

水素燃焼エンジンを模擬したオイル劣化環境下における すべり軸受に発生する腐食現象

Corrosion phenomenon occurring in sliding bearings in an oil deterioration

environment simulating a hydrogen internal combustion engine

大同メタル工業株式会社（非）*城谷 友保 大同メタル工業株式会社（非）川浦 紘樹

大同メタル工業株式会社（非）近藤 誠 大同メタル工業株式会社（非）渡辺 藍里

Tomoyasu Shiroya*, Hiroki Kawaura*, Makoto Kondo*, Airi Watanabe*

*Daido Metal Co., Ltd.

1. はじめに

2021年に経済産業省が発表したグリーン成長戦略により,日本は2030年までにCO₂等の温室効果ガスを46%削減すという具体的な目標を設定した.このグリーン成長戦略では自動車産業にも目標が設定されており,2035年までに電気自動車やハイブリッド車などの電動車の新車販売を100%にすることを掲げている¹⁾.また,同書では水素やアンモニア等の燃焼によってCO₂を発生させないカーボンニュートラル燃料の普及と発電事業への使用が推進されており,これが今後化石燃料と同レベルの価格と入手性を兼ね備えた次世代の燃料として市場に現れる可能性は非常に高いと考えられる.こうした背景もあってか,近年は各社からカーボンニュートラル燃料内燃機関エンジン搭載車両が多く報告されている.

エンジンのクランクシャフト等に使用されるすべり軸受には耐摩耗性・耐疲労性などの負荷能力と耐焼付性・耐異物性などの順応性の一部相反する特性がそれぞれ要求され,これらのバランスが非常に重要である.そして,それらに加えて耐腐食性等の化学的安定性も必要とされている.過去にディーゼルエンジンに使用されている鉛系オーバレイ付すべり軸受において,エンジン運転中に発生したオイル劣化起因によるものと推測される腐食摩耗が発生した.この事例においては,耐腐食性・耐キャビテーション性に優れるスズ系のオーバレイを新たに適用することで摩耗の防止に成功した²⁾.このように,一般的に軽油や重油を燃料とするディーゼルエンジンはガソリンを燃料とするガソリンエンジンと比べ,オイル劣化が厳しい環境になる傾向がある.これは燃料中に含まれる窒素分や硫黄分が燃焼することで窒素酸化物や硫黄酸化物が水分とともに燃焼生成物として発生し,それらから硫酸や硝酸が生成されてエンジンオイル劣化を発生させ,エンジン部品を腐食させるためと考えられている³⁾.

このように内燃機関エンジンにおいては燃料により異なる燃焼生成物が発生し,それらが多種多様な腐食環境を生成する可能性がある.そのため,エンジン部品,特にすべり軸受における腐食損傷の未然防止には,各種燃料の腐食環境を予測し,その影響を確認することが急務である.

本報告ではカーボンニュートラル燃料として水素に焦点を当て,水素燃焼エンジンによって発生する燃焼生成物が溶け込んだオイルの腐食試験環境を予測と構築を行った.そして,その環境下においてすべり軸受に発生する腐食現象について検討を行った結果を報告する.

2. 水素燃焼エンジン環境の予測と試験環境の構築

水素燃焼エンジン内部の腐食環境の予測を行うにあたり,水素燃焼により発生する燃焼生成物の調査を行った.水素は炭素を含まないため,理想燃焼条件下では水分のみが生成されるが,実際の水素燃焼では大気中に存在するN₂が燃焼過程によって同時に生成するOラジカルによって酸化されて,NO_xが燃焼生成物として追加発生する.このOラジカルによって発生するNO_xは90%がNOであり,Zeldovich-NOとも呼ばれる⁴⁾.NOは大気中の酸素と反応して容易に酸化されてNO₂になり,水分に溶け込むことによって亜硝酸や硝酸を生成する.このようにして発生するNO_xの生成速度や量は水素燃焼の火炎の温度等に依存し,燃焼温度が高いほど増加する.すなわち,理論混合空燃比に対する空燃比の比である空気過剰率λに依存し,λ=1で最大となり,λ=2.5以上の希薄燃焼ではNO_xの排出濃度は限りなく小さくなる⁵⁾.また,水素燃焼による水分の生成量はガソリンエンジンと比較して約20%程度増加し,露点はガソリンが51°Cなのにに対し水素の場合は73°Cと高くなるため,凝縮水が生成しやすい状態となる.これにより,水素燃焼エンジンでは,オイル中の水分混入率は高くなると考えられる⁶⁾.

以上より,水素燃焼エンジンにおいては燃焼条件にもよるが,オイル中の硝酸水溶液もしくは大量の水分が混入する可能性が高く,腐食環境の再現にはこれらの成分をエンジンオイルへ添加する必要があると考えられる.また,従来のオイル腐食試験ではオイル単体を80°C~130°C程度で加熱することによってオイルの劣化を行っていたが,水分は100°C,硝酸成分も82.6°Cと沸点が低く揮発しやすいため,オイルと混合して加熱した場合には水分と硝酸のみが揮発してしまう可能性が高い.しかし,容器を完全密閉して加熱を行ってしまうと,水分の揮発により内部圧力が高まり,危険であると同時にクランクケース内の圧力を容易に超えてしまうため,半開放型の装置が好ましいと考えられる.これらの情報と予測に基づき腐食試験環境の構築を行った.Fig.1に構築した腐食試験装置の概略を示す.

Fig.1 に示した腐食試験装置では硝酸水溶液もしくは、水分を添加したエンジンオイルを半密閉型のガラス容器の容積の半分程度まで満たし、オイルバススターーラーによって加熱および攪拌を行うことでオイル劣化を進行させる。このプロセスの過程において容器内では意図的に温度勾配が設けられ、高温部のオイル中での蒸発と低温部の容器上部空間内壁での凝縮を繰り返すことによって水素燃焼エンジン内部のオイル劣化環境の模擬を狙っている。また、オイルの劣化進行と同時にすべり軸受を内部へ投入して腐食影響の確認を行う。本報告では試験オイルに市販の SP GF-6A 0W-20 オイルに濃度の異なる硝酸水溶液を添加したものを使用し、その際の腐食影響の確認には Bi/Ag 中間層オーバレイ付アルミ合金すべり軸受を使用した。腐食試験後のすべり軸受の SEM/EDS 観察による腐食層成分分析と腐食試験後のオイル分析を行い、濃度の異なる硝酸水溶液添加による腐食発生現象の確認と考察を行った。

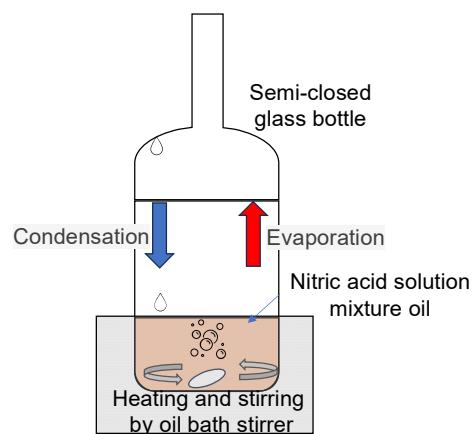


Fig.1 Schematic of the corrosion test apparatus

3. 構築した腐食試験環境におけるすべり軸受への腐食影響

前述のように水素燃焼については燃焼条件により、発生する NO_x(硝酸)量と水分量が大きく変化すると考えられる。そして、それぞれの成分がすべり軸受に与える影響について確認するために、水素燃焼における各燃焼モードを想定して、硝酸添加量と水分添加量の一方のみを変化させた条件での試験を実施した。Table 1 に腐食試験の条件を示す。

Table 1 Corrosion test conditions

	Test conditions 1 confirmation the influence of nitric acid	Test conditions 2 confirming the influence of water
Oil	SP GF-6A 0W-20	
Oil quantity [g]	850	
Oil temperature [°C]	100	
Test time [h]	100	
Test Sample	Bi/Ag Interlayer /Al alloy slide bearing	
Amount of added nitric acid [g]	4.5, 6.0, 9.0	0.5
Amount of added water [g]	10.5	10.5, 68.0, 127.0

ベースとなるオイルには市販の SP GF-6A 0W-20 オイルを 850g(1L)使用し、腐食影響確認のためのすべり軸受には Bi/Ag 中間層オーバレイ付アルミ合金すべり軸受を使用した。試験時のオイル温度は 100°C、試験時間は 100 時間で固定し、試験 1 の条件では水素燃焼における $\lambda=1$ 付近の高濃度 NO_x 発生領域での硝酸量影響確認を目的として、水分量を 10.5g に固定して、硝酸の添加量が 4.5g, 6.0g, 9.0g の 3 水準になるように調整した硝酸水溶液をオイルへ添加して試験を実施した。一方、試験 2 の条件では水素燃焼における低負荷時の低濃度 NO_x 発生領域での水分量影響確認を目的として、硝酸量を 0.5g に固定して、水分量が 10.5g, 68g, 127g の 3 水準になるように調整した硝酸水溶液をオイルへ添加して試験を実施した。

Fig.2 に試験条件 1 における腐食試験後のすべり軸受の表面元素濃度分析と断面 SEM による腐食層の観察結果を示す。

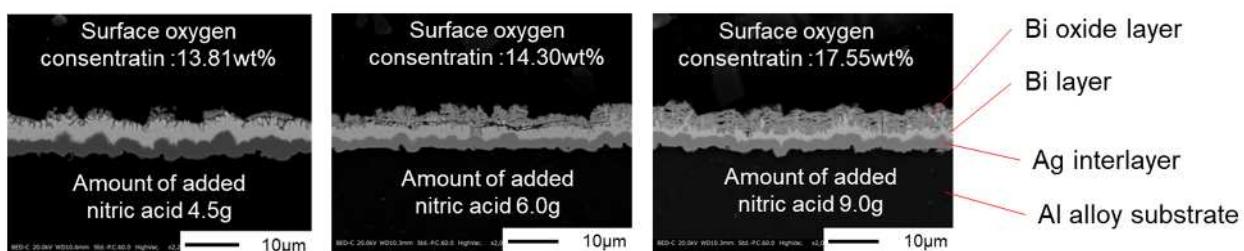


Fig.2 Surface elements analysis results and cross-sectional SEM image of a slide bearing under Test condition 1

EDS による表面元素分析を行った結果、いずれのサンプル表面からも Bi と O のみが検出され、オイル中の硝酸量の増加に伴い、O 濃度の増加が確認された。また、断面 SEM 観察結果からは、最表層の Bi 上に層状の Bi 酸化物が生成していることが明らかとなり、硝酸量の増加に伴い、この酸化層の厚みが増加していることが確認された。特に、オイルに硝酸を 9.0g 添加した条件では Bi 層のほぼ全域が酸化されて Bi 酸化層に置き換わっていることが確認された。これは添加した硝酸が酸化剤として作用し、Bi 層の酸化を促進したためであると考えられる。

Table 2 に試験条件 2 における腐食試験後のすべり軸受の表面元素濃度分析結果, Fig.3 にその断面 SEM による腐食層の観察結果と表面 EDS 元素マップ像を示す.

Table 2 Surface elemental analysis results of a slide bearing under pre-test condition 2

Amount of added water [g]	10.5	68.0	127.0
Bi [wt%]	75.44	89.06	85.78
O [wt%]	1.00	0.87	0.73
Ag [wt%]	10.94	2.93	5.57
Zn [wt%]	6.42	3.22	3.59
S [wt%]	4.29	2.09	2.62
Others [wt%]	1.91	1.83	1.72

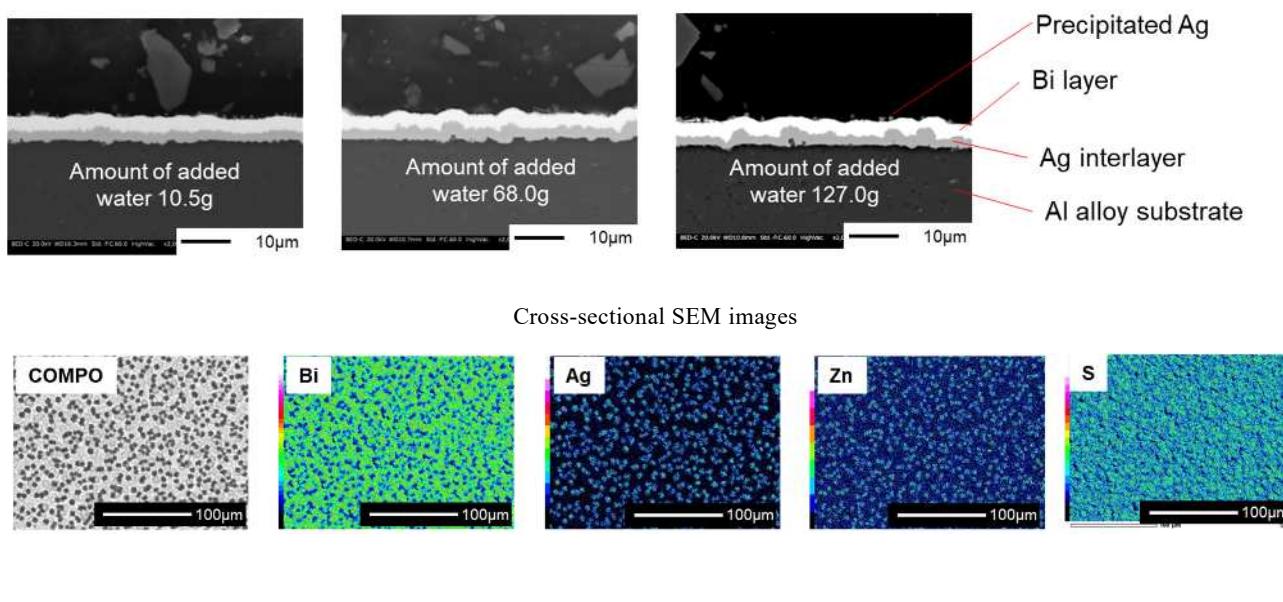


Fig.3 Cross-sectional SEM image and surface element mapping images

EDS による表面元素分析の結果, 硝酸を多く添加した試験条件 1 のサンプルとは異なり, Bi と O の他に Ag, Zn, S の検出が確認された. また, O 濃度はいずれも 1% 以下で検出量は少ないことが確認された. また, いずれの条件のサンプルも断面 SEM 像からは試験条件 1 の結果から観察された層状の Bi 酸化層は確認できず, Bi 層の表面上に Ag が点在していることが観察された. さらに, 表面元素 MAP 像からは, この点在する Ag と同じ箇所において Zn と S の検出が確認されている. この Bi 上に確認された Ag は, Ag 中間層由来の析出物であると考えられる. このような現象はガソリンやディーゼルエンジンの市場回収品等でたびたび確認されており, エンジンオイル中の極圧添加剤や清浄剤等の添加剤成分が分解された結果, オイル中に S 成分が生成され, この S 成分が Bi 層を通り抜けて Ag 中間層である Ag の析出を引き起こすと考察している. これらの腐食試験の結果, オイル中の硝酸成分は主としてオーバレイの酸化に作用し, 水分についてはオイル中の添加剤の分解に作用して S を生成する傾向が確認された. さらに, これらの酸化作用の程度は, 表面分析における表面の Bi の酸化すなわち O 検出濃度, S の生成については表面の Ag の検出濃度とある程度の相関があると考えられる. また, Bi 酸化層の生成が顕著に確認された試験条件 1 の試験後, オイル分析を実施し, 腐食試験前のオイル成分との比較を行った. 分析項目は気化 KF 法による水分量測定 (JIS K227-3M), 電位差測定法による全酸価と過塩素酸電位差測定法による全塩基価測定 (JIS K2501M), ICP 法による金属元素分析 (JPI-5S-38-92), イオンクロマトグラフ分析による有機酸とイオン分析を行った. Table 3 にオイル分析結果を示す.

Table 3 に示した結果より, 硝酸水溶液をオイルへ添加することにより, 試験前のオイルと比較して, 水分量, 硝酸イオンおよび硫酸イオンの増加, および酸価の上昇が確認された. 特に, 硝酸添加量が 9.0g になると, 硝酸添加量が 4.5g および 6.0g の条件と比較して硝酸イオン成分と酸価および塩基価が減少している. これはオイル中の塩基価成分が添加した硝酸を中和したためであると考えられる. 融酸と酢酸に関しては, 添加した硝酸の量の増加に伴い, 微量ではあるが増加している傾向が確認された. これは, 添加した硝酸によってベースオイルの成分が分解されて発生したものであると考えられる. また, 金属成分に関しては硝酸添加量 9.0g の条件のみ Fe が検出されているが, これは高濃度の硝酸がすべり軸受の鋼を腐食させたためであると考えられる. 他の金属成分としては Zn がいずれも硝酸を添加した条件においても減少

Table 3 Oil analysis results after corrosion test condition 1

	Before test	Amount of added nitric acid 4.5g	Amount of added nitric acid 6.0g	Amount of added nitric acid 9.0g
Moisture content [mass ppm]	199	6240	7760	7200
Total acid value [mgKOH/g]	2.48	3.58	3.89	2.74
Total base value [mgKOH/g]	6.6	6.65	5.48	0.95
Formic acid [mass ppm]	1	9.2	13	16
Acetic acid [mass ppm]	1	14	29	66
Nitrate ion [mass ppm]	20	3500	3700	68
Sulphate ion [mass ppm]	20	320	730	770
Fe [mass ppm]	1	1	1	29
Si [mass ppm]	11	10	11	15
B [mass ppm]	86	105	103	79
P [mass ppm]	678	693	696	675
Zn [mass ppm]	806	701	724	724
Ca [mass ppm]	1140	1160	1180	1180
Mg [mass ppm]	399	383	381	378
Mo [mass ppm]	654	646	648	663

する傾向が確認され,さらに硝酸添加後のオイルでは硫酸イオン成分の増加も同時に確認されていることから,極圧添加剤などの添加剤の分解が起きたためであると考えられる.これらの結果より,硝酸水溶液を添加したオイルの腐食試験により,オイル中への硝酸イオンの増加と塩基価の低下が確認されており,実機の水素エンジン燃焼に当てはめると,燃焼によって発生した NO_x 成分はオイル中の塩基価成分によって中和されると考えられるが,その中和過程においてすべり軸受の酸化を引き起こす可能性があると考えられる.

4. まとめ

本報告ではカーボンニュートラル燃料の一つである水素に焦点を当て,エンジン燃焼環境を予測し,その環境を構築した腐食試験装置を使用してすべり軸受への影響を確認した.その結果,オイル中に混入する硝酸成分が酸化剤として作用してすべり軸受の酸化腐食を発生させ,その際の硝酸濃度の増加は,すべり軸受の酸化反応を加速させることが明らかとなった.一方,水分の混入は硝酸に比べてすべり軸受への腐食影響は少ないと考えられるが,オイル添加剤の分解による S 成分の生成が,わずかではあるがすべり軸受の硫化を引き起こす可能性があることが示唆された.今後は水素エンジン実機の情報を収集し,運転状況,運転後オイル,すべり軸受等の調査および分析を通じて実機環境を再現するための条件を検討していく予定である.

文献

- 内閣官房 経済産業省 他, 2050 年カーボンニュートラルに伴うグリーン成長戦略, 2021 年 6 月 2 日,p1 ,<https://www.cas.go.jp/jp/seisaku/seicho/seichosenryakukaigi/dai11/siryou2-2.pdf>
- 川上 直久 他,ディーゼルエンジン用すべり軸受の最近の動向,日本マリンエンジニアリング学会誌, 44-2(2009), p73
- 保坂 洋 他,ディーゼルエンジン燃焼ガスの凝縮液による鋼系部材の腐食環境検討,材料と環境, 65, 59-66 (2016),p59.
- 井上 克也 他,水素拡散炎の LES と NO_x 生成の予測,生産研究, 54, 1-2(2002.1), p72
- 山根 公高,レシプロ方式水素燃焼機関の技術現状と今後,水素エネルギー協会誌, 31, 1(2006), p15
- 古浜 庄一,自動車用水素燃料の特性,燃料協会誌, 56, 605(1977),p721