

Kenőolajok elhasználódásának fizikai és kémiai folyamatai

Dr. Bartha László egyetemi tanár, Pannon Egyetem

1. BEVEZETÉS

A kenőolajok használati időtartamának optimalizálása, azaz a betöltésüktől a cseréjükig tartó idő hosszának meghatározása mind gazdasági, mind pedig ökológiai szempontból egyre fontosabb feladat. A használati időintervallum megalapozott becslése jelentős mértékben hozzájárul a környezetszennyezés csökkentéséhez és növeli a gépek működési stabilitását. Az európai járműiparban ma már szabványok rögzítik a belsőégésű motorok műszaki felügyeletének ilyen irányú előírásait. A gépjárművek és erőművek konstruktőrei előírják a kenőanyagok folyamatos ellenőrzését, hogy azok a működési stabilitás követelményének és a környezetvédelmi szabványoknak megfeleljenek. Így a jövőben a kenőolajok teljesítő-képességét egyre kevésbé lehet megítélni az olyan egyszerű üzemelési adatok rögzítésével, mint az üzemi hőmérséklet, a forgási sebesség, a terhelési adatok, vagy az üzemórák száma.

Egyre elterjedtebbek azok a módszerek és eszközök, amelyekkel folyamatosan követhetők a kenőanyagok minőségének azon változásai, amelyek az elhasználódás folyamataival, mint például a szilárd részecske tartalom növekedésével, vagy az oxidáció, illetve egyéb kémiai átalakulások mértékével kapcsolatosak. Az elhasználódást olyan számszerűsíthető jellemzők változásaival lehet nyomon követni mint;

- a folyási tulajdonságok,
- az oldhatatlan részecskék (korom, fém-kopadék, iszap, baktériumok stb.) koncentrációja,
- az olaj savsemlegesítő kapacitása (TBN, TAN),
- a kenőfolyadékok elektromos és dielektromos tulajdonságai [1]

Tananyagunknak ebben a fejezetében azokat a fizikai és kémiai folyamatokat tekintjük át, amelyek a kenőolajok felhasználási tulajdonságainak veszélyes mértékű változásait eredményezik.

2. A KENŐANYAGOK ELHASZNÁLÓDÁSÁT BEFOLYÁSOLÓ TÉNYEZŐK

A kenőanyagok és a felhasználásuk során vele érintkező szerkezeti anyagok erős fizikai, illetve kémiai kölcsönhatására főként az úgynevezett terhelést hordozó, azaz a súrlódó felületrészekben lehet számítani. A jelenleg alkalmazott főbb kenőanyagok halmazállapotuk szerint:

- gázok,
- folyadékok és
- szilárd anyagok,

amelyek az érintkező felületek típusa szerint kölcsönhatásba léphetnek[2]:

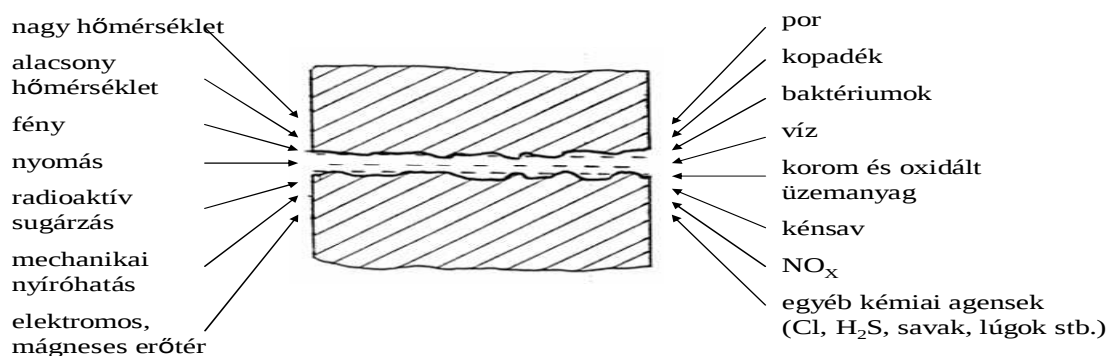
- fémfelületekkel,
- grafit, vagy gyémántszerű szénfelületekkel (DLC),

- kerámia kompozitokkal, vagy különböző
- szerves, vagy szervetlen polimer felületekkel.

A felsorolt párosítási lehetőségek közül a szilárd- és gázkenéssel, azok viszonylag szűk alkalmazási területe miatt jelenleg nem foglalkozunk. Az érintkező felületeken lejátszódó fizikai (túlnyomórészt adhéziós) és kémiai (azaz tribokémiai) folyamatok jellegét, sebességét és eredményét a kenési körülményeken (nyomás, hőmérséklet, nyírási sebesség stb.) kívül a környezeti gázok kémiai összetétele is jelentősen befolyásolja. Ezen kívül a gép és a kenőanyag elhasználódási folyamatai miatt a súrlódó felületek és az érintkező kenőanyagok tulajdonságai is folyamatosan megváltoznak. A kölcsönhatások tehát egy dinamikus, sok paraméter által meghatározott környezetben végbemenő folyamat részeként értelmezhetők [3].

2.1. A tribológiai rendszer

A kenőanyagok tulajdonságainak változását a súrlódó kopópárból, a közöttük levő kenőanyag filmből és a környezetből álló tribológiai rendszerben érvényesülő hatások váltják ki (1. ábra)



1. ábra. A kenőanyagfilmet érő hatások

A kenőanyagok tulajdonságainak változási sebessége tehát a következő tényezőktől függ [4]:

- a kenőfolyadékot alkotó alapolajok típusa és kémiai stabilitása,
- a környezetben levő gáz összetétele,
- a kenőfilm hőmérséklete,
- a terhelés (súrlódó felületeket összenyomó erő),
- a mozgó felületek közötti nyíróerők nagysága,
- a terhelést hordozó kenőfilm típusa (hidrodinamikai, kémiaailag kötött film stb.),

- a kenőfilm szilárd anyag tartalma és a szilárd tényezők tulajdonságai,
- az alkalmazott adalékok kémiai összetétele, koncentrációja és stabilitása,
- a kenőfolyadékba kerülő szennyező anyagok típusa és koncentrációja (víz, idegen kenőanyag, hűtőfolyadék stb.).

2.2. A kenőolajok összetétele

A kenőolajok alapolajokból és 1-30 % közötti koncentrációban különböző funkciójú adalék anyagok kompozíciójából (adalék package) állnak. Az alapolajoknak a következő típusait alkalmazzák

- kőolajok feldolgozásával előállított, különböző mértékben finomított alapolajok,
- szintetikus olajok (1. táblázat),
- növényi olajok, vagy kémiai átalakítással nyert származékaik.

Az alapolajok összetételétől jelentős mértékben függ a belőle előállított kenőolaj fizikai és kémiai stabilitásának nagysága. Bár a korszerű technológiákkal előállított kőolaj alapú bázisolajok kiváló fizikai és kémiai stabilitásúak, vannak olyan alkalmazási területek, melyek extrém felhasználási körülményeit csak megfelelően megtervezett szintetikus kenőolajokkal lehet kielégíteni [5].

1.táblázat. Szintetikus olajok tulajdonságai (A.R. Lansdown: Lubr. And. Lubr. Selection, Mech. Eng. Publ. London, 66-67.1988.)

Szintetikus olaj típusa	Max. hőm., °C		Min. alk. Hőmérséklet °C	Kenési tulajdonság	Ajánlott tömítés	Víz-állóság	Kölcsönhatás fémekkel	Alkalmazás
	oxigén nélkül	oxigén atmoszférában						
Diészterek	270	190	-50	jó	nitril, szilikon	jó	enyhén korrózió nem vas fémeknél	nagy hőmérséklet, gázturbinák
Poliolészterek	310	220	-40	jó	nitril, szilikát	jó	enyhén korrózió nem vas fémeknél	nagy hőmérséklet, gázturbinák
Poli-alfa-olefin (PAO)	340	150	-50	gyenge	nitril	kiváló	nincs	nagy hőmérséklet
Foszfátészterek	120	120	-55	nagyon jó	butil, EPR	gyenge	víz jelenlétében korrózió	tűzálló
Metil-szilikon	315	210	-50	gyenge	neoprén viton	nagyon jó	nem korrózió	nagy hőmérsékleten kémiailag

								stabil
Fenil-metil szilikon	350	260	-30	gyenge	neoprén viton	nagyon jó	nem korrozív	nagy hőmérsékleten kémiailag stabil
Poli-glikol	260	200	-20	nagyon jó	nitril	jó	nem korrozív	vízzel elegyítve
Klórozott-bifenil	315	145	-10	nagyon jó	viton	kiváló	rézen korróziót okoz	tűzálló
Poli-fenil-éter	450	350	5	rossz	Poli-imid*	nagyon jó	nem korrozív	igen nagy hőmérséklet
Per-fluor-poliéter	380	300	-30	gyenge	bármely*	nagyon jó	csekély, Al és Mg kivételével	igen nagy hőmérséklet

*Nagy hőmérsékleten egyik tömítés sem megfelelő.

A kenőolajok másik fontos alkotóját az adalékok jelentik. Adalékokon olyan anyagokat értünk, melyek a kenőanyagokba keverve vagy a meglévő előnyös tulajdonságokat javítják, vagy pedig új, a felhasználás szempontjából kedvező tulajdonságokat kölcsönöznek a végtermékeknek. Túlnyomórészt elegyek, melyek a fő komponensek (vegyületek) mellett kiegészítő hatású komponenseket, reagálatlan alapanyagokat, és mellékreakciók termékeit, is tartalmaznak.

Az adalékok a kenőanyagokban kifejtett hatásaik szerint a következő főbb csoportokba sorolhatók [6].:

- diszpergenszek és detergenszek,
- antioxidánsok,
- korróziógátlók,
- viszkozitás- és viszkozitásindex növelők,
- dermedéspontcsökkentők,
- kopáscsökkentő (EP) adalékok,
- súrlódáscsökkentők,
- fém dezaktivátorok,
- habzásgátlók, emulgeátorok és demulgeátorok,
- egyéb adalékok (színezők, vázalkotók, stb.).

Az adalékokkal szemben támasztott általános követelmények:

- olajoldhatóság az alapolajokban,
- fizikai és kémiai stabilitás,
- összeférhetőség,
- nem lehet mérgező,
- kicsi legyen a párolgási hajlama,
- megfelelő hatékonyságú legyen,
- ne rontsa a termék színét és szagát.

3. AZ ELHASZNÁLÓDÁST OKOZÓ- ÉS GÁTLÓ FOLYAMATOK

3.1. Kémiai folyamatok

A kenőolajok elhasználódása szempontjából meghatározó jelentőségű a szénhidrogének oxidációja folyadékfázisban, amely szabad gyökök keletkezésével végbemenő autokatalitikus folyamat, iniciáló lépése termikus, vagy fotokémiai aktiválás, vagy valamilyen jelenlévő szennyezés, pl. változó vegyértékű fémek jelenléte.

A szénhidrogének oxidációja már alacsony hőmérsékleten és lassú ($k_s = 10^{-1} - 10^{-5} \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 30 °C-on) reakciókkal kezdődik és jól ismert gyökös láncreakcióként peroxidok keletkezésének és bomlásának sorozatával játszódik le. 120 °C feletti hőmérsékleten először hidroxiperoxid közbenső vegyületek, majd ezekből karbonsavak, ketosavak, hidroxikarbonsavak illetve ezek polikondenzációjával nagy oxigéntartalmú, savas jellegű polimer, gyanták képződnek. Ezeket a reakciókat átmeneti fém ionok $\text{Fe}^{2+/3+}$, $\text{Pb}^{2+/4+}$ és $\text{Cu}^{1+/2+}$ katalizálják.

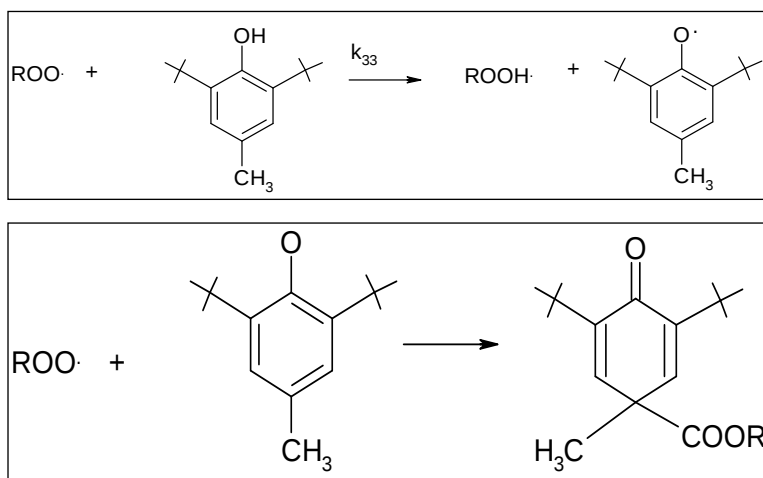
A kőolajból származó alapolajokban finomításuk után jelenlévő kén-, nitrogén- és oxigén vegyületek ún. természetes inhibitorként képesek az oxidációt gátolni. Ennek optimumát 10-20 % közötti aromástartalomnál tapasztalták. Az új szigorú hidrogénező finomítási eljárásokkal azonban ezeket a vegyületeket eltávolítják az alapolajokból, így azokat a kenőolajokban ma már csak szintetikus antioxidánsokkal (oxidációgátlók) lehet pótolni[7].

Fő típusaik a következők:

- gyökfogók,
- hidrogén-peroxid bontók,
- az előbbieket szinergens kombinációja.

A gyökfogó oxidációgátlók leginkább elterjedt típusai a szterikusan gátolt fenolok, melyek láncvívó gyököket semlegesítő hatásmódját az alábbi reakciók szemléltetik:

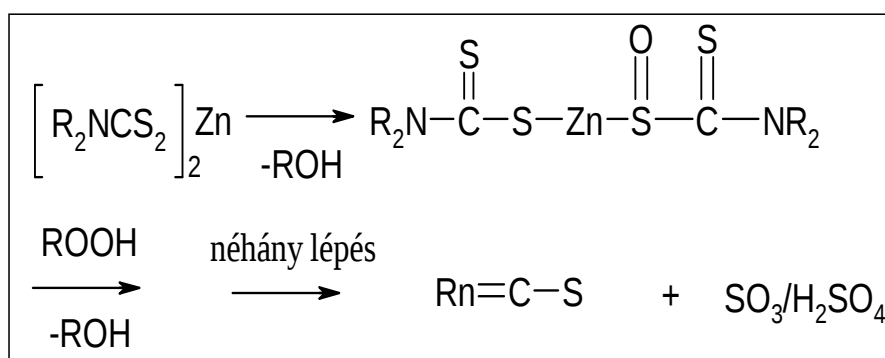
Antioxidánsok gyökfogó hatásmechanizmusa



A gyökfogó antioxidánsokhoz tartoznak még az aromás aminok (mint pl. a difenil-amin, fenil-alfa-naftilamin, stb.), a szerves rézvegyületek (mint pl. zsírsavak réz(I)sói). A hidroperoxid bontókhöz tartoznak a szerves kénvegyületek (mint pl. dialkil-diszulfidok), a cink-ditiokarbamátok, cink-dialkil-ditiofoszfátok.

A hidroperoxid-bontó antioxidánsok általában olyan savszármazékok, melyek az oxidatív bomlásuk során protont biztosítanak a hidroperoxidok savkatalizált bomlásához. Ilyen típus például a cink-ditiokarbamát, amelynek a peroxidokkal lejátszódó reakciója a következő:

Antioxidánsok hidroperoxidbontó hatásmechanizmusa



A peroxidok bomlásakor felszabaduló hidrogén-peroxid általában az inhibitor molekulát oxidálja, amelynek így antioxidáns hatása meg is szűnik.

A gyakorlati alkalmazás során igen előnyösnek találták a gyökfogó és peroxidbontó antioxidánsok szinergens kombinációjának alkalmazását, amelynek komponensei hatásmechanizmusukból következően az oxidációs folyamat különböző szakaszaiban kedvezően kiegészítik egymást.

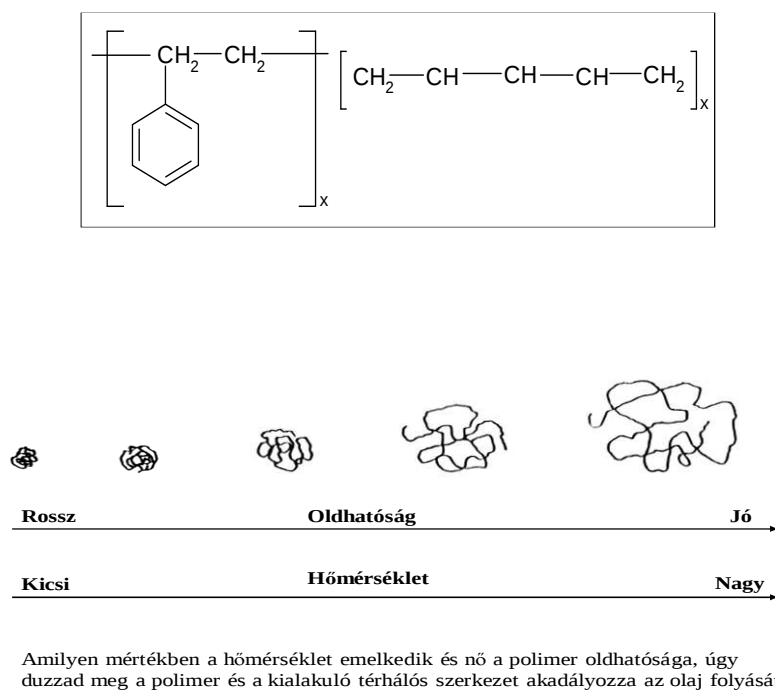
Az oxidációs folyamatokban a karbonsavakon kívül főleg alkoholok, ketonok, aldehidek, hidroxi-ketonok stb. keletkeznek. A karbonsavak és származékaik koncentrációjának növekedése miatt a kenőolaj savassága nő. Ezzel egyidejűleg a benne lévő bázikus adalékokkal biztosított bázisszám is csökken. A kenőolaj színe az oxidációs- és kopástermékek sötét színe miatt sötétedik. A felületi tulajdonságok (adszorpció, felületi feszültség, habzási hajlam, emulzióképződési hajlam) a poláris vegyületek koncentrációjának növekedése miatt általában jelentősen megváltoznak.

A kémiai változások másik csoportját az alapolajok és az adalékok egymással, vagy az elhasználódás során keletkező vegyületekkel, vagy kívülről származó szennyeződésekkel lejátszódó reakciói jelentik. Ezekhez tartoznak az észter olajok vízzel történő hidrolízise, a termikus degradáláskor keletkező telítetlen vegyületek polimerizációja, a bomlástermékek és a fémfelületek felületi reakciói, valamint az adalékok, vagy bomlástermékeik közötti semlegesítési és komplexképzési reakciók.

E változások miatt a kenési feltételek, és a kenőfolyadék fizikai és kémiai jellemzői leromlanak, ami az öregedési folyamatot öngyorsító jellegűvé teszi.

3.2. Fizikai folyamatok

A kenőolajok legfontosabb tulajdonságát, a megfelelő viszkozitást a viszkozitás- és viszkozitásindex növelő adalékokkal állítják be, melyeken olyan 10^4 - 10^6 átlag-móltömegű olajban oldható polimereket értünk, melyek jelentősen javítják a kenőolajok viszkozitás-hőmérséklet karakterisztikáját [3,6]. Ilyen polimerek oldataiban csökken az olaj viszkozitásának változása a hőmérséklet-ingadozás hatására. A fonalszerű, poláris csoportokat is tartalmazó, statisztikus szerkezetű (nem kristályos) polimerek az alapolajokban korlátozottan oldódnak. A polimer és az olaj szénhidrogén molekulái közötti kölcsönhatás függ a hőmérséklettől. Az oldhatóság (duzzadás) hőmérsékletfüggésén alapul a viszkozitás- és viszkozitásindex növelő hatás nagysága (2. ábra). E hatást lehet kihasználni az ún. többfokozatú (multigrade) olajok előállításánál. Az ilyen olajoknál lehet biztosítani az alacsony hőmérsékleten is könnyű indíthatóságot és magas hőmérsékleten a motoralkatrészek kopás elleni védelmét. Kiegészítő dermedéspont csökkentő hatásúak. Tipikus képviselőjük a sztirol-butadién kopolimerek, melyek főleg a motorolajok kedvelt adalékai:



2. ábra. Polimer adalékok viszkozitás növelő hatásmechanizmusa

A kenőolaj felhasználása közben a polimerek hő-, oxidáció- és nyírás hatására letöredezhetnek, ami hatékonyságuk csökkenéséhez vezethet. A felhasználási körülmények között tehát a VI-növelő polimerek különböző mértékű szerkezeti átalakuláson mehetnek keresztül, melynek következtében az olajok tulajdonságai is megváltozhatnak. Ezért a korszerű kenőolajokba igyekeznek olyan polimereket is keverni, amelyek a korábbiaknál jobban ellenállnak a különböző hatásoknak. Így pl. a molekulatömeg-eloszlás helyes megválasztásával a nyírással szembeni stabilitás is jelentősen javítható.

A különböző mértékű mechanikai nyírási igénybevétel hatására az oldott állapotban levő polimer molekula deformálódhat, vagy elszakadhat, ami az olaj reverzibilis, vagy irreverzibilis viszkozitás csökkenését okozza. Ennek mértékét általában a vonatkoztatási alaptól függően vagy az ún. nyírási stabilitási index-szel (SSI = Shear Stability Index)

$$SSI = \frac{\eta_i - \eta_f}{\eta_i - \eta_o} \times 100$$

ahol η_i az olaj kezdeti viszkozitása,

η_f a mechanikai nyírásnak kitett olaj viszkozitása,

η_o a VI-növelő polimert nem tartalmazó olaj viszkozitása,

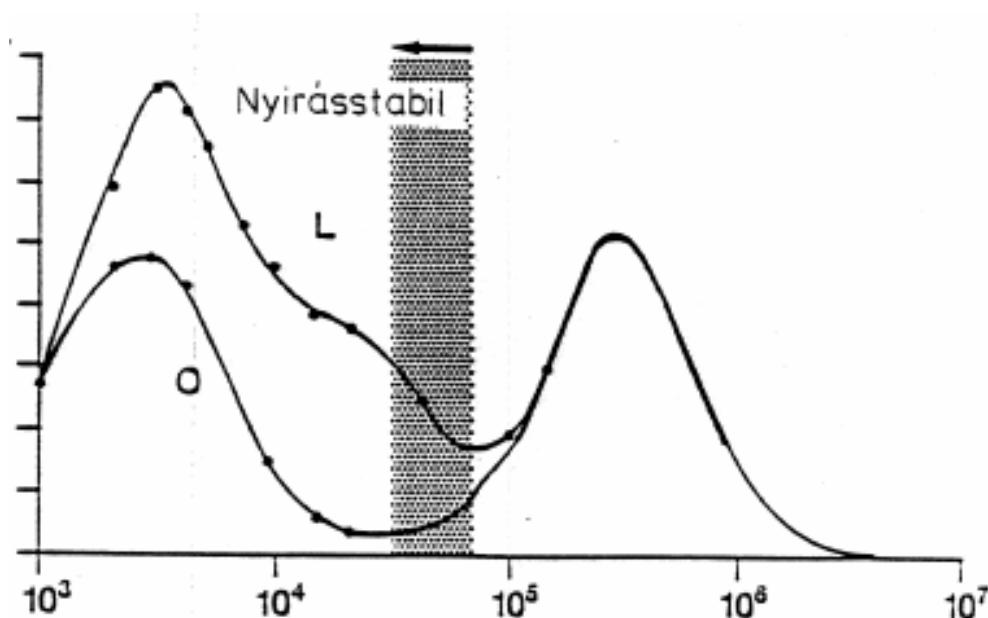
vagy pedig az ún. viszkozitás-veszteséggel (ΔV) jellemezzük.

$$\Delta V = \frac{\eta_i - \eta_f}{\eta_i} \times 100$$

A szerkezeti és oldhatósági különbségek miatt a viszkozitást növelő hatás nagysága függ az alkalmazott polimer típusától és a vizsgált hőmérséklettől, valamint a polimer koncentrációjától. Emellett a polimer tartalmú olajok nem-newtoni tulajdonságokat is mutatnak.

A polimerek szerkezetétől és a nyírási igénybevétel körülményeitől függően bekövetkezik tehát az ún. ideiglenes (reverzibilis) viszkozitás-veszteség, amelynél a polimer molekulák szolvatált formája deformálódik és előfordulhat a polimer láncok elszakadásának következtében permanens, azaz maradó (irreverzibilis) viszkozitás-veszteség is, ami az olaj kenési jellemzőinek romlását okozza.

A mechanikai nyírás kedvezőtlen hatását a nyírásstabil molekulatömeg tartományú polimer adalékok alkalmazásával lehet korlátozni (3.ábra).



3.ábra. Különböző többfokozatú motorolajok polimer tartalmának molekulatömeg eloszlása

(L=nyírásstabil-, O=nem nyírásstabil polimer)

A kémiai degradáció, vagy a telítetlen bomlástermékek polimerizációja következtében, vagy az üzemeltetés során keletkező, illetve kívülről a kenőolajba diszpergálódó szilárd szennyeződések miatt további fizikai változások következhetnek be.

A **viszkozitás csökken**, ha pl. hígulást okozó motorhajtóanyag komponensek kerülnek az olajba, vagy a molekulái a kenési körülmények között (mechanikai nyírás, nagy hőhatás) degradálódnak (molekulatömegük lecsökken).

A **viszkozitás nő**, ha a kenőfolyadékban felgyülemlik a szuszpendált szilárd szennyezőanyag, kopadék, az öregedési folyamatban képződött polimerek és olajiszap elővegyületek, valamint a víz stb. mennyisége. Az ülepedésre és peptizációra, valamint lerakódások képződésére hajlamos oldhatatlan anyagok viszkozitás növelő hatása a tisztító- és diszpergáló hatású detergens-diszpergens adalékokkal jelentősen mérsékelhető.

A **szín sötétedik** az oxidációs- és kopástermékek sötét színe miatt.

A **szilárdanyag-tartalom és víztartalom növekszik**, ami a gépekben, vagy az olajszűrőkben iszapszerű lerakódásokat, dugulást okoz.

A **lobbanáspont csökken**, ha a kenőfolyadékba kisebb forráspontú gyúlékony anyagok (pl. üzemanyag) kondenzálódnak, vagy jelentős mértékű termikus bomlás megy végbe.

Az **adalékokkal bevitt eredeti fématom koncentráció** az adalékok erős felületi adszorpciója (fémfelületeken, szennyeződéseken stb.) miatt a kenőfolyadékban csökken, aminek következtében folyamatosan csökken a kenőanyag adalékainak kopást gátló képessége is.

A **sűrűség általában** a szilárd szennyeződések miatt növekszik.

A **felületi tulajdonságok** (adszorpció, felületi feszültség, habzási hajlam, emulzióképződési hajlam) a poláris vegyületek koncentrációjának növekedése miatt általában jelentősen megváltoznak [9].

Azt, hogy az előbbieken felsorolt változások milyen mértékénél kell az olajcserét végrehajtani csak az adott kenőolaj esetében elvégzett üzemi kísérletek alapján állapítható meg. Ezért ilyen adatokat a gépgyártótól, a kenőanyaggyártótól, illetve a szervizcégektől lehet beszerezni.

4. ÖSSZEFOGLALÁS

A kenőolajok elhasználódását a felhasználás körülményei közötti összetett fizikai és kémiai folyamatok okozzák, melyek az eredeti tulajdonságok jelentős mértékű változását okozhatják. A tulajdonságváltozások következtében a kenőolaj elveszítheti az adott kenési funkciók ellátására való alkalmasságát. Ennek megfelelően szükség van arra, hogy a felhasználhatóság fenntartásához ezeket a tulajdonságváltozásokat az olaj élettartamának során nyomon kövessük. Tananyagunkban áttekintettük az olaj öregedést okozó főbb folyamatokat és az ezek által kiváltott és megfelelő eszközökkel mérhető fizikai és kémiai tulajdonságváltozásokat, melyek felhasználása a korszerű kenőanyag diagnosztika alapját jelenti.

5. FELHASZNÁLT IRODALOM

- [1] Valasek, I. Tribológia 1.: A tribológia alapjai. Tribotechnika Kft. Budapest, 1996.
- [2] Martin, I. M., Ohmae, N.: Nanolubricants. Wiley and Sons Ltd. London. 2008.
- [3] Bartha, L.: Kenőanyagok és szerkezeti anyagok kölcsönhatásai. Tribológiai Szakmérnöki Tanfolyam jegyzet. Veszprém, 2006.
- [4] Bartha, L.: Adalékok. Tribológiai Szakmérnöki Tanfolyam jegyzet. Veszprém, 2006.
- [5] Lansdown, A.R.: Lubr. And. Lubr. Selection, Mech. Eng. Publ. London, 66-67.1988.
- [6] Kántor I.: Kenéstechnikai ABC., MOL Rt Kenőanyag Üzletág. Komárom, 1996.
- [7] Mortier, R.M., Orszulik, S.T.: Chemistry and Technology of Lubricants. Blackie, London, 1992.
- [8] Infineum Spec Publ. Additives 2007. Application for Future Transport. RSC. Advancing the Chemical Sciences. 2007.
- [9] Flucon GmbH Spec. Publ.: Oil Performance Monitor for the Optimization of the Lubrication Intervals of Combustion Engines and Machines. 2012.