

# LC-MS を用いた実車エンジンオイル中の添加剤分析

## Analysis of additives in actual engine oil using LC-MS

日産アーケ \* (正) 沼田 俊充 (正) 荒木 祥和 (非) 藤井 由利子 (正) 中村 清隆

Toshimitsu Numata, Sawa Araki, Yuriko Fujii, Kiyotaka Nakamura

NISSAN ARC, LTD.

### 1. はじめに

自動車向けのエンジンオイルは寿命の向上、摩耗防止、燃費向上などを目的として様々な添加剤が配合されている。特に近年は環境問題を背景としてさらなる燃費向上を求められているため、優れた摩擦低減作用を持つ添加剤としてモリブデンジチオカーバメート (MoDTC) が使われている。

一方で高温かつ燃焼により生成した酸化物に晒される過酷な環境下では添加剤の分解・変質は避けられず、添加剤の消耗とトライボフィルムの形成、さらには摩耗摩擦特性には密接な相関があると考えられる。トライボフィルムの分析については表面分析を中心に様々な研究が進められているが<sup>1), 2)</sup>、エンジンオイルの劣化評価については個々の添加剤について減少、変質を調査することはあまり行われていない。これは実用のエンジンオイルは非常に複雑な混合物であり、各成分を分離・検出する難易度が高いためである。

本研究では実車から回収したエンジンオイルについて液体クロマトグラフ-質量分析装置 (LC-MS) を用いて分析を行い、各種添加剤の減少の程度を確認した。併せて、摩擦係数の測定、トライボフィルムの分析を行い、添加剤の減少と摩擦係数の変化、トライボフィルムの組成の関連性を確認した。

### 2. 実験

潤滑油には市販のエンジンオイル (SAE 0W-20) を使用し、実車での走行後に回収して分析試料とした。回収したエンジンオイルの詳細を Table 1 に示す。

摩擦特性の評価は SRV 摩擦試験機にて実施した。試験片材質はシリンダー、ディスクのどちらも SUJ-2 である。概要および試験条件を Fig.1 および Table 2 に示す。

エンジンオイルは事前に LC-MS 分析を行い、含有添加剤を確認した。その結果を Table 3 に示す。また、実車から回収したエンジンオイルは LC-MS による添加剤減少量の調査を行った。さらに、SRV 試験後のディスク表面のトライボフィルムは X 線光電子分光法 (XPS) で分析した。

### 3. 結果および考察

#### 3.1 実車回収油の摩擦特性評価

実車回収油の摩擦試験結果 Fig.2 に示す。長距離走行中心の車両 No.1 では走行距離 5000km まで 0.05 程度の低い摩擦係数を示したが、10000km では 0.16 程度まで摩擦係数が上昇した。

一方で短距離走行中心の車両 No.2~No.4 は 6000km 以下の走行距離であるが、摩擦係数が 0.16~0.17 と高い値を示した。

#### 3.2 潤滑油中の添加剤含有量の分析

LC-MS を用いて潤滑油中のアミン系酸化防止剤および MoDTC の減少を確認した結果を Fig.3、Fig.4 に示す。これらの図では走行距離 0km のピーク面積を 100% として、含有量の変化を表した。この結果より、車両 No.1 では走行距離に依存してそれぞれの添加剤が減少していることが明らかとなった。

また、車両 No.1 の 10000km、車両 No.2~No.4 では MoDTC が 5% 以下となっていることから生成したトライボフィルムの化学状態および摩擦特性に影響を与えたことが考えられる。

#### 3.3 トライボフィルムの分析

SRV 試験後のディスク表面のトライボフィルムの化学状態を

Table 1 Detail of actual engine oils

Vehicle No.	Mileage, km	Driving conditions
No.1	0	Mainly long distance
	5,000	
	10,000	
No.2	3,400	Mainly short distance
No.3	5,600	
No.4	5,900	

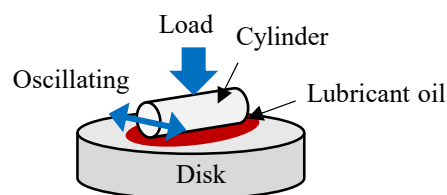


Fig. 1 Schematic diagram of SRV tribotester

Table 2 Test conditions

Method	Oscillating type (SRV)
Frequency	50 Hz
Amplitude	2.0 mm
Load	400 N
Test duration	30 min
Temperature	80 °C
Lubricant	100 µl

Table 3 Results of additive analysis (LC-MS)

MoDTC, ZnDTP, Sulfonate, Salicylate, Amine antioxidant
--

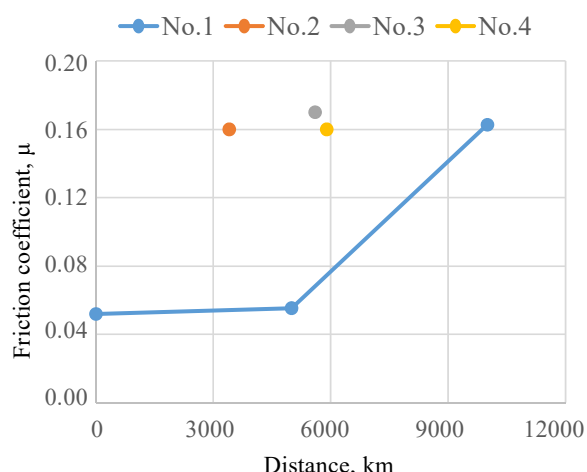


Fig.2 Friction behavior of each lubricant

確認するために XPS 分析を行った。その結果を Fig.5 に示す。この結果より、車両 No.1 の 0km および 5000km の回収油から生成したトライボフィルム中に  $\text{MoS}_2$  が生成していることが確認され、低摩擦を示した要因であると考えられる。

一方で車両 No.1 の 10000km、車両 No.2~No.4 回収油から生成したトライボフィルム中の Mo はほとんど  $\text{Mo}^{6+}$  の状態であった。LC-MS の結果より潤滑油中の  $\text{MoDTC}$  は分解してほとんど残っていないため、 $\text{MoS}_2$  が生成せず、摩擦係数が上昇したと考えられる。

### 3.4 NOx バブリング劣化油との比較

以前に報告した 150℃での NOx バブリング劣化油の分析結果<sup>3)</sup>と比較すると、NOx バブリング 16 時間で  $\text{MoDTC}$  が未検出となり摩擦係数も 0.16 まで上昇していたため、摩擦低減効果の観点では、長距離走行が中心の場合は走行距離 10000km、短距離中心では 3000~6000km に近い劣化状況であると考える。

しかし、アミン系酸化防止剤は NOx バブリング 16 時間では未検出まで減少していたが、実車回収油では長距離走行が中心の場合は走行距離 10000km でも残存しているため、オイルの劣化状況としては長距離走行より 150℃の NOx バブリングの方が苛酷であると考えられる。一方で、短距離走行中心の場合は車両 No.3 のように 6000km の走行距離でも酸化防止剤が 5%以下まで減少している場合があるため、長距離走行より NOx バブリングに近い劣化状況にあると推定される。

## 4. おわりに

実車回収エンジンオイルについて摩擦特性、添加剤含有量の変化、トライボフィルムの化学状態について分析を行い、以下の結果を得た。

- ・潤滑油中の  $\text{MoDTC}$  の減少と摩擦係数の上昇、トライボフィルムの化学状態の関連性を明らかにした。
- ・150℃での NOx バブリングによる劣化油と比較を行い劣化状況の差異を明らかにした。

## 文献

- 1) 叶・加納・安田：エンジン油添加剤から形成されたトライボフィルムの摩擦特性（第2報），トライボロジスト，48，1（2003）60.
- 2) 駒場・近藤・鈴木・栗原・森：MoDTC 添加油の潤滑効果に対する温度の影響 — 摩擦係数の温度依存と境界潤滑膜構造 —，トライボロジスト，62，11（2017）703.
- 3) 沼田・荒木・藤井・中村：LC-MS を用いた NOx 劣化エンジンオイル中の添加剤分析，トライボロジー会議 2020 秋 別府（2020）307

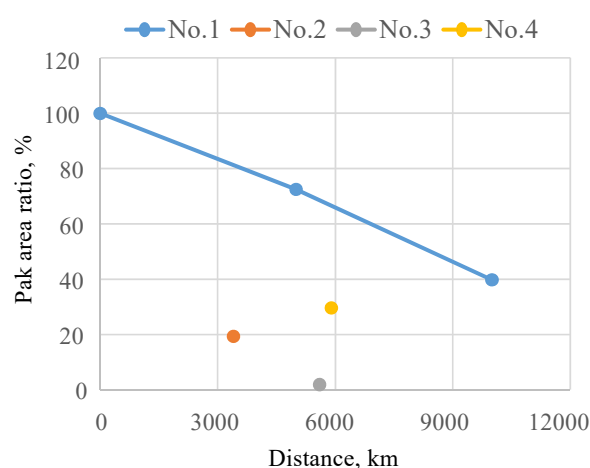


Fig.3 Peak area ratio of Amine antioxidant

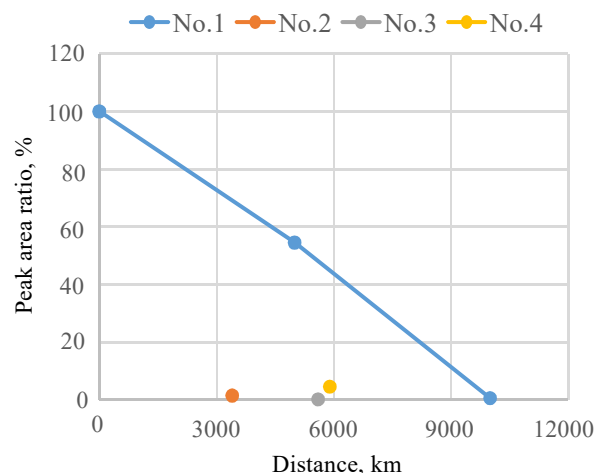


Fig.4 Peak area ratio of MoDTC

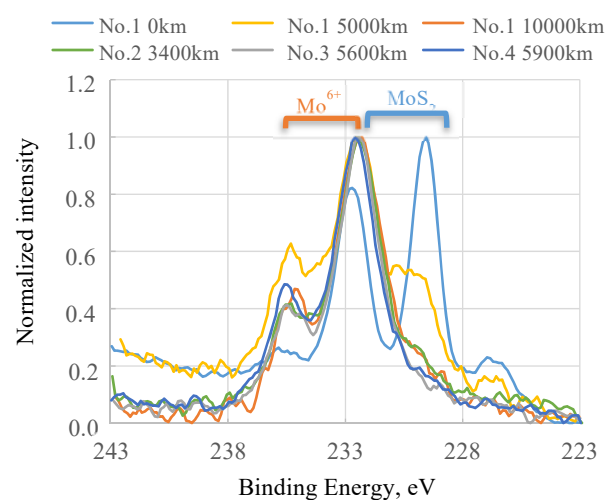


Fig.5 XPS spectra of sliding surface