

自動車用エンジンオイルの性状変化 (比重, 粘度, ESR の測定)

岡田俊治, 土田茂雄
福井稔, 大脇澄男
桜山一倉

1 はじめに

近年の自動車には, より高速・高負荷走行が要求されると同時に, ブローバイ装置が装着され, その上省エネのための軽量化によるオイルパン容量の削減, 保守管理の簡素化など, エンジンオイルの使用条件は益々厳しくなり, オイルに要求される性能は年々高度化している。こうした中で, 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, 自動車の通常の使用状態におけるオイルの性状変化について種々の測定を行っている。

我々は以前に, 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て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具合と比重の変化には, 相関関係があると報告した¹⁾。しかし, 実験室と違って, 実走行によるサンプル採取では条件整備が難しいので, その点を補うためにはより多くの測定法を用い, 数多くのデータから検討する必要がある。

従って, 今回はオイルの比重の走行距離による変化と ESR (Electron Spin Resonance : 電子スピン共鳴) による測定とともに, 粘度の変化の測定も加え, 現時点までに測定することのできたそれぞれの結果について報告する。

2 オイルの劣化

自動車用エンジンオイルの劣化として挙げられる状態は,

1. 熱, ガス, 金属などの影響による酸化
2. 添加剤の変化や消耗
3. 機械的せん断
4. 燃焼生成物, 錆, 混入物などによる汚損
5. 燃料の混入

などであり, これらの総合的な性状変化を劣化と称している。これらは 1, 2, 3 の質的变化と 4, 5 の汚損に分けられる。

表1 エンジン油の酸化機構

1. 連鎖開始	$RH \xrightarrow{\text{熱・光}} R\cdot + H\cdot$	R: アルキル基 C_nH_{2n+1}
2. 連鎖成長	ヒドロペルオキシドの生成 $R\cdot + O_2 \rightarrow RO_2\cdot$ $RO_2\cdot + RH \rightarrow ROOH + R\cdot$	
	ヒドロペルオキシドの分解 $ROOH \rightarrow RO\cdot + \cdot OH$ $RO\cdot + RH \rightarrow ROH + R\cdot$ $\cdot OH + RH \rightarrow HOH + R\cdot$	
3. 連鎖停止	$RO_2\cdot + RO_2\cdot \rightarrow ROOR(\text{不活性物質}) + O_2$ $RO_2\cdot + R\cdot \rightarrow ROOR(\text{不活性物質})$ $R\cdot + R\cdot \rightarrow R-R(\text{不活性物質})$	

表2 潤滑油添加剤の種類

添加剤の種類	代表的化合物	主な作用
清浄分散剤	スルフォネート フェネート サリシレート こはく酸イミド アミノアミド こはく酸エステル	スラッジ、カーボンを油中に分散し金属面を清浄に保つ。 スラッジ、デポジットの前駆体を可溶化する。 酸中和作用。
酸化防止剤	ジチオリン酸亜鉛 ヒンダードフェノール ナフチルアミン 硫化オレフィン	油の酸化防止 腐食性物質の生成抑制。 粘度上昇抑制。
極圧剤	ジチオリン酸亜鉛 フォスフェート アルキルサルファイド	金属表面に極圧皮膜を作り接触面の摩擦、焼き付きを防ぐ。
防せい剤	スルフォネート カルボン酸 エステル	金属表面に吸着膜を作りさびの発生を抑える。
粘度指数向上剤	ポリメタクリレート オレフィン共重合体	温度上昇に伴う粘度変化を小さくし粘度指数を上げる。
流動点降下剤	ポリメタクリレート 塩素化パラフィン縮合物	油中のワックスと共晶を作り流動点を下げる。
消泡剤	ジメチルポリシロキサン	表面張力変化などにより破泡、消泡する。
摩擦調整剤	カルボン酸 エステル、アミン モリブデン化合物 ほう素化合物	金属表面に保護膜を作り摩擦を低減する。

鉱油をベースオイルとしたエンジンオイルの場合、その組成は非常に多くの種類の炭化水素群の混合物である。この石油系炭化水素の酸化はラジカルの連鎖反応で進行する。反応は、始め熱によって炭化水素が分解し、酸素と化合してヒドロペルオキシドが生成され、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、有機酸やアルデヒドになる。これはさらに各種縮重合反応を繰り返し不溶性成分（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、その連鎖反応の課程で各種の炭化水素のフリーラジカル（遊離基）が生じる。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。この酸化反応の機構を表1に示す²⁾。その他、酸化には金属による影響も考えなくてはならない。エンジンオイル中には原油に含まれている微量のFe, Cu, Co, Mnなどが存在する可能性が考えられる³⁾。Feなどの遷移金属イオンを M^{n+} とすると、その触媒作用は、次の電子移動反応



によってヒドロペルオキシドから速やかにラジカル $RO\cdot$ を生成させる二次触媒として作用し、生成した M^{3+} イオンは M^{2+} に変換し、さらにラジカルを生じる反応を促進させると考えられている。従って、これらの金属はごく微量でもオイルの酸化速度を早めることになる。

酸化防止剤には、ラジカルを不活性化

表3 API エンジン油の分類

分類	品 質 (規格との対応)	要求エンジン試験		添 加 剤										
		ガソリンエンジン	ディーゼル エンジン	a	b	c	d	e	f	g	h	i		
ガ ソ リ ン エ ン ジ ン 油	SA 無添加油	なし	なし	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	SB 酸化防止剤添加, 1930年以降使用	L-4 または L-38 Seq.IV	なし	—	—	○	—	—	○	○	—	—	—	—
	SC 1964年自動車メーカー規格適合, 高, 低温の清浄分散性, 酸化安定性, さび止め性, 耐摩耗性を要求	L-38 Seq.II a, IIIa, IV, V	L-1	○	○	○	○	(○)	○	○	—	—	—	—
	SD 1968年自動車メーカー規格適合, SCより高度の性能	L-38 Seq.II b, IIIb, IV, Vb Falcon	L-1または1-H	○	○	○	○	(○)	○	○	—	—	—	—
	SE 1972年自動車メーカー規格適合, SDより高度の性能, 特に高温酸化安定性及び高温清浄性	L-38 Seq.II b または IIc または IID, IIc または IIID, Vc または VD	なし	○	○	○	○	(○)	○	○	(○)	(○)	—	—
	SF 1980年自動車メーカー規格適合, SEより高度の性能	L-38 Seq.II d, III d, Vd	なし	○	○	○	○	(○)	○	○	(○)	(○)	—	—
	SG 1988年以降自動車メーカー規格適合, SFより高度の性能	L-38 Seq.II d(II e), IIIe, Ve	1 H 2	○	○	○	○	(○)	○	○	(○)	(○)	—	—
デ ィ ー ゼ ル エ ン ジ ン 油	CA MIL-L-2104A適合 1940~1950年代に広く使用	L-4 または L-38	L-1	○	—	—	—	—	○	○	—	—	—	
	CB U.S.Army2-104 B Sup- pl, MIL-L-2104A 適合 1949年以降使用	L-4 または L-38	L-1	○	○	—	—	—	○	○	—	—	—	
	CC MIL-L-2104B, MIL-L- 46152, 46152B 適合 1961年以降使用	L-38 Seq.II a または IIb または IIc または IID, LTD または修 正 LTD	1-H または 1 H 2	○	○	○	○	(○)	○	○	—	—	—	
	CD MIL-L-45199B, Series 3 適合 1955年以降使用	L-38	1-D, 1G または 1-G 2	○	○	○	○	(○)	○	○	(○)	(○)	—	
	CE CDでかつ Mack 社と Cummins 社のエンジンに 適する品質 1987年以降使用	L-38	1-G2 Mack T-6 Mack T-7 NTC 400	○	○	○	○	(○)	○	○	(○)	(○)	—	

a: 金属型清浄剤, b: 無灰系分散剤, c: ZnDTP, d: さび止め剤, e: 粘度指数向上剤,

f: 流動点降下剤, g: 消泡剤, h: 摩擦調整剤, i: 無灰系酸化防止剤

注: (○) は使用する場合と使用しない場合を意味する。

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。フェノール系やアミン系はラジカル連鎖停止型で、ジチオリン酸亜鉛はラジカル連鎖停止型であるとともにヒドロペルオキシド分解型でもある酸化防止剤である。主な添加剤の種類を表2に、そしてAPI (American Petroleum Institute, 米国石油協会) 分類に対応して使用されている添加剤の例を表3に示す⁴⁾。

我々は、炭化水素鎖の機械的せん断、燃焼及び酸化によって生じる不溶性成分、燃料の混入による汚損などは比重や粘度の測定で、また、オイルの酸化、機械的せん断などはESR測定によって観測することができると考え、各種のオイルについて、0～10000km走行のオイルのサンプルを採取し測定を行った。

3 サンプルオイルの採取

表4. 測定したエンジンオイルの種類

区 分	API 分類	SAE 分類
ガソリンエンジン用	SD	10W-30
	SE	10W-30
ディーゼルエンジン用	CB	30
	CD	30

測定に使用したオイルは市販されているもので、ごく一般的に使われている表4の4種類のオイルを測定用として選び、S社の製品を購入した。

走行実験に使用した車両は表5の4台で、各諸元は表のごとくである。

表5. 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
ガソリン車	A車	E-WPB310	A15	1480cc	80000 km	主に通勤
	B車	E-AE91	5A-F	1498cc	25000 km	主に通勤
ディーゼル車	C車	K-LA4SS	S2	2200cc	95000 km	主に通勤
	D車	N-LS111	2L	2440cc	98000 km	主に通勤

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。とりあえず10000km走行を目標に、オイルの補充やエンジンの調整を行わないで走行を続け、その間約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込み、オイルパンから2～3ccずつオイルを採取した。

4 測 定

エンジンオイルの性状変化の測定には様々な方法が用いられており、粘度、比重、全酸価、全塩基価、誘電率、引火点、不溶性成分などの測定、並びにESRによる測定、熱分析による測定、クロマトグラフによる測定、赤外線分光器による測定などが行われている。我々は、手持ちの機器などを使って測定することのできる比重と粘度の測定及びESRによる測定を行った。

なお、参考までに、実験室においてフラスコに入れて攪拌しながら $182 \pm 2^\circ\text{C}$ で加熱劣化させ、90時間を目度に数時間おきにサンプルの採取をしたSD級・10W-30番オイルの測定結果についても、それぞれの項に併記した。しかし、実験室的サンプリングでは、(1)実走行で起こる燃焼による生成物が発生しない。(2)通常状態のエンジンでは、ベアリング部では 120°C 、燃焼室内で火焰にさらされるオイルは 200°C を超えることもあるが、クランクケース内を始めとする大部分のオイルは 90°C 前後である。(3)機械的せん断が起こらない。(4)実走行では距離数によるサンプリングであるのに対して、時間数によるサンプリングである。などの点で異なっている。

4-1 電子天秤を用いた比重測定

比重の測定方法には、比重天秤や比重びんそして浮ひょうなどによる測定が知られているが、我々は電子天秤を用いて比重の測定を行った。測定方法は、NiCr鋼のボール(重量:1.0463g, 体積:133.8mm³)を約7cmのつり糸(釣り糸0.4号, 0.104φ)で天秤のフックに吊り下げ、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 ρ を求めた。

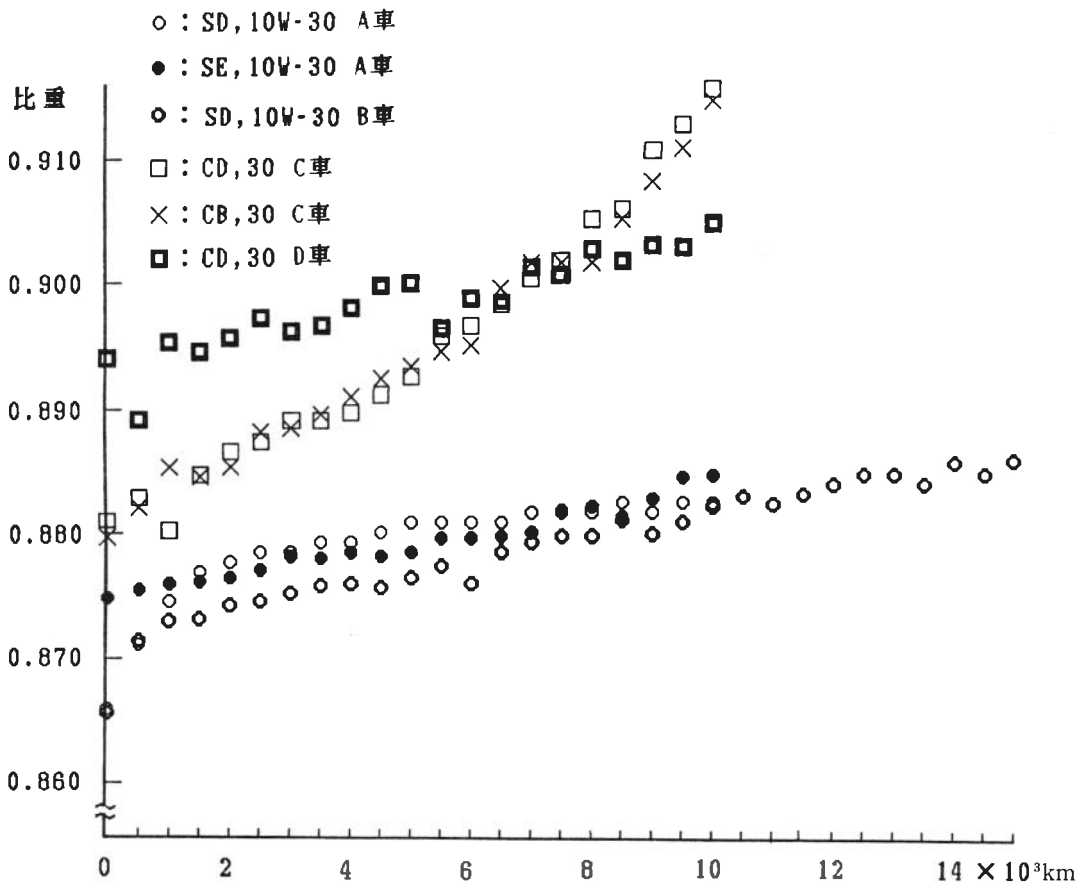


図1. 走行距離に対するエンジンオイルの比重の変化

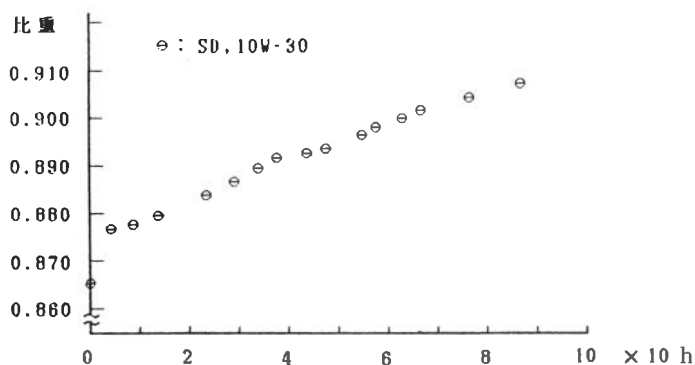


図2. 加熱時間に対する比重の変化

$$\rho = \frac{W}{V}$$

V: ボールの体積

次に、比重は一般的に同容積のオイル15℃の重量と純水4℃の重量との比15/4℃で表されるので、次式により換算した。

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

S₁₅: 換算比重, 15/4℃

t: 任意温度, °C

測定結果を図1に示す。横軸は走行距離、縦軸は比重(15/4℃)を表している。また、図2は加熱劣化させたSD級・10W-30番オイルの測定結果で、横軸は加熱時間を表している。

比重の測定結果は、いずれもその値が走行距離を増すごとに大きくなることを示している。ガソリンエンジンのA車、B車で使用したオイルは、測定結果にあまり差がない。

4-2 改良型ミッチェル粘度計を用いた粘度測定

本実験では、各走行距離ごとに採取したオイルのサンプル量が2~3ccと少量のため、粘度測定でよく知られているキャノンフェンスケやレッドウッドの粘度計を用いることができないので、名城大学教授石原荘一博士が発表した改良型ミッチェル粘度計⁵⁾を借用して測定した。

従来のミッチェル粘度計は、前述の広く知られているレッドウッド粘度計を始め、多くの粘度測定器が少なくとも20~100ccといった量のサンプルを必要とするのに比べ、ごく少量のサンプルで粘度測定ができる。しかしその測定結果は、測定の際の操作の手加減によってバラつくことが多く、信頼性の点で欠けていた。この点に改良を加えたものが改良型ミッチェル粘度計である。

改良型ミッチェル粘度計の使い方は、カップに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、その後カップがボールから離れて落ちる瞬間までの粘着時間を測定する。カップとボールの二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。この測定時間を走行距離との関係で表したのが図3である。図4は加熱劣化させたSD級・10W-30番オイルの粘度測定結果である。なお、測定は恒温槽の中で32℃で行った。

粘度の測定結果からは、2000~3000km付近まではその値が徐々に小さくなり、その後大きくなる方向へ転じる傾向がみられる。この傾向は(財)日本自動車輸送技術協会から報告されている図5と一致している⁶⁾。しかし、粘度が最小値となる走行距離数や変化率はオイルの種別によってまちまちである。

4-3 ESR を用いた酸化劣化測定

物質中に不対電子が存在するとき、それをフリーラジカルといい、そのラジカルの電子スピンによって磁性を示す。このときESRによって、その電子の状態やそれが置かれている環境につ

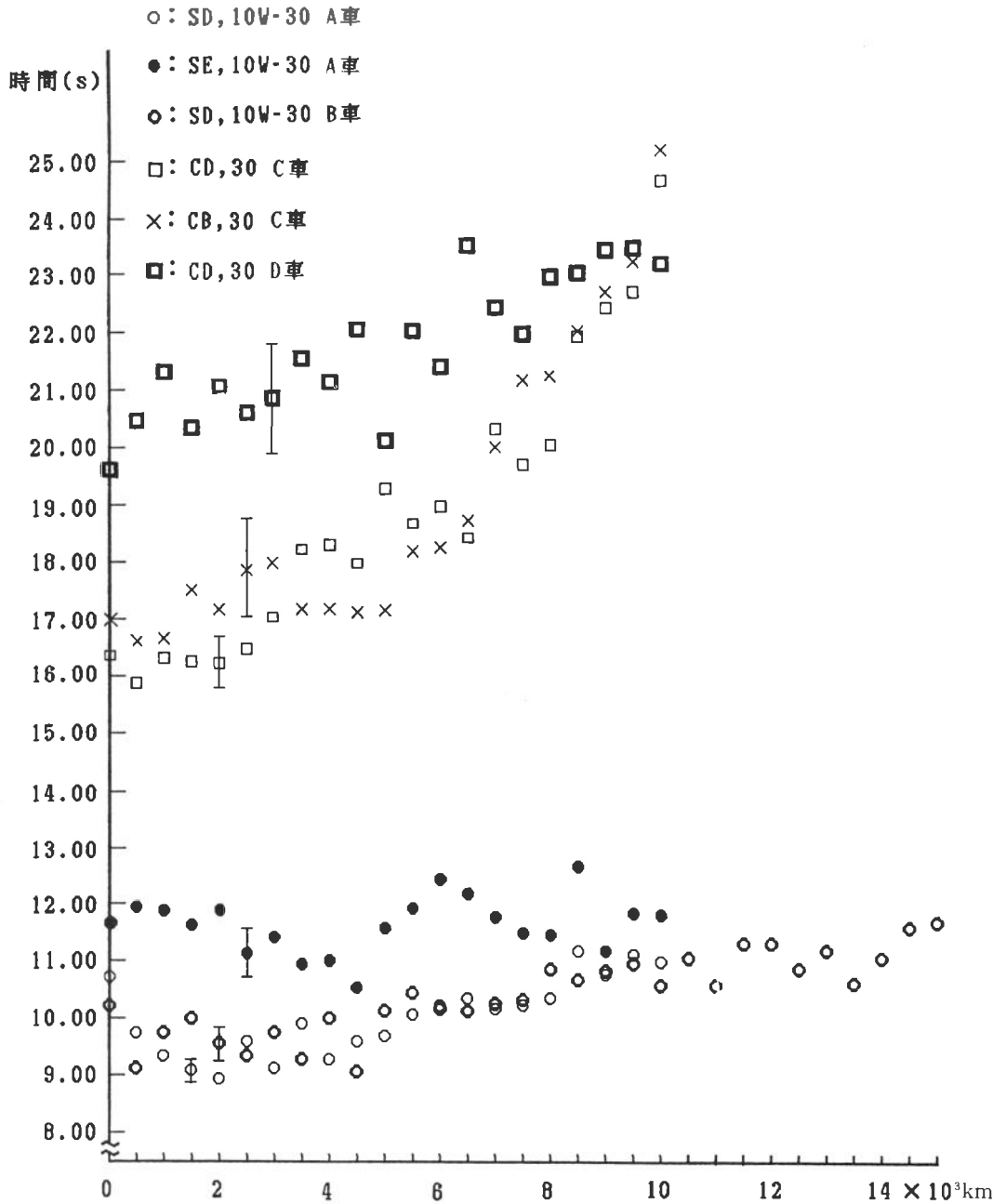


図3. 走行距離に対する粘度 (改良型ミッチェル粘度計測定時間) の変化

いての情報を得ることができる。

フリーラジカルの電子スピンは、磁場Hの中に置かれると、磁場に平行か反平行によって次式のエネルギー差を示す二つのエネルギー状態になる⁷⁾。

$$\Delta E = g\beta H$$

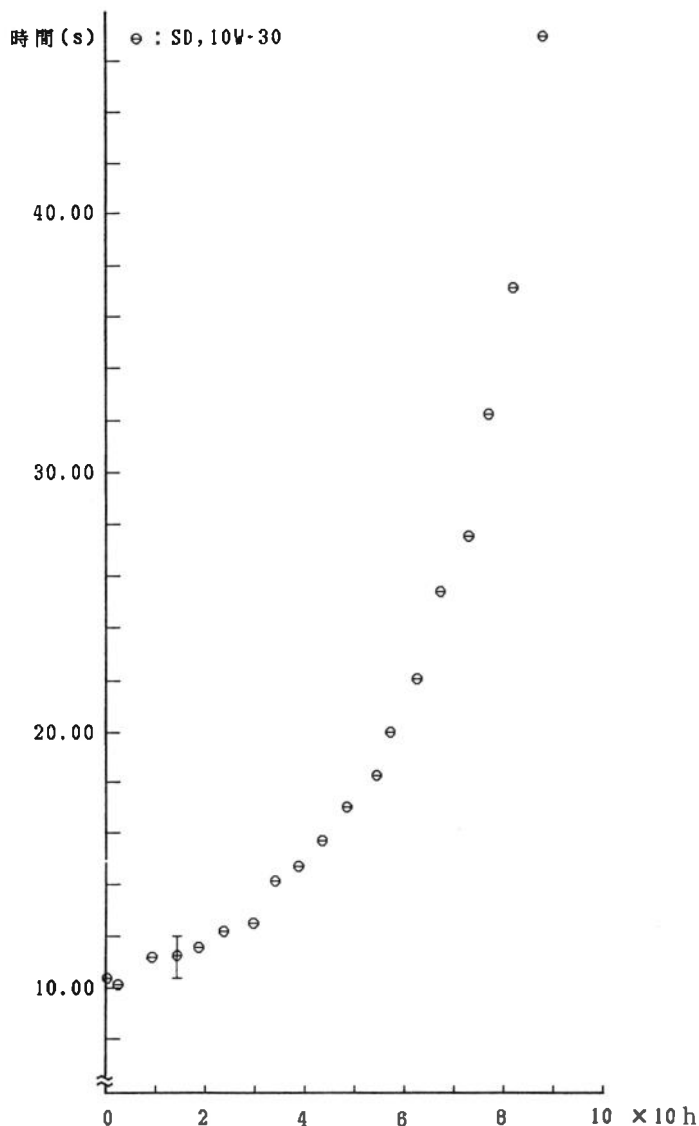


図4. 加熱時間に対する粘度 (改良型ミッチェル粘度計測定時間) の変化

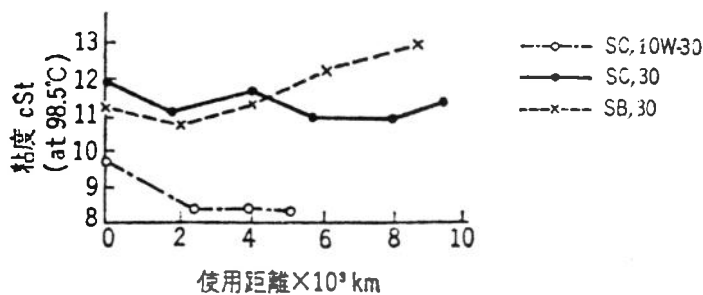


図5. 使用に伴うオイル劣化 (自動車用石油製品より)

g は分光学的分離定数または g 値 (自由電子の場合 2.002319), β は電子スピンによる Bohr 磁子の磁気モーメント (9.274×10^{-21} erg gauss $^{-1}$) である。この状態で電磁波を照射したとき, Bohr の振動数条件 $h\nu = g\beta H$ (h : Planck 定数 6.626×10^{-27} erg sec, ν : 照射する電磁波の振動数) のもとでエネルギーの授受が行われ共鳴を起こす。 ΔE は物質固有の値である。

ESR 測定で観測される吸収スペクトルからは, ラジカルの有無はもちろん, ラジカルのエネルギー吸収位置を示す g 値や, ラジカルの数量を定めることのできるスペクトルの強度などを知ることができる。

すなわち, ESR を使えば, オイルの劣化によって炭化水素鎖の 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。従って我々は, ESR 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 測定の場合, サンプルオイル中に金属粉が含まれていては正しい測定結果を期待することができないため, 遠心分離機を用いて 3500rpm × 15min の要領で金属粉やスラッジなどを分

離した後, ESR 用の試料管にサンプルオイルを20mg注入し測定を行った。一例として, SD 級・10W-30番オイルの5000km 走行時の ESR 測定結果を図6に示す。図ではライン上に吸収スペクトルによるはっきりとした信号が二つ現れている。3300G (Gauss) 付近の信号がサンプルオイルによるもので, 3255G 付近の信号は, 比較するための基準物質である MgO :

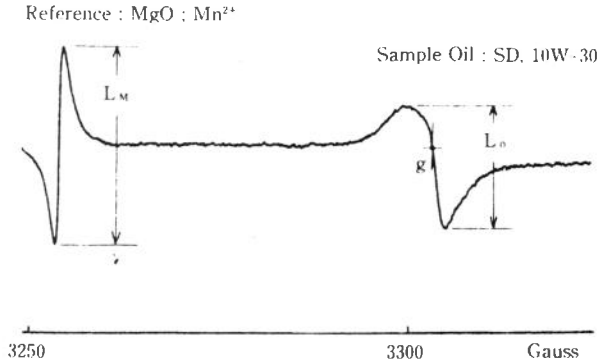


図6. 5000km走行後のオイルの ESR スペクトル

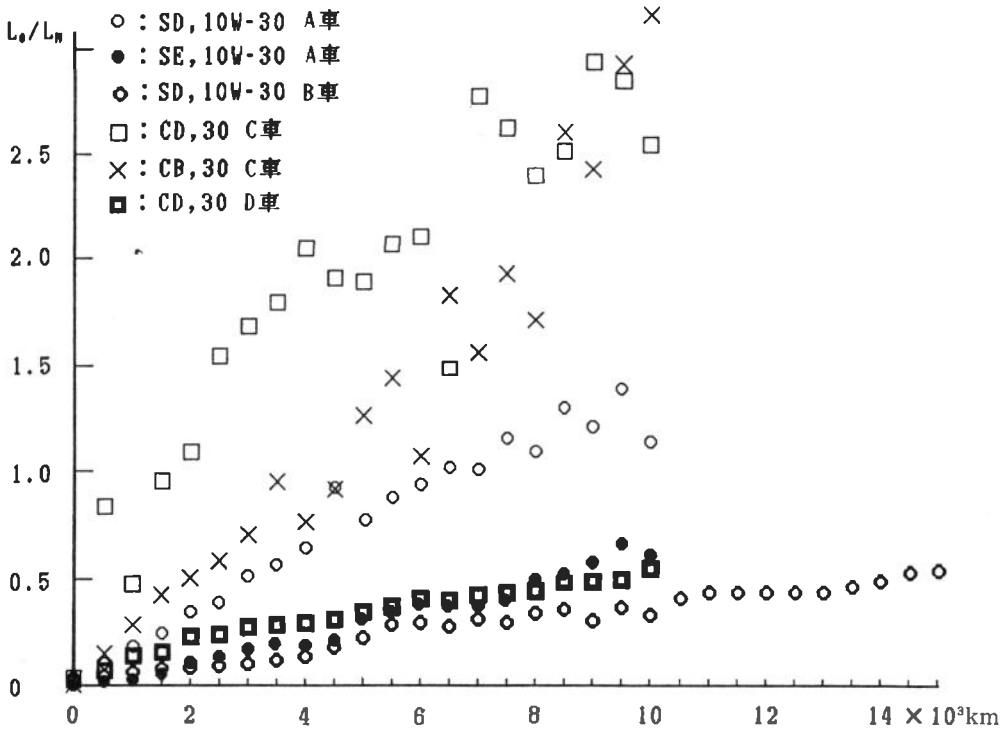


図7. 走行距離に対する ESR スペクトル強度の L_n/L_M の変化

Mn^{2+} によるものである。このスペクトルから, 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, 図中の L_n はラジカルの濃度の大きさを示す。この信号の高さ L_n と基準物質の信号の高さ L_M の比を求め, グラフにしたのが図7で,

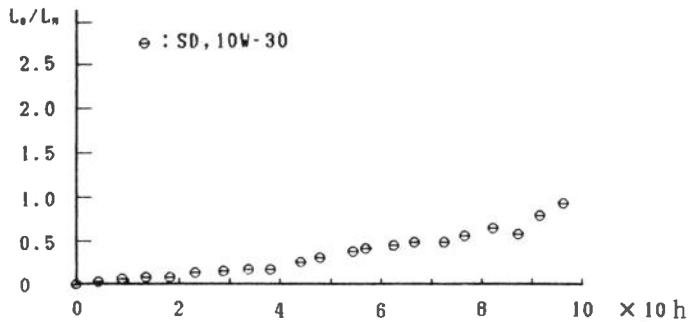


図8. 加熱時間に対する ESR スペクトル強度の L_n/L_M の変化

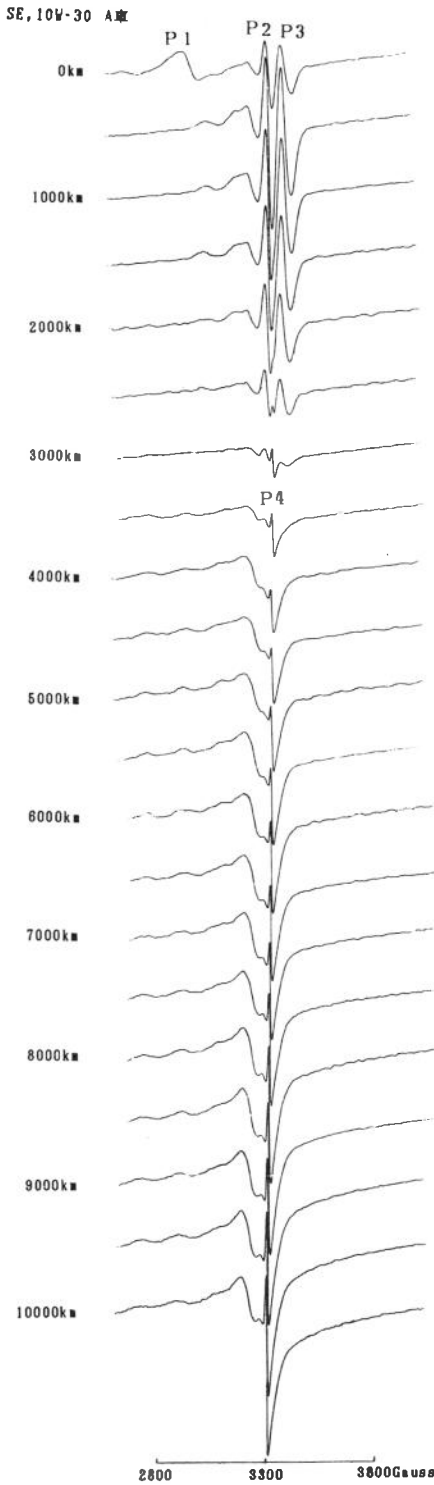


図10. 走行距離ごとの ESR スペクトル

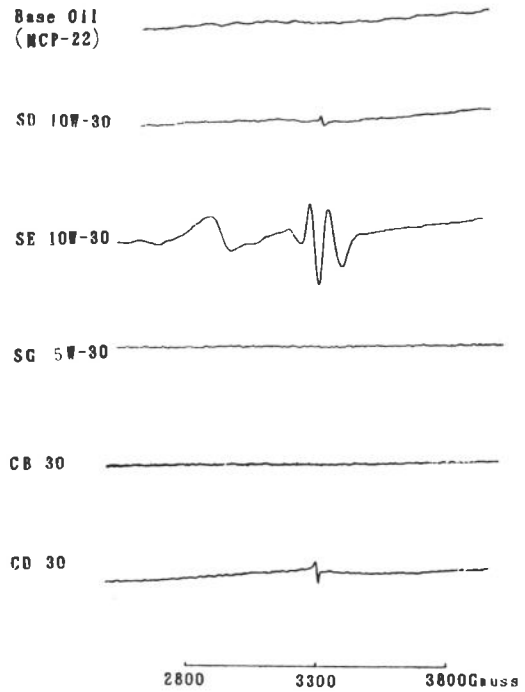


図9. 新品のオイルの ESR スペクトル

縦軸はラジカルの濃度を表している。図8は、加熱劣化させたSD級・10W-30番オイルの ESR 測定結果である。

図9は、各種の新品のオイルについて、同じ条件で ESR 測定を行った結果である。図中のSG級・5W-30番オイルは合成油、その他は全て鉱油である。図からは、ベースオイルでは信号が現れず、ラジカルが存在していないことを示している。SD級・10W-30番オイルでは一つの信号を示すが、SE級・10W-30番オイルでは多数の信号が確認できる。図10は、A車で使用したSE級・10W-30番オイルの0~10000km走行までの ESR スペクトルの変化である。0 kmでは多数の信号のピークが確認できるが、走行距離を増すにしたがい、500kmまでに消滅してしまう信号P1、逆に0~500 km間で増加しその後減少し、3500kmまでに消滅してしまうP2やP3、そして0 kmから10000kmまで増加しつづけるP4など様々である。P1, P2, P3の信号は各

種の添加剤によるものと考えられる。図7のSE級・10W-30番オイルのデータは、信号P4を M_n^{2+} の信号と比較して得たものである。

表6は、各サンプルオイルの信号P4のg値の一覧である。他の物質でg値について報告されているものは、ショ糖(粉碎)のg値2.0026⁸⁾, コーヒー(有機物の炭化)のg値2.003⁹⁾, 小麦粉(粉碎)のg値2.005¹⁰⁾, 米, 茶(酸化)のg値2.005, 油脂(スナック菓子)のg値2.005¹¹⁾などとなっている。

表6. サンプルオイルの信号P4のg値

車両	オイル	g値
A車	SD 10W-30	2.0033
A車	SE 10W-30	2.0037
B車	SD 10W-30	2.0036
C車	CD 30	2.0035
C車	CB 30	2.0035
D車	CD 30	2.0036

5 おわりに

エンジンオイルの比重, 粘度, ESR測定の結果から, 走行距離を増すごとにオイルの性状が変化し, いずれの結果も劣化の進むことが確認できた。そして, それぞれ次のようなことが言える。

1. 比重については, 測定した全ての種類のオイルと車両において, 走行距離を増すにしたがい, 比重が大きくなる。しかし, その割合は同じではない。
2. 粘度の場合は, 2000~3000km付近までに, 一旦, 新品のオイルより粘度が低くなり, その後走行距離が増すにしたがい粘度が高くなる。但し, D車で使用したCD級・30番オイルではこの傾向が見られないことや, 粘度の最小値が示される走行距離数がオイルによって異なるのは, 添加剤によるものと思われる。
3. ESRの測定では, 全ての種類のオイルと車両において, 走行距離の増加とともにフリーラジカルの数が増加している。特にC車で使用した場合のCD級・30番オイルとCB級・30番オイルはその傾向が顕著である。

ガソリンエンジンに比べ, 燃焼による不溶解生成物が多く発生するディーゼルエンジンでは, 比重と粘度の測定結果においてその違いがはっきりと表れ, 共にガソリンエンジン用オイルよりディーゼルエンジン用オイルの方が大きな値を示し, 変化の割合も大きい。

実走行のSD級・10W-30番オイルの測定結果は, 比重, 粘度, ESRいずれの測定結果も, 加熱劣化させたSD級・10W-30番オイルの2時間程度まで経過した結果と似ているが, 条件が違うので, 比較対象とすることができるかどうか断定できない。

今回の測定結果からは, 同種オイルと異車両, 異種オイルと同一車両などの比較検討をするにはまだまだサンプルの種類が不足しているため, 個別の結果を評価するに留まっており, エンジンオイルの交換時期について検討するまでに至っていない。従って, 今後も本実験を継続し, 併せて誘電率の測定も加えるなどして, より多くのデータから検討できるようにしたい。

また, サンプルオイルを何らかの方法で希釈し, 分子間の影響を少なくして測定するなど, 処理の進め方についても各種の方法を用いることが必要である。

なお、本実験を行うにあたり、快く改良型ミッチェル粘度計をお貸し下さり、その上ご指導賜りました石原荘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, 100 (1989)
- 2) 例えば, 小川勝, 潤滑油及び潤滑, 103~104, 海文堂 (1973)
- 3) W. A. Waters, J. Am. Oil Chem. Soc., 48, 427 (1971)
- 4) 渡辺博, PETROTECH, 第12巻, 第11号, 903, 905 (1989)
- 5) 石原荘一, 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編), 第51巻, 第465号, 1131~1132 (1985)
- 6) 財団法人自動車輸送技術協会, 自動車用石油製品, 145, 幸書房 (1973)
- 7) 石井康敬, 機器分析の手引 ESRスペクトル法, 107, 化学同人 (1986)
- 8) H. Hasegawa, H. Tsuchita, Y. Yamamoto, F. Tsuchiya, 5th Int. Congr. Food Sci. & Tech, Kyoto, 194 (1978)
- 9) J. P. O'Meara, F. K. Truby, T. M. Shaw, Food Res., 22, 96 (1957)
- 10) D. G. Redman, D. W. E. Axford, G. A. H. Elton, Chem. Ind., 30, 1298 (1966)
- 11) 石津和彦, 実用ESR入門, 264, 272, 講談社サイエンティフィク (1984)