

特集 | ディーゼルインジェクター内部デポジットの 付着メカニズム*

Adhesion Mechanism of Internal Diesel Injector Deposit

天野 優気
Yuki AMANO

山田 幸一
Kouichi YAMADA

鈴木 則之
Noriyuki SUZUKI

分根 聖司
Satoshi BUNNE

In recent years, the fuel has rapidly diversified in correspondence to global changes such as CO₂ reduction and depletion of energy resources. Additionally, corresponding fuel injection systems are also required. Our diesel injection system must accurately operate under high pressure and high speed for further high performance. In this environment, we were confronted with the problem that the injection quantity changed due to the higher carboxylate type deposit (sodium oleate) that adhered to the injector inside. This paper describes the adhesion mechanism of sodium oleate by focusing on the characteristic morphology and solubility in the diesel. In a laboratory, it was confirmed sodium oleate which was soluble in the specific diesel at low temperature precipitated and adhered to the surface of the oxidized injector material at 120 degrees or more. The engine test with the condition which came from the laboratory test has reproduced the deposit formation to the injector inside.

Key words : Deposit, Fuel, Surface Free Energy, Solubility, Morphology

1. 諸言

従来、自動車燃料は石油から製造され、排ガス規制対応を目的として、低硫黄化が進められてきた。ところが、97年京都議定書によりCO₂削減要求が強まり、カーボンニュートラルの観点からバイオエタノールやバイオディーゼルなど植物由来の燃料が研究され、すでに世界中で実用化されている¹⁾。また、エネルギー資源枯渇問題への対策から石油代替燃料の有力候補として合成燃料や水素燃料なども実用化を目指している²⁾。多様化する燃料に対し、燃料機器の品質を十分に確保することが重要な課題である。

一方、当社のディーゼル噴射システムに目を向けると、高性能化を目指し、燃料噴射スピードや圧力を増加させており、燃料は高温化する傾向にある。このようにシステム、燃料の両方が劇的に変化中、デポジット（堆積物）によるディーゼルインジェクタの噴射量変動が発生した。デポジット種は高級脂肪酸塩系、低級脂肪酸塩系、エステル系、アミド系に大別され、地域により発生する種類は異なる。また、デポジットの付着箇所も特徴的である。従来のインジェクタ噴出口部ではなく、インジェクタ内部のノズルニードル

(Fig. 1) および燃料ポンプのサクシオンコントロールバルブなどのしゅう動部へ付着する。Fig. 2にデポジットによる燃料噴射制御への影響を示す。デポジットを起因とするしゅう動部の抵抗上昇により噴射終了が遅れ、気筒間の噴射量違いなどを生じ、アイドル振動や始動不良に至る。

デポジット種の中でも発生頻度の高い高級脂肪酸塩系について、我々はその発生過程を3ステップに分けて考えている。即ち、生成、析出、付着である。高級脂肪酸塩は、疎水性の炭化水素部分と親水性のカルボン酸塩部分から構成され、炭化水素が長いため、燃料中へ微量に溶解する。そのため、高級脂肪酸塩は生成時には燃料に溶解した状態であり、その後燃料中から析出し、さらにインジェクタ内部へ付着することでデポジットとして堆積すると考えられる。我々は第1ステップの生成に関し、高級脂肪酸と金属が燃料中においても反応し、高級脂肪酸塩を形成することを既に確認している。そのため、本報告では高級脂肪酸塩系の析出および付着メカニズム解明を目的とする。デポジットは高級脂肪酸塩系の中で代表的なオレイン酸Naを使用した。

* FISITAの了解を得て、F2014-CET-019を和訳、一部加筆して転載

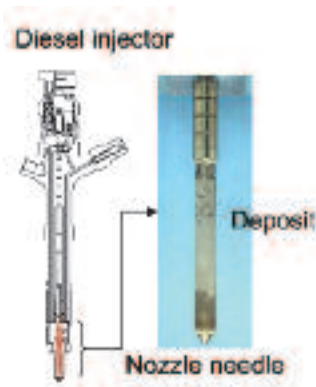


Fig. 1 Adhesion part

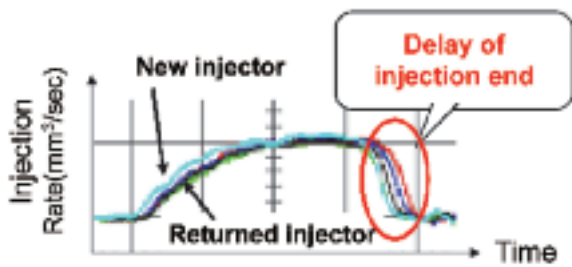


Fig. 2 Effect of deposit

2. デポジットの精査

まず、オレイン酸Naの付着状態について、デポジットをFIB（集束イオンビーム）断面から観察した結果をFig. 3に示す。表面近くはポーラスであるが、基材周辺は密に付着していた。デポジット付着部分をオレイン酸Na部分、基材とオレイン酸Naの界面部分、基材部分に切り分けて、それぞれ精査した。

オレイン酸Na部分について、その結晶形態を確認するため、ナノレベルの解析が可能なTEM（透過型電子顕微鏡）を用いた。デポジットとしてのオレイン酸Naは粒子状であり、さらにその粒子は特異的な同心円状の結晶パターンが観察された（Fig. 4）。これに対し、市販試薬としてのオレイン酸Naを同様に観察したところ、塊状の形態を有しており、デポジットの結晶パターンは確認できなかった。燃料中から析出したデポジットと水中から再結晶回収した試薬のオレイン酸Naは、その結晶形態が大きく異なっていることが判明した。

次に、基材とオレイン酸Naの界面部分について、デポジットの吸着モードを解明するため、溶剤による溶解性の違いを利用した溶媒抽出法を実施した。噴射量変動のあったインジェクタの水洗浄前後でのインジェクタ表面をFT-IR（赤外分光）分析したところ、洗浄前はオレイン酸Naのピークが確認されたのに対し、洗浄

後は観測されなかった（Fig. 5）。オレイン酸Naは水により洗い流されており、これはオレイン酸Naと水の結合力がオレイン酸Naと基材の結合力よりも強いことを示している。オレイン酸Naと水の結合力が水素結合力という弱い分子間力であることから、それよりも弱いオレイン酸Naと基材の結合力は物理吸着と推定する。

最後に、基材部分について、付着最表面状態を確認するためインジェクタ断面をTEM観察した。結果をFig. 6に示す。基材の最表面に確認された酸化膜は、噴射量変動のあったインジェクタでは約15nmであったのに対し、新品インジェクタでは約5nmであった。デポジットの付着したインジェクタは表面酸化状態が進行していることが明らかになった。

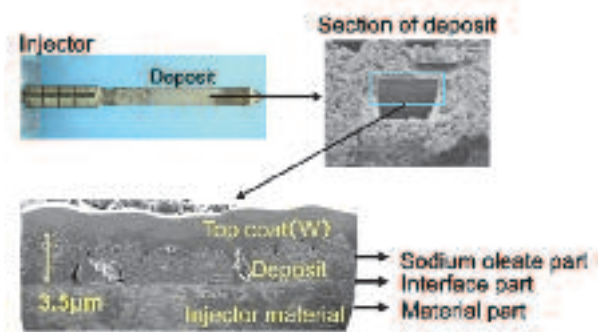


Fig. 3 Section of deposit

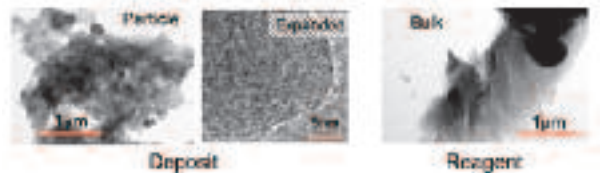


Fig. 4 Morphology of sodium oleate

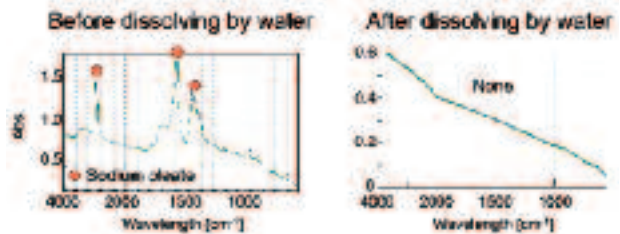


Fig. 5 Interface part analysis by FT-IR

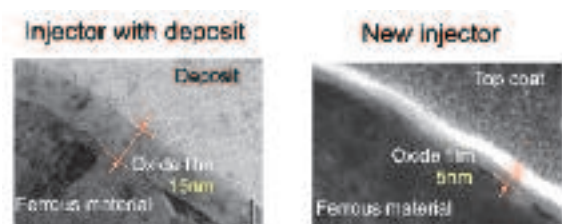


Fig. 6 Section of injector material

3. 仮説と検証方法

精査結果からデポジットの析出，付着メカニズムについて，Fig. 7のような仮説を立てた。即ち，燃料に溶解していたオレイン酸Naが燃料経路中で特異な結晶形態となることで析出し，酸化状態が進行したインジェクタ表面へ分子間力で物理的に付着した。

この仮説を検証する方法として，結晶形態変化による析出に関しては，オレイン酸Naの燃料中での挙動解析を行う。一般に分子の結晶形態は分子構造と，溶媒や温度といった外部環境に大きく影響を受ける。そのため，燃料種や温度などの燃料経路中の環境変化が燃料中のオレイン酸Na形態変化を引き起こし，析出に至ったと考える。オレイン酸Naが外部環境でどのような挙動をとるかについては，水中での知見は数多く報告されている³⁾が，燃料中での挙動に関しては，報告が皆無である。実際には，各種燃料，温度下でのオレイン酸Naの外観観察や析出の指標となる溶解度を調査する。

インジェクタ内部への付着に関しては，基材酸化状態とオレイン酸Naの付着性の関係を調査する。噴射量変動したインジェクタは基材最表面の酸化状態が異なることから，酸化膜の厚さや密度が付着力に影響していると考えられる。さらに，オレイン酸Naは物理吸着で基材に付着しているため，その付着力は表面自由エネルギー理論で整理することができる。すなわち，オレイン酸Naと基材の表面自由エネルギー差が基材の酸化状態で変化していると推定されるため，これを調査する。

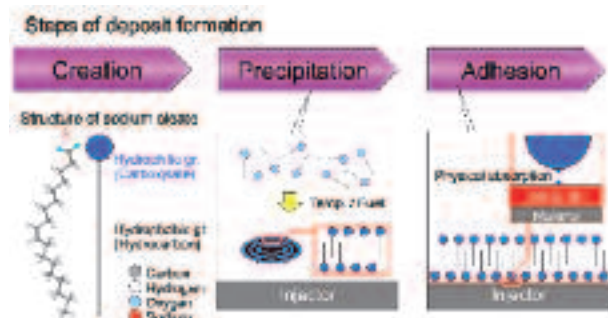


Fig. 7 Section of injector material

4. 検証

4.1 燃料中での挙動解析

オレイン酸Naの燃料中での挙動を調査するにあたり，燃料中にオレイン酸Na試薬を投入し，加熱した時の外観観察と溶解度を調査した。

Fig. 8にオレイン酸Naの燃料中での外観を示す。室温から加熱していくと，徐々にオレイン酸Naが自己凝集していき，およそ100℃以上でゲル状の形態をとることがわかった。また，このゲルは温度を下げて元には戻らないため，不可逆変化をしていた。さらに，FT-IR分析の結果，オレイン酸Naに化学的結合の変化が見られなかったことから，オレイン酸Naが物理的に会合している状態と考える。

オレイン酸Naの燃料への溶解度に関しては，組成の異なる2種類の燃料を使用した。実験は燃料に乳鉢で微粉化したオレイン酸Na試薬を飽和溶解度以上(10,000ppm)投入し，各温度で1h放置した後に，その温度を保ったまま，フィルターろ過した。その後，ろ液を水抽出し，その水相をイオンクロマトグラフィー分析することで燃料中に含まれるNa量を定量化し，溶解したオレイン酸Na量を算出した。

Fig. 9に溶解度曲線を示す。燃料へのオレイン酸Naの溶解度は，通常の右肩上がりではなく，加熱とともに増加や減少を繰り返す，非常に特異な挙動をとることがわかった。特に，室温以下の低温で燃料種による差が大きかった。

これを燃料中でのオレイン酸Na外観変化も含めて考察する。疎水的な燃料中において，低温領域(0℃～室温)ではオレイン酸Naは疎水基を外に突き出した逆ミセル構造をとっており，さらに，中心に水や芳香族やバイオディーゼルなどの極性物を含むことで安定に溶解していると推定する。しかし，温度上昇(室温～50℃)することで，極性物が中心から脱離し始め，極性基が露出しないように2分子膜に変化し，溶解度も減少すると考えられる。また，その2分子膜もさらなる温度上昇(50～80℃)とともに燃料中に溶解し始めるが，100℃以上で完全に極性物が熱振動または気化などによりオレイン酸Na近辺から脱離することで，2分子膜はさらに疎水基同士が凝集し，不可逆な会合体ゲルを形成すると考えた。

また，溶解したオレイン酸Naが燃料中から析出する量としては，オレイン酸Naが付着するインジェクタの平均温度(約115℃)と燃料経路の大部分を占める配

管および燃料タンクの温度（室温）での溶解量の差と考えることができる。そのため、溶解量差の大きい燃料Aの方が燃料Bよりも多くオレイン酸Naが析出する。なお、燃料Aは芳香族などを多く含んでおり、これら極性成分の影響で、逆ミセルの安定性が高いことから、低温での溶解度に差が出たと考えている。

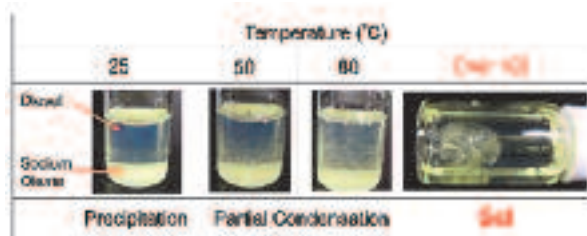


Fig. 8 Temperature dependence of sodium oleate appearance

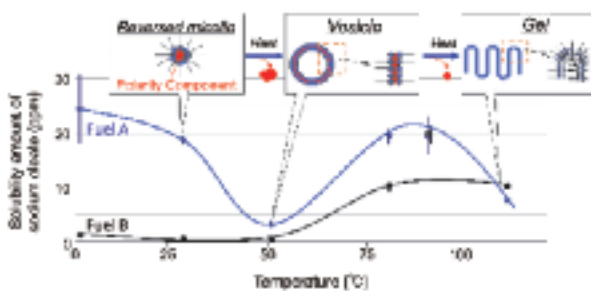


Fig. 9 Solubility curve of sodium oleate in diesel

4.2 酸化基材とオレイン酸Naの付着性評価

加熱により最表面の酸化状態が変化した基材へのオレイン酸Naの付着性については表面自由エネルギー差で評価した。基材またはオレイン酸Na上に表面自由エネルギーの各パラメータ値が既知である3種類の液体（蒸留水、よう化メチレン、 α -プロモナフタレン）を滴下し、その接触角 θ_{SL} を測定することで表面自由エネルギーを算出することができる（Fig. 10）。測定した接触角の値をYoung-Dupreの式(1)に代入し、固体/液体の接着仕事 W_{SL} を求め、拡張Fowkesの式(2)並びにDupreの式(3)から導いた式(4)に代入し、それぞれの液体に導かれる3元連立方程式を解くことにより基材およびオレイン酸Naの表面自由エネルギーを求めた⁴⁾。

ここで、 γ_{sd} 、 γ_{ld} は固体及び液体の分散力パラメータ (mN/m)、 γ_{sp} 、 γ_{lp} は固体及び液体の双極子力パラメータ (mN/m)、 γ_{sh} 、 γ_{lh} は固体及び液体の水素結合力パラメータ (mN/m)を示す。

$$W_{SL} = \gamma_L (1 + \cos \theta_{SL}) \quad (1)$$

$$\gamma_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - 2(\sqrt{\gamma_{sd}\gamma_{ld}} + \sqrt{\gamma_{sp}\gamma_{lp}} + \sqrt{\gamma_{sh}\gamma_{lh}}) \quad (2)$$

$$W_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - \gamma_{SL} \quad (3)$$

$$W_{SL} = 2(\sqrt{\gamma_{sd}\gamma_{ld}} + \sqrt{\gamma_{sp}\gamma_{lp}} + \sqrt{\gamma_{sh}\gamma_{lh}}) \quad (4)$$

Fig. 11にインジェクタを150°C加熱したときの基材とオレイン酸Naとの表面自由エネルギー差($\Delta\gamma$)の関係を示した。ここで、縦軸の表面自由エネルギー差が小さいほど付着性が大きいことを示している。加熱前の基材では付着性が小さいのに対し、加熱1hr後より急激に表面自由エネルギー差が低下し、付着性が大きくなることを確認した。

析出から付着を一連して再現するために、室温で燃料に溶解しているオレイン酸Naが実際に析出し、基材へ付着するかを確かめた。実験は室温で飽和にオレイン酸Naを溶かした燃料Aにインジェクタと同材質のテストピース（150×1hr熱処理済）を浸漬し、各温度で4hr加熱した。

その結果をFig. 12に示す。溶解度が低下する120°C以上でテストピースにデポジットが付着した。FT-IR分析からこのデポジットはオレイン酸Naであることを確認した。さらに、その付着したオレイン酸Naの形態はTEM観察（Fig. 13）から、噴射量変動を起こしたデポジットと同じ粒子状であり、ナノレベルにおいても同様な同心円状の結晶パターンが確認された。

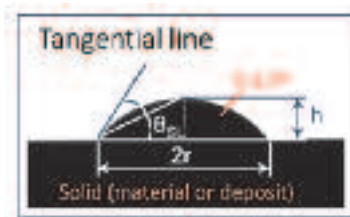


Fig. 10 Contact angle measurement

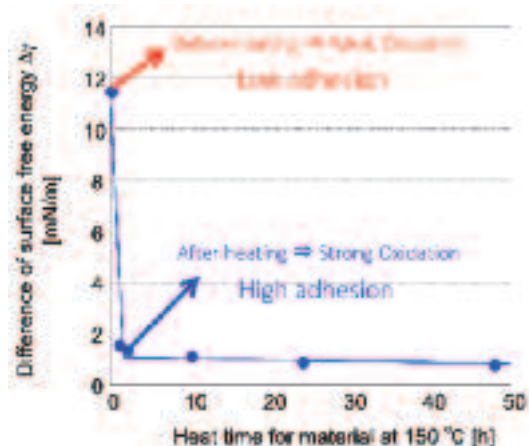


Fig. 11 Result of surface free energy difference

Temperature (°C)	80	100	120	150
Adhesion	None	None	Little	Much
Appearance				

Fig. 12 Reproduction test in lab.

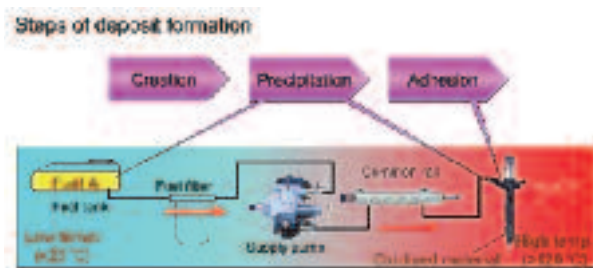


Fig. 14 Adhesion mechanism of deposit

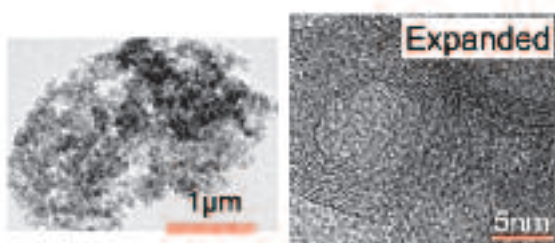


Fig. 13 Morphology of adhesion component

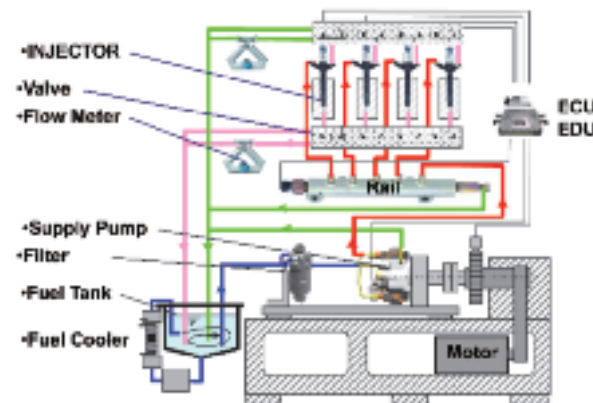


Fig. 15 Configuration of Rig test

5. 析出・付着メカニズム

以上から、デポジットの析出・付着メカニズムとしては、Fig. 14のように考える。車両内の低温領域である燃料タンクや配管で燃料に溶解した逆ミセル形態のオレイン酸Naが、ポンプやコモンレール、特にインジェクタの高温部で不可逆な会合体ゲルとして析出し、酸化した基材へ付着すると考えられる。そのため、デポジット再現への必要な条件としては、逆ミセルの溶解度を増大させるために「特定燃料の使用」、「インジェクタ以外の系内温度または試験停止時の温度が室温以下」が考えられ、またゲル化促進による析出増大のために、「インジェクタ部温度120℃以上」が考えられる。これに加えて、付着の観点から「使用インジェクタを150℃×1hr以上で熱処理」を再現試験に必要な条件として抽出した。

実機での再現確認を目的に必要な条件を反映したRig試験の構成をFig. 15に示す。本研究にて抽出した全ての再現条件を反映させた条件において、インジェクタしゅう動部にデポジットが付着した。さらに、インジェクタの噴射量はデポジットの影響で低下することも確認した (Fig. 16)。そのため、テストピースだけでなく、実機試験においてもデポジット付着の再現に成功した。

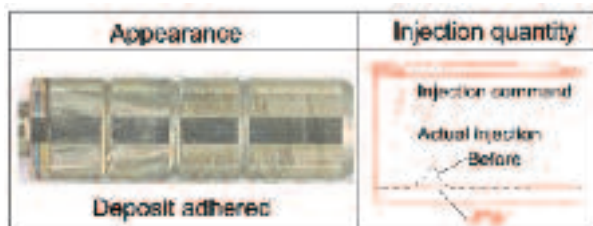


Fig. 16 Result of Rig test

6. デポジット対策

高級脂肪酸塩系の噴射量変動に対する対策は、デポジット生成過程において、生成、析出、付着の流れをいずれかで断ち切ることである。本報告では析出から付着に至らせない観点の対策を紹介する。インジェクタ表面とデポジットとの表面自由エネルギー差が小さいとデポジットが付着する。そのため、オレイン酸Naと表面自由エネルギー差の異なる表面処理材料を調査した。その表面処理材を施した重りと金属板の間にオレイン酸Naデポジットを配置し、重りの引張荷重を計測することで付着力を定量化した。Fig. 17に示したように、付着力と表面自由エネルギー差には相関があり、金やフッ素系表面処理では付着力が表面処理なしの1/2以下になる。ただし、金はコストが高く、フッ素系表

面処理は耐熱性が十分ではないため、実用性を考慮し、DLC (Diamond like carbon) が最も効果が高いと考えた。

そこで、確立したデポジット再現試験 (Rig) でDLCの効果を確認した。DLCにも僅かにデポジットが付着したが、噴射量変動は改善された (Fig. 18)。そのため、DLCはディーゼルインジェクタ内部デポジットに対して有効な対策と判明し、当社は実際にDLCを製品へ適用している。

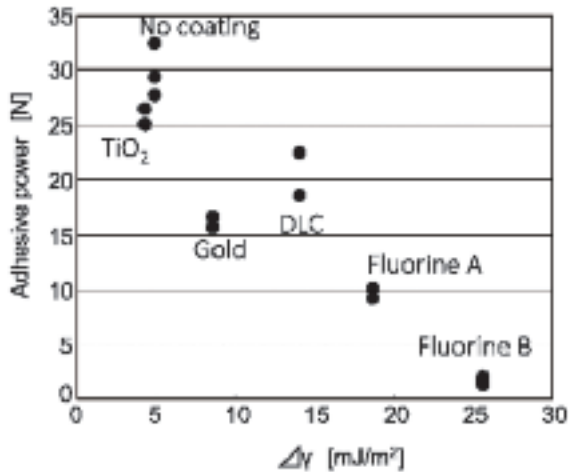


Fig. 17 Result of adhesion test



Fig. 18 DLC effect for deposit

- (3) DLCコーティングをインジェクタに施すことでオレイン酸Naが付着し難くなり、デポジット再現試験でも噴射量変動が起きないことを確認した。DLCコーティングを適用したインジェクターはグローバルに流動済みであり、現在までにデポジットによる噴射異常は報告されていない。

<参考文献>

- 1) 大聖泰弘, バイオエタノール最前線, 工業調査会, (2004) P35-46
- 2) Shell International Petroleum Company Ltd, Azman Abd Rashid, Meeting the Energy Challenge, 2007 SAE International Fuel and Lubes Meeting
- 3) 日本油化学会, 油化学便覧, 丸善株式会社, (2001) P514-600
- 4) Miyaji, Y., "Surface free energy of polymer and frictional properties," The Tribology 86 (1994), 21-23

7. 結言

- (1) インジェクタの噴射量変動を引き起こす高級脂肪酸塩の代表成分であるオレイン酸Naが軽油中で多様な集合形態をとり、120℃以上で溶解度が急激に低下することで析出することを明らかにした。さらに、インジェクタ基材が酸化することでオレイン酸Naとの表面自由エネルギー差が小さくなり、付着性が増大すること明らかにし、オレイン酸Naの析出・付着メカニズムを解明した。
- (2) メカニズムの沿った析出, 付着に必要な条件を実機試験へ反映することで、ディーゼルインジェクタ内部へデポジットが再現し、デポジット再現試験手法を確立した。

<著 者>



天野 優気
(あまの ゆうき)
材料技術部
燃料対応技術開発に従事



鈴木 則之
(すずき のりゆき)
品質管理部
故障解析業務に従事



山田 幸一
(やまだ こういち)
ディーゼル噴射技術部
CRSの燃料関連の対応技術に
従事



分根 聖司
(ぶんね さとし)
材料技術部
燃料対応技術開発に従事