

## I MODERNI OLII PER MOTORE

Dopo aver accennato alle alterazioni che subiscono gli oli per la lubrificazione del motore durante il processo di invecchiamento, si passa ad esaminare il comportamento di detti oli in presenza di inibitori di corrosione e di ossidazione.

Gli oli che venivano usati per la lubrificazione del motore erano, fino a pochi anni fa, oli minerali, le cui caratteristiche dipendevano esclusivamente dall'origine del greggio usato e dai procedimenti di raffinazione seguiti.

I lubrificanti così ottenuti non hanno però dato i risultati desiderati, specialmente nei riguardi delle alterazioni chimico-fisiche, che inevitabilmente avvengono negli oli lubrificanti durante il processo di invecchiamento. Le alterazioni sono determinate dall'ossigeno (aria) dal calore e dai metalli.

Benchè esistevano interessanti lavori sul controllo delle alterazioni, difettano i lavori sui fenomeni che si manifestano durante l'invecchiamento. Tali ricerche sono invece molto utili, perchè con esse si può stabilire quali caratteristiche deve avere un olio per poter durare a lungo.

Con certezza si sa solamente che gli oli minerali ben raffinati si compongono quasi esclusivamente di idrocarburi e che vi sono contenuti solo in piccole quantità gli idrocarburi della serie del metano (paraffine ed isoparaffine) mentre vi si trovano in quantità preponderante gli idrocarburi ciclici con catene laterali paraffiniche.

Le proprietà di uno piuttosto che di un altro tipo dipendono dalla maggiore o minore saturazione rispetto all'idrogeno negli anelli ciclici, dal modo con cui gli anelli sono costituiti e dal numero e soprattutto dalla lunghezza delle catene laterali.

Diversi procedimenti di separazione (estrazione con solventi) permettono di concentrare i composti paraffinici con lunghe catene laterali e di preparare così dei lubrificanti di pregio molto maggiore di quanto non fosse possibile nel passato. D'altra parte gli estratti si arricchiscono particolarmente di composti ciclici non saturi e con corte catene laterali.

I primi costituiscono gli oli lubrificanti ricchi di idrogeno con poca tendenza all'alterazione, mentre gli altri sono facilmente alterabili.

Gli atomi degli idrocarburi degli oli lubrificanti hanno diversa saturazione di idrogeno e cioè da zero a tre atomi di idrogeno.

Una catena laterale paraffinica contiene tanto minor numero di atomi di carbonio terziario (ad un solo atomo di idrogeno), quanto meno essa è ramificata. In un anello saturo gli atomi di carbonio terziario sono in numero tanto minore quanto minore è il numero delle catene laterali attaccate all'anello. Negli anelli non saturi (aromatici) si

trovano solo o atomi di carbonio terziario, o atomi privi di idrogeno.

L'atomo di carbonio terziario è quello che acquista la funzione principale nell'invecchiamento e nella tendenza all'alterazione dell'olio. Esso reagisce con grandissima facilità, molto più facilmente del carbonio primario, secondario o quaternario.

Si è stabilito con sicurezza che un olio si altera tanto più difficilmente quanto minore è il numero degli atomi di carbonio terziario presenti negli idrocarburi che lo costituiscono.

L'alterazione chimica per invecchiamento è data da ossidazioni, condensazioni e distruzioni. Le ossidazioni avvengono per azione dell'ossigeno atmosferico e vengono favorite cataliticamente dai metalli, tra cui principalmente il rame. Nella condensazione più molecole si riuniscono in aggregati maggiori con formazione di idrogeno. Nelle distruzioni si ottengono dei prodotti di scissione con catene laterali corte, oppure si ha la rottura degli anelli con formazione di prodotti ossigenati.

In presenza di determinati metalli, quali ad es. il rame, ed a temperature di 100-150° C, si hanno sensibili scissioni: i composti non saturi formati si manifestano per l'odore, per l'accresciuta tendenza dell'olio a reagire e per l'abbassamento del punto di infiammabilità.

Infatti se si sottopongono gli oli lubrificanti all'invecchiamento artificiale, si osserva un continuo aumento della densità: l'olio diviene sempre più scuro, aumenta di viscosità ed assume un odore rancido ed irritante.

Sottoponendo ad analisi l'olio nuovo e l'olio invecchiato si notano delle rilevanti differenze.

La tabella I dà i risultati analitici di un olio prima e dopo la prova di ossidazione.

Tabella I

Caratteristiche	Olio nuovo	Olio invecchiato
Peso specifico a 15° C	0,873	0,883
Viscosità E. a 50° C	5,88	47,25
Viscosità E. a 100° C	1,79	4,78
Indice di viscosità	115	82
Infiammabilità (Cleveland)	232° C	200° C
Residui carboniosi	0,068 %	5,53 %
Numero di acidità	zero	28,88
Numero di saponificazione	zero	104,7
Resine e asfalto	0,75	27,4

Non è facile definire i prodotti di alterazione. Alcuni autori, quali il Richardson, l'Holde, il Marcusson hanno eseguito importanti lavori, concludendo che come prodotti di alterazione degli oli si hanno le resine di petrolio od oleoresine. (Notiamo che esse si trovano in piccolissime quantità in ogni olio, sono fortemente cicliche e contengono zolfo ed ossigeno).

Inoltre è da notare che la tendenza all'invecchiamento di un olio lubrificante non è una costante invariabile come, ad esempio, può essere il peso specifico; essa non è una proprietà additiva, cioè, quando si mescolano in parti uguali due oli con tendenza all'invecchiamento A e B, la tendenza all'invecchiamento dell'olio composto non è uguale ad  $\frac{A+B}{2}$ .

Nella tabella II sono raccolti i dati di invecchiamento di due oli A e B ed i risultati ottenuti dalla loro miscela.

Tabella II

	olio A nuovo	olio A invec.	olio B nuovo	olio B invec.	A+B 1:1 nuovo calc.	A+B 1:1 invec. calc.	A+B 1:1 invec. reale	Differenza
n° saponific.	0,09	2,40	0,18	1,36	0,13	1,88	2,66	+0,78
n° acidità	0,04	1,14	0,06	0,88	0,05	1,01	1,46	+0,45
Res. asfalto	0,12	0,82	0	0,74	0,06	0,78	1,18	+0,40
Res. Carb.	0,61	0,99	0,16	0,55	0,38	0,77	0,69	-0,08

Tutti i prodotti di invecchiamento, tranne che per il residuo carbonioso, si sono prodotti in quantità maggiore di quanto farebbe supporre il calcolo.

Mescolando invece lo stesso olio A con un altro olio C, avente una diversa tendenza all'invecchiamento si ha (tabella III):

Tabella III

	olio A nuovo	olio A invec.	olio C nuovo	olio C invec.	A+C 1:1 nuovo calc.	A+C 1:1 invec. calc.	A+C 1:1 invec. reale	Differenza
n° saponific.	0,09	2,40	0,16	1,31	0,12	1,85	1,18	-0,67
n° acidità	0,04	1,14	0,04	0,55	0,04	0,84	0,78	-0,06
Res. asfalto	0,12	0,82	0	0,62	0,06	0,72	1,04	+0,32
Res. Carb.	0,61	0,99	0,32	0,68	0,46	0,83	0,69	-0,14

Vediamo in questo caso che la miscelazione dell'olio A con l'olio C ha portato ad un miglioramento di quanto calcolato.

Comunque però, quando le caratteristiche di un olio, per effetto dell'invecchiamento cambiano nel modo anzidetto, nella lubrificazione non si possono avere che molti inconvenienti: i prodotti acidi sono infatti corrosivi, le oleoresine, le asfalto-resine, gli asfalti portano alla formazione di morchie.

La stabilità all'ossidazione è quindi una delle caratteristiche più importanti per l'olio da motore.

Ora fino al 1945 gli oli da motore venivano distinti dal SAE Handbook solamente in base alla loro viscosità.

È nell'edizione 1946 del summenzionato manuale, che per la prima volta compare una nuova classificazione in base alla quale gli oli vengono distinti in tre tipi. Riportiamo integralmente per maggior esattezza la definizione di questi tipi di olio:

1) « Regular type ». - Questo gruppo comprende gli oli generalmente usati in motori a combustione interna, funzionanti sotto moderate condizioni di impiego.

2) « Premium type ». - Questo gruppo comprende gli oli da motore che hanno particolari proprietà antiossidanti e anticorrosive; tali oli vengono usati in motori funzionanti in condizioni di carico più severe.

3) « Heavy duty type ». - Questo gruppo comprende gli oli aventi oltre a particolari proprietà antiossidanti e anticorrosive, anche particolari proprietà detergenti; tali oli vengono usati nei motori Diesel e nei motori a ciclo Otto, funzionanti sotto condizioni di carico molto severe.

Queste particolari proprietà antiossidanti, anticorrosive e detergenti vengono impartite agli oli minerali dall'aggiunta di piccolissime quantità di speciali sostanze denominate « additivi ».

Gli « additivi » sono prodotti chimici (acidi basi o sali organici) che vengono aggiunti ai prodotti petroliferi per inibirne le proprietà meno favorevoli o esaltarne quelle più vantaggiose.

Possiamo così distinguere gli additivi in:

- inibitori (di ossidazione e corrosione);
- detergenti;
- additivi anti-schiuma;
- additivi anti-ruggine;
- additivi che migliorano l'indice di viscosità;
- additivi che abbassano il punto di congelamento;
- additivi che migliorano l'untuosità.

Tra questi additivi particolare importanza hanno, dal nostro punto di vista, gli inibitori ed i detergenti, di cui parleremo in modo particolare.

Gli « inibitori » sono generalmente distinti in inibitori di ossidazione ed inibitori di corrosione.

I primi agiscono nel senso di proteggere l'olio da fenomeni di ossidazione soprattutto decomponendo i perossidi organici, non appena si formano.

I secondi agiscono nel senso di formare un film protettivo sulle pareti metalliche combinandosi chimicamente col metallo.

Tale film protegge il metallo da ulteriori attacchi.

Tra inibitori d'ossidazione e inibitori di corrosione, non si può tuttavia fare una netta distinzione; con un buon inibitore d'ossidazione non si avrà formazione di acidi e quindi si avrà una minima corrosione dei cuscinetti; con un buon inibitore di corrosione le parti metalliche protette dal film, non potranno più agire come catalizzatori dell'ossidazione e questa verrà quindi ritardata.

Inoltre molto frequentemente gli « inibitori » agiscono sia nel senso di impedire l'ossidazione del-

l'olio sia nel senso di ricoprire le pareti metalliche: sono cioè bifunzionali.

Dal punto di vista della loro composizione gli inibitori possono essere distinti in:

- composti dello zolfo
- » di fosforo
- » di fosforo e zolfo
- amine e derivati fenolici.

Fra i composti solforati notiamo come particolarmente interessanti: esteri solforati, terpeni solforati, olefine solforate, solfuri aromatici, solfuri alchilici, solfuri d'alchilfenoli.

Tra i composti fosforati notiamo: fosfiti organici (tributilfosfito, trifenilfosfito) lecitina, alchilfosfati.

Tra i composti solfo-fosforati: sali metallici dell'acido ditiofosforico, prodotti di addizione di terpeno con  $P_2S_5$ .

Tra le amine: la fenilamina, la fenilnaftilamina, il tetrametildiaminodifenilmetano.

Tra i derivati del petrolio: il naftolo, il pirogallolo, l'alizarina, ecc.

I « detergenti » sono invece sostanze che vengono aggiunte agli oli allo scopo di tenere in sospensione le morchie e le particelle carboniose che si formano nei motori sottoposti a condizioni di lavoro particolarmente gravose.

Essi ricoprono le varie particelle carboniose impedendone l'agglomeramento fra di loro e la deposizione sulle parti metalliche.

Tali particelle rimangono quindi in sospensione colloidale nell'olio.

Il primo detergente usato fu il naftenato di Aluminio. Attualmente oltre a questo vengono usati numerosi altri composti chimici: fenilstearati di calcio, diclorostearati di calcio, alchilsalicilati di calcio, sali di calcio di derivati solfonati del petrolio, sali di bario di paraffine sostituite con naftalene, sali metallici di cetilfenolo, ecc.

Notiamo ancora che esistono degli additivi « inibitori-detergenti » aventi cioè contemporaneamente le due funzioni. Tali additivi sono in genere mediamente « detergenti » e fortemente « antiossidanti ».

Di questi tipi sono il cetilfosfato di calcio ed il sale di zinco dell'acido metilcicloesilditiofosforico.

Di fronte a questi nuovi tipi di oli, le analisi di laboratorio normalmente adottate e previste dalla ASTM o dalla IPT per il controllo degli oli non sono assolutamente più sufficienti.

L'aggiunta degli additivi agli oli produce infatti un cambiamento nelle proprietà fisico-chimiche dell'olio stesso.

Così gli oli contenenti additivi metallo-organici potranno contenere fino al 3 % di ceneri, gli oli contenenti additivi con gruppi ossidrilici o mercaptanici o additivi costituiti da sali anfoteri potranno avere un numero di acidità  $\geq 20$ , gli oli contenenti additivi solforati o fosfo-solforati potranno produrre imbrunimento della lastrina di rame durante la prova di corrosione.

Nuove prove di laboratorio sono perciò state studiate: nessuna di queste è stata finora unificata ma possiamo dire che, secondo la nostra esperienza, queste permettono di dare già in laboratorio un giu-

dizio sufficientemente sicuro sul comportamento in pratica degli oli.

Naturalmente la parola ultima spetta sempre ai risultati delle prove su motore.

Le prove di laboratorio possono essere distinte in 2 grandi gruppi:

- 1) prove di corrosione su Pb o su Pb-Cu;
- 2) prove di assorbimento di  $O_2$ .

Tra le prove di corrosione ricordiamo:

a) Sunbury Beaker Corrosion Test: viene determinata la perdita in peso subita da una lastrina di piombo immersa in olio riscaldato a  $140^\circ C$  in presenza di catalizzatore di rame.

b) Copper - Lead hearing corrosion: viene determinata la corrosione subita da un cuscinetto avente la seguente composizione:

Cu 73,53 % - Pb 24,67 % - Sn 1,24 % - Fe 0,0302 %. La temperatura di prova è  $185^\circ C$ . Nell'olio si fa gorgogliare aria depurata.

c) Apparecchio di corrosione Mac-Coull usato dalla Texaco e dalla Pratt & Whitney: si determina la perdita in peso subita da un cuscinetto di Cu-Pb. Temperatura di prova  $140^\circ C$ . Catalizzatore rame.

Prove da noi effettuate con l'apparecchio Mac-Coull hanno dimostrato che, mentre con gli oli minerali, si ha dopo 48 h una perdita di peso di 0,3-0,5 gr. con oli inibiti non si ha alcuna perdita di peso, e, sia il cuscinetto che i catalizzatori di Cu, risultano ricoperti da un film protettivo più o meno scuro.

Tra le prove di assorbimento di  $O_2$  ricordiamo quelle di Dornte e quelle di Larsen.

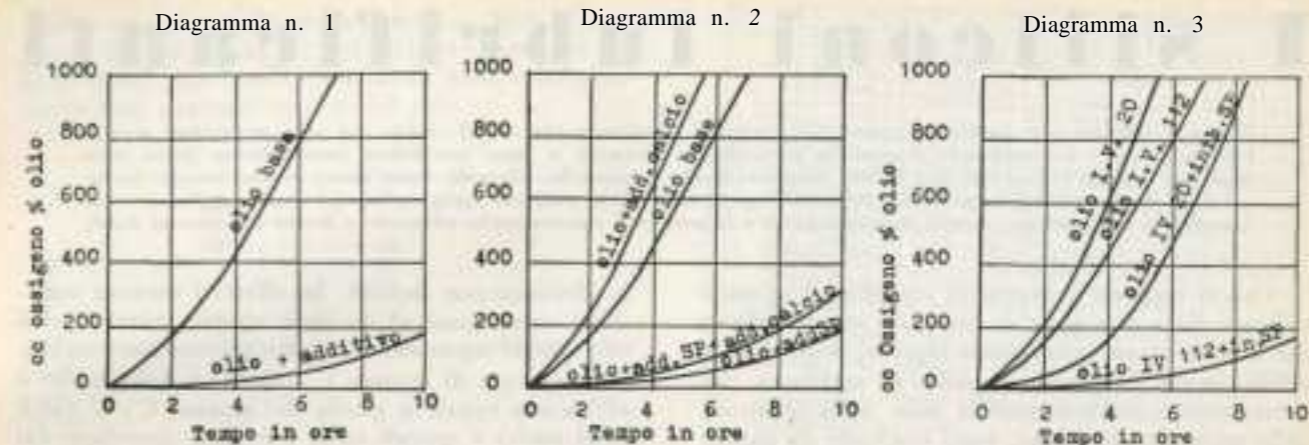
In tutte queste prove si studia la tendenza di un olio all'ossidazione in base al tempo che un olio impiega ad assorbire 1000 cc di  $O_2$ .

Riportiamo dal « Georgi » un significativo diagramma da cui risulta che, mentre un olio minerale puro assorbe 1000 cc di  $O_2$  in  $\sim 7$  ore, lo stesso olio dopo l'aggiunta di un buon additivo, assorbe dopo  $\sim 7$  ore cc 80 di  $O_2$  (diagramma n. 1).

Interessante è anche il confrontare le proprietà di oli minerali puri con quelle degli oli contenenti additivi. È stato sottoposto alla prova di ossidazione l'olio di cui a tab. 1; riportiamo i dati relativi all'olio senza additivo e all'olio con l'aggiunta di un additivo antiossidante (tabella IV).

Tabella IV

Caratteristiche	olio nuovo senza additivo	olio senza add. dopo ossidaz.	olio nuovo con additivo	olio con additivo dopo ossid.
Peso specifico	0,873	0,883	0,874	0,874
Viscos. E. a $50^\circ$	5,88	47,25	5,86	6,58
Viscos. E. a $100^\circ$	1,79	4,78	1,78	1,883
Indice viscosità	115	82	115	114
Infiam. Clevel.	232	200	232	230
Res. Carboniosi (Conradson)	0,068	5,53	0,12	0,49
n° acidità	zero	28,88	tracce	1,89
n° saponificaz.	zero	104,7	tracce	9,83
Residui asfalt.	0,75	27,4	0,75	0,96
Colore Union	2	sup. 8	2+	6



Per quel che riguarda la fabbricazione degli oli Premium e H D, facciamo notare che non si può semplicemente mescolare un additivo a un qualsiasi olio minerale. Ancora dal « Georgi » riportiamo un diagramma dal quale risulta che l'aggiunta ad un olio minerale dell'inibitore SP ne migliora fortemente le proprietà antiossidanti, mentre l'aggiunta di un altro tipo di additivo (a base di Ca) peggiora tali qualità: l'aggiunta di una miscela dei due additivi (SP e additivo Ca) migliora le proprietà antiossidanti meno di quanto non le migliori l'additivo SP solo (diagramma n. 2).

È indispensabile quindi, nella fabbricazione degli oli lubrificanti per motori, poter eseguire una accurata scelta dei prodotti base da impiegare nelle miscele: a tale scopo occorre, mediante prove tecnologiche, esaminare ogni componente determinando la tendenza che esso ha all'invecchiamento; effettuare varie miscele con gli oli che hanno dimostrato alla prova di ossidazione una minore alterazione, indi aggiungere l'inibitore e sottoporre le miscele così ottenute alle prove di alterazione.

Così ad esempio, disponendo degli oli base (già scelti come i più resistenti all'ossidazione):

- A e B (oli del tipo Neutral)
- C e D (oli del tipo Bright-Stock)

e dei seguenti additivi (inibitori di ossidazione e di corrosione):

X, Y e Z

si possono preparare le seguenti miscele:

- 1) A + C + X
- 2) A + C + Y
- 3) A + C + Z
- 4) A + D + X
- 5) A + D + Y
- 6) A + D + Z
- 7) B + C + X
- 8) B + C + Y
- 9) B + C + Z
- 10) B + D + X
- 11) B + D + Y
- 12) B + D + Z

Si sottopongono quindi le miscele così ottenute alla prova di ossidazione, e si sceglie quella miscela che all'analisi chimico-fisica ha dimostrato la minore alterazione e la minore corrodibilità. A con-

ferma di quanto detto, si veda il diagramma n. 3. Anche questo diagramma è riportato dal Georgi.

Inoltre è da tenere presente che attualmente il numero degli additivi antiossidanti, anticorrosivi e detergenti che vengono suggeriti per migliorare il comportamento in servizio degli oli lubrificanti è tale che non è facile compito quello di fare delle precise selezioni. Le difficoltà che si incontrano nella fabbricazione degli oli con additivi sono principalmente dovute al fatto che le prove di laboratorio non possono riuscire che a risolvere certi problemi.

Accurati studi e ricerche sono però attualmente in corso presso i laboratori di tutto il mondo ed i relativi risultati non dovrebbero tardare a venir manifestati.

F. Di Mento e A. Marciante

#### BIBLIOGRAFIA

J. MARCUSSON, « Die natürlichen und Kunstlichen Asphalte », S. 20, Leipzig, 1931.

Petroleum, 2, 1010 (1906): Mitteilungen des Material-Pruf. Amtes, n. 3 (1907).

Chem. Zeitg. Cothen, 48, 339 (1924).

Petroleum, 28, n. 21, 1 (1932).

H. SUIDA u. H. KAMPTNER, Asphalt und Teer, Strassenbau, 31, 668 (1931).

Chimie et Industrie, 23, n. 4 (1933).

E. THOMAS, Invecchiamento di oli da auto, Quatorze Congr. Chim. Ind., Paris 1934; « Chem. Zentr. » - Bl. 1936, I, 2484.

K. ZIEGLER, F. DERSCH, H. WOLLTHAN, « Lieb. Ann. », B. 511, 13 (1934).

H. STANDIGER e E. DREHER, « Lieb. Ann. », 517, 73 (1935).

S A E Handbook, 1945 e 1946.

GEORCI, Motor oil and engine lubrication, Reinhold Publishing Corporation, New York.

KALICEVSKY, Lubricating oil additives, parte I e parte IV, Petroleum Refiner, giugno e settembre 1949.

MAC COULL, Ryder - Scholp - An oil corrosion tester S A E, Journal Transaction, agosto 1942; The corrosion and stability test for lubricating oils National Petroleum News, marzo e aprile 1945.

MATTHEWS, The beaker corrosion test for lubricating oils, Journal of the Institute of Petroleum, 1949, 35, 436.