

低温 NOx バブリングによる劣化エンジンオイル中の添加剤分析
Analysis of additives in engine oil degraded by NOx bubbling at low temperature

日産アーク * (正) 沼田 俊充 (非) 伊藤 孝憲 (非) 稲葉 雅之 (非) 石野 誠一郎
(正) 荒木 祥和 (非) 藤井 由利子 (正) 中村 清隆

Toshimitsu Numata, Takanori Ito, Masayuki Inaba, Seiichiro Ishino, 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。特に近年はカーボンニュートラルに代表される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摩擦面で反応して MoS₂ を生成するモリブデンジチオカーバメート (MoDTC) が使われている。また、さらなる CO₂ 削減のため、純粋なガソリンエンジン車の比率は減少し、ハイブリッド車の割合が増加し続けている。ハイブリッド車ではエンジンオイルの油温が上がりにくいことから、エンジンオイルの劣化や MoDTC のような添加剤の反応メカニズムが従来とは異なっている可能性がある。

本研究では従来 (150℃) より低温である 80℃での NOx バブリングで作製した劣化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) および X 線吸収微細構造 (XAFS)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。

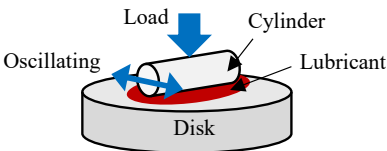


Fig. 1 Schematic diagram of SRV tribotester

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、80℃に加熱したエンジンオイル中に NO と加湿した O₂ の混合ガスを最大 72 時間バブリングすることで劣化試験を行った。

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 1 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 2 に示す。また、作製した劣化オイルは LC-MS および XAFS 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。

Table 1 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 2 Results of additive analysis (LC-MS)

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

3. 結果および考察

3.1 NOx 劣化油の分析

作製した劣化油の摩擦試験結果および LC-MS による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.2 に示す。この図では新油のピーク面積を 100%として、含有量の変化を示した。

NOx バブリング 0 時間 (新油) は摩擦係数が 0.05 程度と低い値を示したが、NOx バブリング 24 時間以降で 0.14~0.16 程度の高い値を示した。また、LC-MS の結果より、アミン系酸化防止剤は NOx バブリング 24 時間で 10%程度まで減少し、48 時間以降では未検出であった。一方で MoDTC は NOx バブリング 24 時間で 50%程度残存しており、72 時間でも 30%程度残っていることが明らかとなった。

3.2 摩擦面の化学状態分析

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確認するために XPS 分析を行った。XPS 分析の結果より新

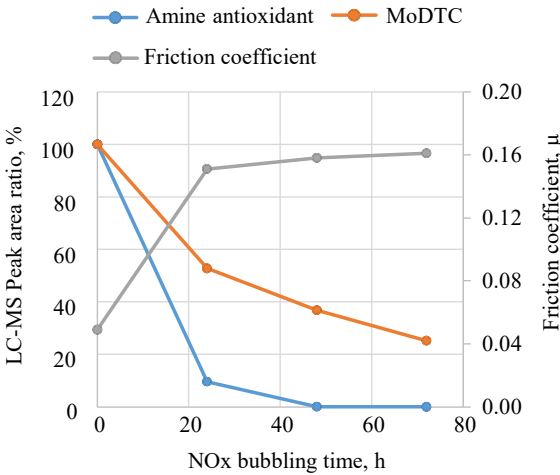


Fig.2 NOx bubbling time dependence of peak area ratio of additives and Friction coefficient

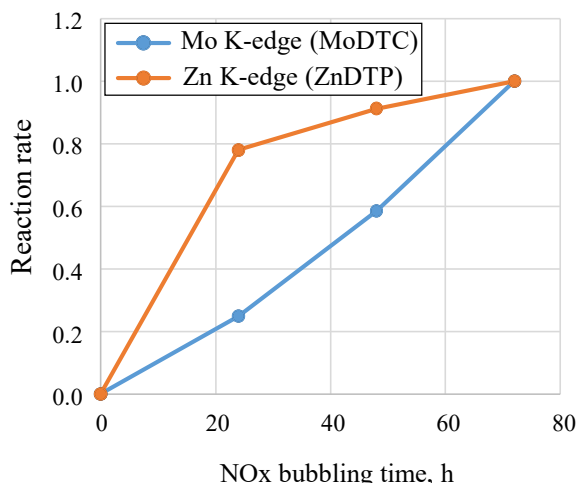


Fig.3 Reaction rate of MoDTC and ZnDTP

油由来のトライボフィルムでは MoS_2 が生成していたが、 NOx バブリング 24 時間の劣化油から生成したトライボフィルムでは、 Mo はほとんど Mo^{6+} の状態であった。

以前に報告した 150°C の NOx バブリングにより作製した劣化オイルの分析結果¹⁾ では MoDTC の残存量が 40% 程度でも摩擦係数は 0.05 程度の値を示していることから、本実験では何らかの要因で摩擦面における MoS_2 が生成する反応が進行せず、摩擦低減効果が発現しなかったと推測される。

3.3 劣化油中の Mo 、 Zn の状態分析

劣化油中の Mo および Zn の状態を調査するため、あいしンクロトン光センターBL5S1 において蛍光法で XAFS 測定を行った。

得られたスペクトルの立ち上がり領域 (X-ray Absorption Near Edge Structure, XANES) について、 NOx バブリング 0 時間を反応進行度 0%、72 時間を 100% として線形フィッティングすることで 24 時間、48 時間の反応進行度を求めた結果を Fig.3 に示す。この結果より、 ZnDTP は最初の 24 時間で分解反応が大きく進行してしまっているが、 MoDTC については徐々に反応が進行しており、 NOx バブリング 24 時間では進行度は 25% 程度であった。

さらに Zn の状態の詳細解析を行うため、 ZnDTP 変質物 (分子中の S が O に置換した化合物) を想定して XANES スペクトルのシミュレーションを密度汎関数法に基づく第一原理計算により行った。 NOx 劣化油の実測データを Fig.4 に、計算で得られたスペクトルを Fig.5 に示す。なお、2 個の S 原子が O に置換する場合 (S2O2) は 3 パターンが想定されるため、それぞれについて計算を行った。Fig.4 と Fig.5 のスペクトルを比較すると、24h 以上 NOx バブリングを行った劣化油は ZnDTP と 4 置換体 (O4) の中間の状態 ($\text{O1}\sim\text{O3}$) の混合物であることが推定される。

過去の研究より²⁾、摩擦面で MoDTC から MoS_2 が安定に生成するためには ZnDTP から S の供給が必要と考えられている。今回作製した 80°C の NOx バブリングによる劣化油は ZnDTP が早期に変質してしまったために、 MoDTC が残存していても摩擦面における MoS_2 の生成量が低く、摩擦低減効果を発現できなかったと考えられる。

4. おわりに

80°C の NOx バブリングで劣化させた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 MoDTC および ZnDTP の変質と摩擦係数の上昇、トライボフィルムの化学状態の関連性を明らかにした。
- ・シミュレーションを併用した XANES スペクトルの詳細解析により、劣化油中の ZnDTP の構造変化を推定した。

文献

- 1) 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
- 2) M. I. De Barros Bouchet, J. M. Martin, T. Le Mogne, P. Bilas, B. Vacher, and Y. Yamada: Mechanisms of MoS_2 formation by MoDTC in presence of ZnDTP : effect of oxidative degradation, Wear, 258, 1643(2005)

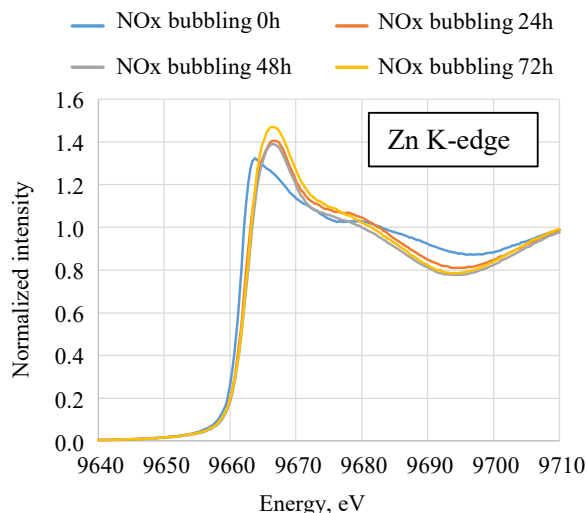


Fig.4 XANES spectra of degraded lubricants

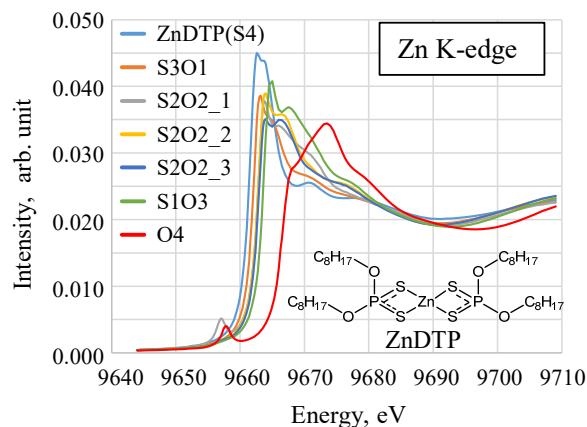


Fig.5 Simulated XANES spectra of ZnDTP decomposition products