

Vlastnosti motorových olejů

Díl sedmý – Oxidační stabilita, nitrace oleje

V našem seriálu se postupně věnujeme základním vlastnostem motorových olejů, tak jak byste je měli znát vy – praktici v autodílnách.

V dnešním dílu se budeme zabývat změnami oleje za provozu.

V minulých částech seriálu byly popsány některé vlastnosti motorových olejů. Změna či vyčerpání příslušných aditiv vede ke zhoršení jejich užitných vlastností, což znamená nutnost výměny olejové náplně. Vzpomeňme jen na kyselost motorových olejů a vyčerpanou alkalickou rezervu a na množství sazí, nečistot a karbonizujících látek v oleji. Dnes se podíváme blíže na oxidaci olejů.

OXIDAČNÍ A TERMICKÉ STÁRNUTÍ

Oxidace je reakce mezi kyslíkem ze vzduchu a molekulami motorového oleje, většinou mezi kyslíkem a uhlovodíky (ne uhlovodany, tak jsou zastarale nazývány cukry). Kyslík je při oxidaci zabudován do molekul oleje a mění tím jeho vlastnosti. Oxidace oleje je podporována teplotou. Čím je teplota oleje větší, tím rychleji se olej oxiduje. Zvýšení teploty o 10° C přináší přibližně zdvojnásobení rychlosti oxidace. Protože oxidace je podporována zvýšenou teplotou, mluví se často o termooxidačním stárnutí oleje, při němž olej kromě oxidace podléhá současně i určitým termickým změnám.

Aby situace nebyla příliš jednoduchá, přichází olej do styku také se spaliny, které celý proces oxidace ovlivňují. Nejznámější je nitrace oleje, která většinou oxidaci doprovází. Při spalování paliva se část vzdušného dusíku přemění na oxidy dusíku (NO_x), a ty potom přicházejí ve spalinách do styku s motorovým olejem. Nitrací je následně důsledkem působení oxidů dusíku na olej, produktem jsou organické nitráty.

U vznětových motorů byly donedávna velkým problémem oxidy síry, které vznikaly při spalování sirné nafty. Tyto oxidy síry také reagovaly s motorovým olejem a v oleji vznikaly organické sulfáty a další sloučeniny. Dnešní nafta je však natolik kvalitní a téměř bezsirá, že oxidy síry ve spalinách nepředstavují pro motorové oleje žádný problém. Opak je ale pravda např. u lodních a dalších motorů, které spalují topné oleje s často vysokým obsahem síry. Ty musí používat speciální motorové oleje s vysokou alkalickou rezervou.

ANTIOXIDANTY

Pro zpomalení oxidačních a nitračních reakcí se do motorových olejů přidávají aditiva, tzv.

antioxidanty. Při teplotách do přibližně 120 až 150 °C jsou účinné např. některé fenoly či aminy, při vysokých teplotách fungují spolehlivě např. dialkyldithiofosfáty zinku. Fenolů a aminů je v olejích několik málo desetin procenta, dialkyldithiofosfátů zinku bývá kolem jednoho hmotnostního procenta. Obsah dithiofosfátů je limitován maximální povolenou koncentrací fosforu v oleji, která je součástí některých specifikací motorových olejů a v poslední době se tento limit soustavně snižuje.

Antioxidanty nemohou úplně zamezit oxidaci oleje, ale významně ji zpomalí. Samozřejmě že se přitom spotřebovávají, a pokud jejich množství v oleji klesne pod určitou hranici, dochází pak ke znatelnému urychlení oxidace oleje.

JAK A KDE SE OLEJ OXIDUJE

Po trochu složitým úvodem (procesy oxidace olejů se ve světě studují už více než 60 let) se nyní podívejme na to, jak, kde a kdy olej v motoru oxiduje či podléhá dalším změnám. Jak už bylo řečeno, k velkým oxidačním změnám v oleji dochází tam, kde je velmi vysoká teplota, tedy v oblasti pístu a ventilů, vysoká ▶

▶ teplota je také na turbodmychadle. K oxidaci ale dochází i v klikové skříně díky přítomnosti horkých spalin, které sem pronikají z válců motoru. Ty přináší do klikové skříně vysokou teplotu a výfukové plyny (a s nimi i NO_x). Vzduch a kyslík jsou v klikové skříně vždy přítomni, někdy i díky odvětrávání klikové skříně. Olej je v klikové skříně dobře promícháván, jsou jím pokryty stěny skříně, kliková hřídel atd., a olej má proto velký povrch ve styku s horkými spalinami a se vzduchem. Jsou zde tedy k oxidaci a také k nitraci oleje ideální podmínky.

VLIV OXIDACE NA VLASTNOSTI OLEJE

Při oxidaci oleje (uhlovodíků) vzniká celá řada oxidačních produktů, např. aldehydy, ketony, kyseliny, estery a další. Díky nitraci se v oleji tvoří i organické nitráty. Všechny tyto látky mají polární charakter (oproti nepolárnímu charakteru oleje) a jako takové ovlivňují i vlastnosti motorového oleje.

Příznivě působí polární oxidační produkty na pevnost mazacího filmu a mazivost oleje. Na druhé straně ale při provozu oleje dochází k úbytku syntetických mazivostních a protioděrových přísad. V konečném efektu se proto mazivost oleje po vyčerpání mazivost-

ních a protioděrových přísad zhoršuje. Při této příležitosti je potřeba zdůraznit, že dialkyldithiofosfáty zinku se používají současně jako antioxidant i jako protioděrová a mazivostní přísada. Z toho vyplývá, že jestliže je olej oxidací vyčerpán, tak se jeho mazivostní vlastnosti zhoršují.

Negativních vlivů oxidace motorových olejů je však více:

- oxidační produkty, zejména kyseliny, přispívají ke zvýšení kyselosti oleje a ke stupňujícímu se korozivnímu působení oleje v motoru;
- pokud je rozsah oxidace již větší a oxidační produkty se v oleji postupně nahromadí, mohou mezi sebou reagovat a způsobují zvýšení viskozity oleje. Kromě obsahu sazí v oleji je tak množství oxidačních produktů dalším faktorem, který způsobuje zvyšování viskozity olejů;
- vysoký obsah oxidačních produktů v oleji vede i k nárůstu množství karbonizujících látek a karbonových úsad, které u velmi zoxidovaného oleje už detergenty a disperzanty nemusejí zvládat. Tyto problémy byly běžné dříve u olejů s nízkým obsahem detergentních a disperzantních přísad;
- nitráty, které vznikají současně s oxidační-

mi produkty, mají velmi podobný negativní vliv na vlastnosti oleje jako produkty oxidace oleje.

OXIDACE V ZÁŽEHOVÝCH A VZNĚTOVÝCH MOTORECH

Už zde bylo uvedeno, že oxidace oleje je tím rychlejší a rozsáhlejší, čím vyšší je teplota. Teplota vzniká při spalování paliva. Čím větší je spotřeba paliva na jednotkový objem válců, tím je více uvolněného tepla a tím vyšší teplota v motoru. To jsou základní myšlenky, kterými je třeba se zabývat, jestliže chceme říci, v kterém typu motoru je oxidace oleje závažnějším faktorem. Ke spotřebě paliva je navíc nutné připočítat nižší účinnost zážehového motoru oproti vznětovému motoru při převádění tepla na mechanickou energii.

Kombinací všech těchto vlivů lze dojít k závěru, že v zážehových motorech zůstává více zbytkového (odpadního) tepla, motory jsou tepelně více zatíženy, a proto také motorové oleje bývají oxidačně mnohem více namáhány než v motorech vznětových. To bylo také potvrzeno analýzou mnoha vzorků motorových olejů ze zážehových a vznětových motorů osobních automobilů i olejů z velkoobjemových vznětových motorů. Tento fakt však platí pro průměrné zážehové ▶

MOTOR
expert s.r.o.



PŘEDVÁDÍME – PRODÁVÁME

- Vybavení** autoservisů, pneuservisů, SME a STK se specializací na diagnostické přístroje – osciloskopy, motortestery, čtečky pro osobní i nákladní vozidla, analyzátor výfukových plynů, opacimetry, vybavení pro školy



ŠKOLÍME – RADÍME

- Servisní škola** – kurzy autodiagnostiky pro školy a odbornou veřejnost v ČR a SR, odborné poradenství při zřízení SME, při nákupu přístrojů i při opravách, školicí zařízení s pověřením MD ČR – školení odborné způsobilosti techniků měření emisí v ČR (řízené systémy osobních i nákladních vozidel), doškolovací kurzy

A CO NEJDE, SPRÁVÍME

- MOTORservis** – autodiagnostika, stanice měření emisí osobních, užitkových a nákladních vozidel

Sídlo provozovny: ul. 9. května 2452 (areál STS),
Přerov, tel./fax: 00420 581 703 190, www.motorexpert.cz



„Čas návratu ke kvalitě“

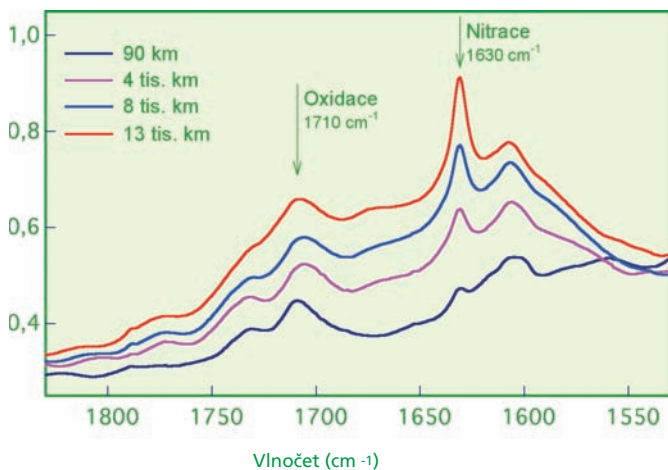
MANN+HUMMEL (CZ) Vás zve na

AUTOSALÓN 2006

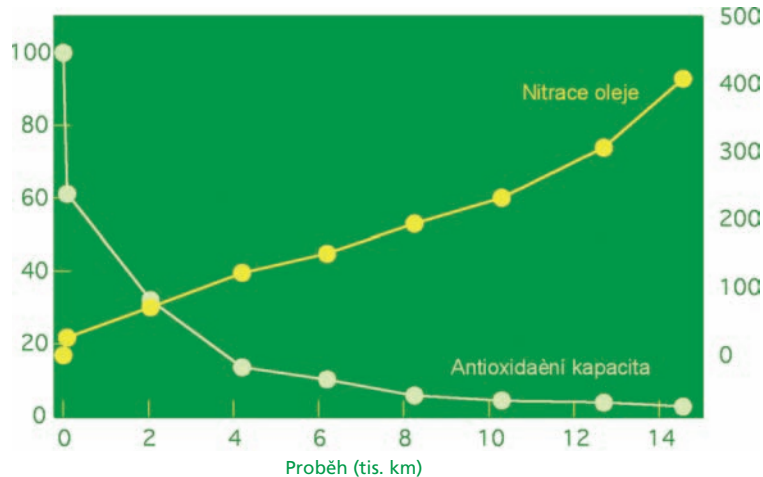
Nitra 7.–12. 9. 2006
pavilon M 4

**MANN
FILTER**

MANN+HUMMEL (CZ) s.r.o., Nová Ves 66, 675 21 Okříšky, Česká republika
tel.: +420 568 898 111, fax: +420 568 898 351
e-mail: cz.info@mann-hummel.com, <http://www.mannfilter.cz>



Obr. 1. Signály oxidace a nitrace v infračervených spektrech motorových olejů (Fabia 1.4, 16V).



Obr. 2. Průběh úbytku antioxidantů a tvorby nitrátů při provozu motorového oleje (Fabia 1.4, 16V).

► a vznětové motory, ale jako ve všem i tady lze nalézt výjimky. Mezi mnoha analyzovanými vzorky upotřebených olejů z moderních vznětových motorů osobních automobilů byly nalezeny i takové, které byly oxidačně silně degradované a stupeň jejich oxidace se velmi přibližoval olejům ze zážehových motorů. Konstrukce motoru a systém jeho chlazení tedy ovlivňuje také rozsah oxidačního stárnutí motorových olejů.

VYHODNOCENÍ OXIDAČNÍ STABILITY MOTOROVÝCH OLEJŮ

Měření infračervených spekter

Nejllepší způsob vyhodnocování oxidačního napadení olejů je měření infračervených spekter. Vhodnými spektrometry je dnes vybavena každá dobrá tribologická laboratoř a samotné měření nepředstavuje žádný větší problém. Problémy však mohou nastat při vyhodnocování spekter a měření stupně oxidačního napadení oleje.

Příklady části infračerveného spektra motorového oleje jsou uvedeny na obrázku 1. Během provozu oleje dochází k nárůstu množství oxidačních produktů, které se v infračerveném spektru projeví nárůstem signálu kolem 1710 cm^{-1} (oxidační produkty) a 1630 cm^{-1} (produkty nitrace). Tyto signály je možné kvantitativně vyhodnotit a zjistit rozsah oxidačního či nitračního napadení oleje. S vyhodnocením nitračního signálu nejsou žádné problémy a vyhodnocení se běžně provádí. Problematictější je vyhodnocení samotné oxidace, a to ze dvou důvodů. Jednak dnes mnoho motorových olejů obsahuje esterový základový olej, který má velmi intenzivní signál ve stejné oblasti jako oxidační produkty. Signál oxidačních produktů potom ve spektru zaniká vedle signálu esterů. Druhý důvod je ten, že se u spekter zvedá úroveň základní linie (obr. 1) a často bývají potíže se správným určením základny



pro vyhodnocení signálu oxidačních produktů. Špatné vyhodnocení tohoto signálu může mít potom za následek chybné vyhodnocení oxidačního napadení oleje.

Skenovací kalorimetrie

Další metodou je diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC), která dává informaci o množství spotřebovaných či ještě aktivních antioxidantů (antioxidační kapacita oleje). Na obrázku 2 je uveden příklad takových výsledků. Jedna křivka ukazuje na účinnost zbývajících antioxidantů (oproti účinnosti čerstvého oleje), druhá křivka znázorňuje množství nitrátů v oleji získaných vyhodnocením infračervených spekter oleje. Olej pracoval v motoru vozu Fabia 1.4 16V, který jezdil převážně v náročném městském provozu. Z průběhů křivek na obrázku 2 je vidět, že

antioxidanty byly vyčerpány již někde kolem 8 tis. km. Důvodem pro tak brzké vyčerpání antioxidantů je i prudký počáteční pokles antioxidační kapacity oleje, který byl způsoben stykem nového oleje se zbytky staré olejové náplně. Od osmi či deseti tisíc kilometrů již olej nebyl dostatečně chráněn antioxidanty. Proto také rozsah nitrace oleje rostl rovnoměrně přibližně do 10 tis. km a poté se rychlost nitrace začínala zvyšovat, křivka na obrázku 2 se začala ohýbat strměji směrem nahoru. Tato změna trendu je vždy známkou toho, že olej je již vyčerpán a potřebuje nutně vyměnit.

ZÁVĚR

Oxidační stabilita je jistě velmi důležitou vlastností každého oleje a snad jen málokdo o tom pochybuje. Pokud ale mluvíme o degradaci motorového oleje, nelze dávat rovnítko mezi oxidační stabilitou a degradací. Celková degradace oleje je souhrn všech vlivů, které způsobují zhoršení užitečných vlastností oleje, nelze hodnotit pouze stupeň oxidační degradace oleje. Také změny dalších vlastností, které již byly popsány v minulých částech, jsou neméně důležité a často dokonce rozhodující pro další provoz motorového oleje. ◀◀

Ústav technologie ropy a petrochemie, VŠCHT Praha

- Vydání 0102: Základní funkce olejů
- Vydání 03: Viskozita motorových olejů
- Vydání 04: HTHS viskozita a lehkoběžné oleje
- Vydání 05: Kyselost a alkalita olejů
- Vydání 06: Detergenty a disperzanty
- Vydání 07/08: Nečistoty v oleji

Příště vyjde:
Palivo v oleji