。

スラッジ生成に及ぼすブローバイガス成分の影響を調べるため、ガソリンの熱分解物、NO、SO₂および空気のうちそれぞれ1成分を除いた条件 (Table1) で試

Table 1 Composition of synthetic blow-by gas.

Condition	Components supplied
A	TDP of gasoline + NO + SO ₂ + Air
B	NO + SO ₂ + Air
C	TDP of gasoline + SO ₂ + Air
D	TDP of gasoline + NO + Air
E	TDP of gasoline + NO + SO ₂

TDP: Thermally Decomposed Products

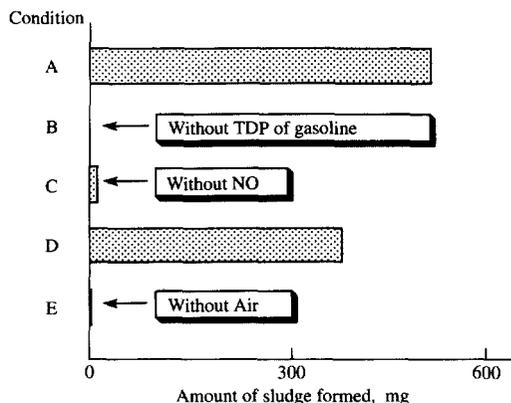


Fig.4 Effect of each component in synthetic blow-by gas.

験を行った。これらの条件で生成したスラッジの量をFig.4に示す。その結果より、スラッジ生成に必要な主成分は、ガソリンの熱分解物、NOおよび空気であることが判明した。一方、スラッジの生成量に及ぼす

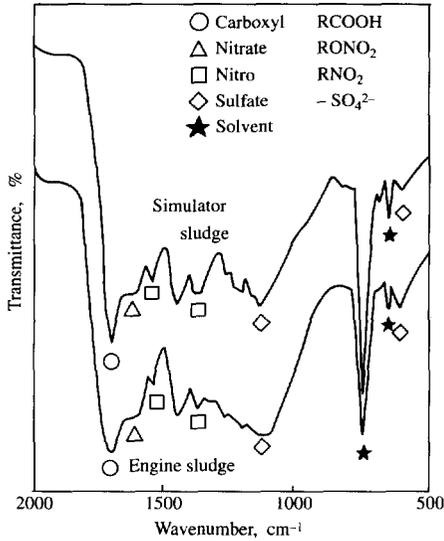


Fig.5 IR spectra of simulator sludge and engine sludge.

SO₂の関与は大きくないが、SO₂を除くと、これに起因する硫酸塩が生成せず、エンジンで生成するスラッジの組成と異なる。また、ガソリンの熱分解物の代わりにガソリンそのものを用いると、スラッジの生成は全く認められなかった。したがって、ガソリンはそのままの状態ではなく、熱分解によってラジカルのような活性状態となり、これがスラッジ生成に関与すると推察される。このガソリンの熱分解物を使用している点が、本スラッジシミュレータの特徴である。

スラッジ生成に及ぼすエンジン油の有無の影響を調べるため、エンジン油の代わりに石英ウールを反応容器内に充填した条件で試験を行った。この試験においても石英ウール上にスラッジの生成が認められ、その組成もエンジン油中で生成したスラッジとほぼ同じであった。このことから、エンジン油はスラッジの生成に必要な成分ではないことが判明した。これは、燃料中の炭素を放射化したJerome, G. ¹³⁾の試験において、スラッジ中の炭素はその95%が燃料からのものとする結果と符合している。

上記の検討結果から、エンジンで生成されるスラッジが、Fig.5およびFig.6に示すように、再現できるスラッジシミュレータの試験条件は、Table2であることを見いだした。

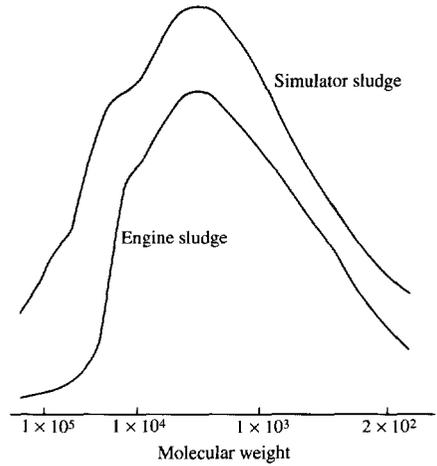


Fig.6 Molecular-weight distributions of simulator sludge and engine sludge.

Table 2 Test conditions of sludge simulator.

Gasoline flow rate	0.3 mL/min
Decomposition temp.	600
N ₂ flow rate	50 mL/min
γ-Al ₂ O ₃ catalyst	30 c m ³
NO concentration	1,000 ppm
SO ₂ concentration	50 ppm
Air flow rate	40 mL/min
Sample oil	20 g
Reaction temp. (Oil bath temp.)	120
Reaction time	30 hour

3. スラッジシミュレータによるエンジン油の分散性評価

エンジン油には、スラッジなどの異物を油中に分散してエンジンに付着させないように、分散剤が配合されている。この分散剤の性能は従来よりエンジン試験によって評価されている。API (American Petroleum Institute) グレードの最高級であるSG級エンジン油の

評価はASTM (American Society for Testing and Materials) のSequenceVE試験で行われている。しかし、このエンジン試験には288時間という長時間を要するうえ、多額の費用が必要である。したがって、エンジン試験に代わる簡便な分散性評価技術の確立が重要な課題となっている。そこで、スラッジが再現できる本スラッジシミュレータを分散性評価試験に応用した。

3.1 評価方法

スラッジシミュレータによって試料油中に生成させたスラッジは、油中に分散するほか、反応容器の内壁や容器底部にも堆積する。これらをFig.7の手順で処理して、“沈澱スラッジ”と“分散スラッジ”に分類する。そして油の分散性は、沈澱スラッジ量が少ないほど優れていると判定する。この場合、スラッジの生成はTable2の条件で実施し、遠心分離は10,000Gで1時間行った。

3.2 エンジンテストとの相関性

SequenceVE試験での平均スラッジ評点が明確な8種類のエンジン油について、分散性を評価した。平均スラッジ評点は、スラッジの付着していない状態を10とし、付着量の増加に応じて評点は低くなる。すなわち、評点の高いエンジン油ほど分散性に優れていることを意味している。スラッジシミュレータでの評価結果と、エンジン試験での平均スラッジ評点との関係をFig.8に示す。平均スラッジ評点が高い、すなわち分

散性に優れた油ほど沈澱スラッジ量は少なくなり、スラッジシミュレータを利用した評価が、エンジン試験による評価と相関性の良いことが明らかになった。

4. スラッジ生成に及ぼす燃料組成の影響

4.1 炭化水素組成の影響

スラッジの生成には、ガソリンの熱分解物の影響が大きいことを前述した。ガソリンの熱分解物は使用するガソリンによって異なるので、スラッジの生成にはガソリンの組成が影響すると考えられる。そこで、炭化水素組成の異なる4種類のガソリン (Table3) を用いて、スラッジの生成量を調べた。この場合、試験時間を15時間とし、他の条件はTable2と同じである。

各ガソリンでのスラッジ生成量をFig.9に示す。スラッジの生成量は予測通り使用ガソリンによって異なり、ガソリンDではガソリンAの2倍以上のスラッジが生成した。傾向として、オレフィン成分が多く、芳香族成分の少ないガソリンほどスラッジ生成量は多くなった。

ガソリンを構成する炭化水素の分子構造とスラッジ生成量の関係を、Table4に示す各炭化水素について調べた。各炭化水素でのスラッジ生成量をFig.10に示す。同一炭素数の炭化水素では、スラッジの生成はオレフィンを用いた場合が最も多く、次いでパラフィンであった。芳香族炭化水素では、ほとんどスラッジが

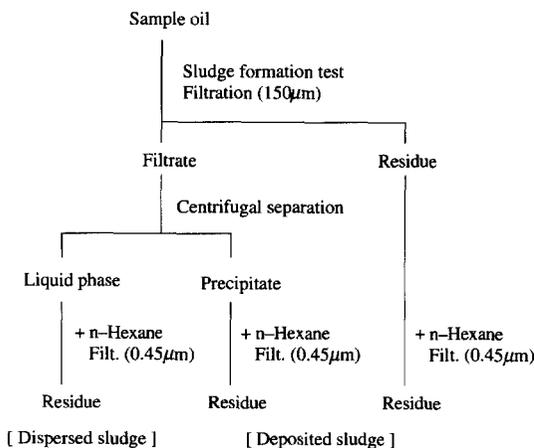


Fig.7 Flow chart of dispersancy test.

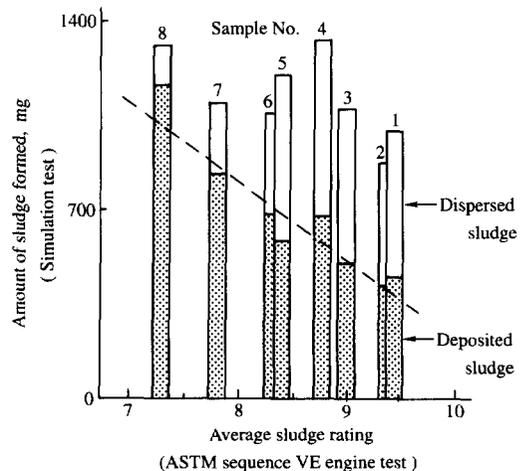


Fig.8 Relationship between simulation test and engine test.

Table 3 Commercial gasoline (vol%).

Gasoline	Olefin	Aromatic
A	9.4	44.7
B	12.7	43.2
C	16.0	26.4
D	19.8	24.0

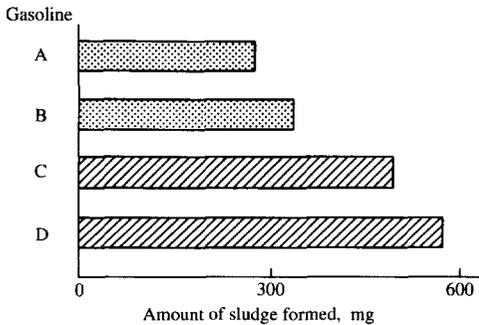


Fig.9 Amount of sludge formed with commercial gasoline.

生成しなかった。また、炭化水素の炭素数の増加に伴ってスラッジの生成量は増加する傾向が認められた。

以上の結果、ガソリンを構成する炭化水素の分子構造は、スラッジ生成に大きく影響することが判明した。また、本スラッジシミュレータは、スラッジ生成に関するガソリンの評価装置としても利用できる。

4. 2 熱分解物組成とスラッジ生成の関係

前述のように、スラッジの生成にはガソリンそのものではなく、熱分解したものが関与している。それゆえ、スラッジ生成にはガソリンを構成する各炭化水素の熱分解のしやすさが影響すると考えられる。そこで、オレフィン、パラフィンおよび芳香族炭化水素として、それぞれ、1-ヘキセン、n-ヘキサンおよびトルエンを選び、それらの熱分解物をガスクロマトグラフ (GC) で分析した。GCの分析条件をTable5、それぞれのガスクロマトグラムをFig.11に示す。

炭素数6の1-ヘキセンおよびn-ヘキサンの熱分解物中には、炭素数1~7で構成される100以上の炭化水素が検出された。一方トルエンでは、トルエン以外にメタンとベンゼンしか検出されず、ベンゼン環の分解は

Table 4 Reagent-grade hydrocarbons.

Groups *1	C. N.*2	Hydrocarbons
P	5	n-Pentane
P	6	n-Hexane
P	8	n-Octane
O	5	2-Methyl-2-butene
O	6	1-Hexene
O	8	1-Octene
A	7	Toluene
A	8	m-Xylene
A	9	1, 2, 4-Trimethylbenzene
A	9	n-Propylbenzene

*1 P : Paraffin, O : Olefin, A : Aromatic

*2 C. N. : Carbon Number

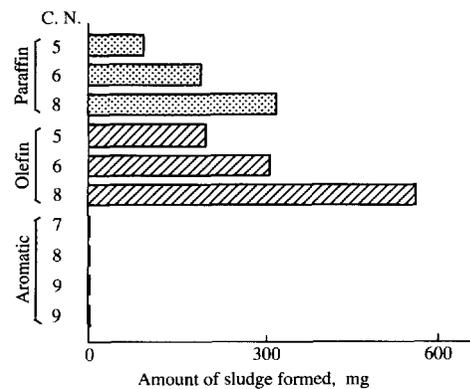


Fig.10 Effect of molecular structure of hydrocarbons.

Table 5 Conditions of GC analysis.

Column	Methyl silicon 0.25mm I. D. × 30m
Temperature	Column -50°C → 300°C (2min) (15°C/min) (2min)
	Inj. 350°C
Carrier gas	He 40cm/sec Split ratio 100 to 1
Sample volume	0.5mL
Detector	FID

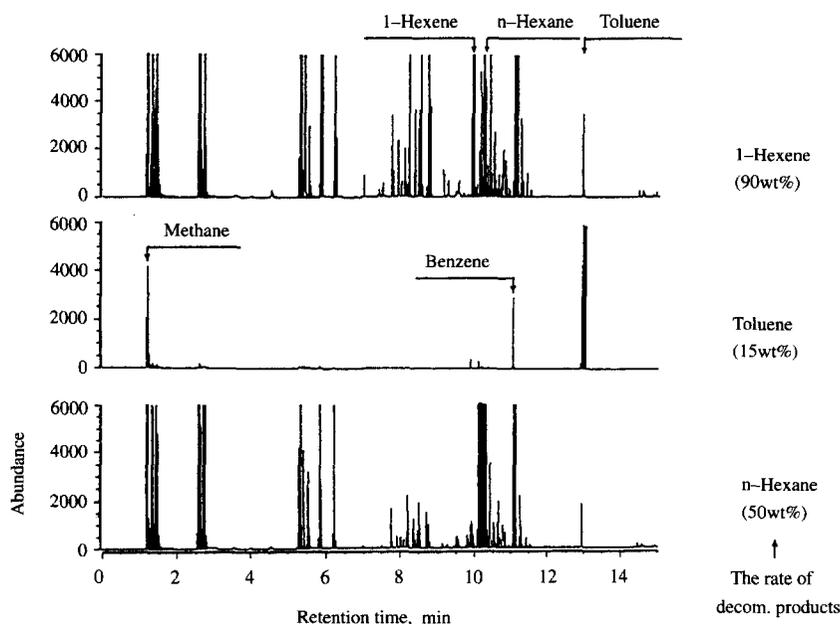


Fig.11 Thermally decomposed products of hydrocarbons (Gas chromatogram).

生じていなかった。各炭化水素の分解割合は、1-ヘキセンが90wt%、n-ヘキサンが50wt%、トルエンが15wt%であり、炭化水素の分子構造によって大きく異なることが判明した。Fig.10に示したように、この3種の炭化水素におけるスラッジ生成量は1-ヘキセンで最も多く、n-ヘキサンではその約1/2であり、トルエンではほとんど生成しなかった。したがって、分解しやすい炭化水素ほどスラッジの生成量は多くなることが明らかになった。

5. まとめ

走行によってエンジン内部に生成するスラッジの生成機構を解明するために、エンジンを使用せずにスラッジを再現するスラッジシミュレータを開発した。この装置によって、スラッジは主に、燃焼時に生じるブローパイガスのガソリン未燃物、NO_xおよび空気が反応して生成することを明らかにした。また、ガソリンはそのままの状態ではなく熱分解によって活性化された炭化水素がスラッジ生成に強く関与することを見いだした。この熱分解の割合は、ガソリンを構成する炭

化水素の分子構造に大きく依存することが判明した。これらの結果から、スラッジの生成を抑制するには、燃焼の改善、ピストンリング部のシール性向上、ガソリンの炭化水素組成の規定などが必要と考えられる。

エンジン油の分散性をスラッジシミュレータを用いて評価した結果、エンジン試験の結果と相関性の良いことが判明した。この技術は、自動車部品の1つであるエンジン油の改良・開発に役立つものと考えている。

最後に、本研究を進めるに当たり、トヨタ自動車第4パワートレイン部および第1材料技術部の関係各位のご協力に謝意を表します。

参考文献

- 1) Kawamura, M., et al. : SAE Tech. Pap. Ser., No. 852076, (1985), 7p.
- 2) 藤田憲次, ほか2名 : 日本潤滑学会第33期全国大会予稿集, (1988), 109
- 3) Rogers, D. T., et al. : SAE Trans., 64(1956), 782
- 4) Spindt, R. S., et al. : SAE Trans., 64(1956), 797
- 5) Vineyard, B. D. and Coran, A. Y. : ACS Preprint Div. Pet. Chem., New York, (1969), A25
- 6) Coran, A. Y. and Vineyard, B. D. : ACS Preprint Div. Pet.

- Chem., New York, (1969), A35
- 7) Spilner, I. J. and Hedenburg, J. F. : ACS Preprint Div. Pet. Chem., Atlanta, (1981), 632
 - 8) Davies, H. M. : Inst. Pet. Rev., December, (1965), 425
 - 9) Stambaugh, R. L., et al. : SAE Tech. Pap. Ser., No. 720944, (1972), 16p.
 - 10) Lewis, E. J. and Robson, R. : 石油学会製品部会討論会予稿集, (1986), 17
 - 11) Nakamura, K., et al. : SAE Tech. Pap. Ser., No. 881577, (1988), 8p.
 - 12) Haycock, R. F., et al. : Inst. Pet. Rev., December, (1988), 36
 - 13) Jerome, G. : ACS Preprint Div. Pet. Chem., New York, (1969), A15

著者紹介



森谷浩司 Hiroshi Moritani
 生年：1962年。
 所属：トライボロジ研究室。
 分野：エンジン油に関する研究。
 学会等：自動車技術会，日本トライボロジ学会会員。
 1991年R&D100入賞。



川村益彦 Masuhiko Kawamura
 生年：1939年。
 所属：情報特許部。
 分野：資料，調査，特許関連業務。
 学会等：日本トライボロジ学会，日本化学会，自動車技術会会員。
 1991年日本潤滑学会（現日本トライボロジ学会）論文賞受賞。
 1991年R&D100（2件）入賞。
 工学博士。