

Jaroslava Machalíková, Jaromíra Chýlková, Renáta Šelešovská¹

Tribotechnické aplikace vybraných instrumentálních metod

Klíčová slova: *tribodiagnostika, infračervená spektrometrie, ferrografie, částicová analýza, obrazová analýza, voltametrie*

1. Úvod

Se zvyšováním spolehlivosti a hospodárnosti provozu dopravních prostředků je úzce spjato sledování technického stavu strojních součástí i stavu používaných maziv. Tyto úkoly řeší tribotechnická diagnostika, která jako nedestruktivní a bezdemontážní metoda využívá mazivo jako zdroj informací o dějích a změnách v mechanických systémech, v nichž je aplikováno.

Účelné využití tribotechnické diagnostiky přináší i přes nemalé pořizovací náklady na vybavení možnost efektivního hospodaření s mazivem. Nedochází pak k případům, že je vyměňován olej, který ještě mohl plnit svou funkci a jeho výměna je tedy nevýhodná nejen z ekonomického, ale i environmentálního hlediska, nebo že při striktním dodržování výměnných lhůt může být vyměňován olej nadměrně opotřeбенý, který svými vlastnostmi nespĺňuje požadavky na něj kladené a dochází tak k poškozování strojního zařízení. Náklady na opravy pak mnohdy přesahují investice vložené do preventivní péče zahrnující pravidelné sledování stavu zařízení metodami tribotechnické diagnostiky.

Monitorování chemických a fyzikálních změn, ke kterým v provozu dochází, poskytuje poměrně přesnou představu o aktuálním stavu maziva a o možnostech jeho dalšího používání. Výhodiskem pro hodnocení dynamiky změn jednotlivých parametrů jsou jejich hodnoty pro nepoužitý olej. Mezi četné metody, které jsou pro tento účel využívány, patří infračervená spektrometrie či elektrochemické metody. Průběh a velikost opotřeбенí součástí, které jsou příslušným mazivem mazány, umožňuje sledovat skupina dalších metod, vhodných pro popis morfologie a rozdělení částic tvořených kovovým otěrem, vlákny z filtračních materiálů, kontaminanty z vnějšího prostředí aj. (jedná se zejména o ferrografii s následnou obrazovou analýzou).

V tomto příspěvku jsou shrnuty informace o provedených experimentálních pracích a prezentovány možnosti využití výše uvedených metod v oblasti tribodiagnostiky.

2. Principy vybraných instrumentálních metod

2.1 Infračervená spektrometrie

Tato analytická technika je vhodná především pro identifikaci a strukturní charakterizaci zejména organických sloučenin. Je založena na měření absorpce infračerveného záření o

¹ Jaroslava Machalíková, doc. RNDr. CSc., 1953, absolventka Přírodovědecké fakulty UJEP (nyní MU) Brno, obor analytická chemie; docentka na katedře provozní spolehlivosti, diagnostiky a mechaniky v dopravě; zabývá se problematikou vlivu dopravy na životní prostředí a tribodiagnostikou.

Jaromíra Chýlková, doc. Ing. CSc., 1952, absolventka Vysoké školy chemickotechnologické v Pardubicích, obor Technická analytická a fyzikální chemie; zabývá se vývojem instrumentálních metod stanovení škodlivých látek v životním prostředí.

Renáta Šelešovská, Ing. PhD., 1977, absolventka Fakulty chemickotechnologické Univerzity Pardubice, obor Aplikovaná a krajinná ekologie; zabývá se elektroanalytickou chemií

různé vlnové délce analyzovaným materiálem. Vlastní analýzy jsou prováděny na FTIR spektrometru Vector 22 (Bruker) ve spektrálním rozsahu $600 - 4000 \text{ cm}^{-1}$, s rozlišením 4 cm^{-1} a s počtem scanů 32. V této práci byla používána metoda zeslabené úplné reflektance (horizontální ATR); technika je založena na principu násobného úplného odrazu záření na fázovém rozhraní měřeného vzorku a měřicího krystalu z materiálu o vysokém indexu lomu (ZnSe).

Ke sledování degradace oleje, jeho znečištění a úbytku aditiv lze využívat sledování změn hodnot absorpance v infračervených spektrech: ztráty základní protiotěrové a antioxidační přísady (ZnDDP) se projevují úbytkem absorpance v oblasti $1050 - 950 \text{ cm}^{-1}$; při poklesu pod hodnotu 20 % obsahu ZnDDP v novém oleji se doporučuje výměna olejové náplně. Podobně lze sledovat úbytek protiotěrové přísady TCP – je doprovázen poklesem absorpance mezi 990 a 960 cm^{-1} . Oxidace uhlovodíků v oleji se projevuje přírůstkem absorpance v oblasti kolem 1710 cm^{-1} . Znečištění oleje způsobené průnikem spalin obsahujících saze kolem pístu může být pozorováno v oblasti kolem 1900 cm^{-1} , nárůst absorpance mezi $1650 - 1580 \text{ cm}^{-1}$ svědčí o přítomnosti organických nitrosloúčenin z profuku spalných plynů ze spalovacího prostoru; tyto jevy jsou ukazatelem opotřebenění pístní skupiny. Přítomnost vody se ve spektru projevuje širokým pásem v oblasti cca $3600 - 3300 \text{ cm}^{-1}$, vnikání paliva do oleje nárůstem absorpance v oblasti 815 až 800 resp. 750 cm^{-1} . Přehled typických skupin a sloučenin charakteristických pro motorové a převodové oleje je uveden v pracích [1 – 3].

2.2 Ferrografie

Ferrografie je tribodiagnostická metoda, založená na oddělení cizorodých částic obsažených v olejové náplni mazacích soustav strojů od vlastního oleje. Využívá sedimentace částic na speciální podložce při průtoku vzorku oleje v silném nehomogenním magnetickém poli.

Popisuje zachycené částice obíhající společně s olejem a přiřazuje je jednotlivým mechanismům opotřebenění. Jako bezdemontážní diagnostická metoda umožňuje na základě částicové analýzy objektivně určit režim opotřebenění mazaného stroje, na základě analýzy morfologie a počtu otěrových částic pak umožňuje odhalit blížící se poruchu stroje. V některých případech lze určit i místo vzniku otěrových částic, což má pro posuzování opotřebenění strojního zařízení mimořádný význam.

V současnosti se v praxi používá jak přímočtená, tak analytická ferrografie. V bichromatickém mikroskopu lze zkoumat tvar, barvu, charakter povrchu a další morfologické charakteristiky částic sedimentu, které nesou významnou informaci o převládajícím druhu tření a opotřebenění strojních součástí mazaných olejem. Analytická ferrografie vypovídá o skutečném technickém stavu mazací soustavy a mazaných dílů i o způsobu opotřebenění jednotlivých třecích dvojic. Umožňuje hodnotit průběh a intenzitu opotřebenění součástí, které jsou analyzovaným olejem mazány, a to na základě izolace částic tvořených kovovým otěrem, vlákný z filtračních materiálů, kontaminanty z vnějšího prostředí aj. Na toto hodnocení pak může navázat popis jejich vlastností, např. celkové plochy částic v obrazu, jejich morfologie, rozdělení velikostí a řady dalších charakteristik.

Pro tyto účely je vhodné analytickou ferrografii (případně i ve spojení s rastrovací elektronovou mikroskopií) kombinovat s následnou obrazovou analýzou.

Použití obrazové analýzy na jedné straně umožňuje usnadnit a automatizovat ferrografické hodnocení, na straně druhé dovoluje podstatně rozšířit počet a druh hodnocených parametrů a kvantifikovat výsledky analýzy.

2.3 Obrazová analýza

Obrazová analýza umožňuje získávat kvantitativní informace o různých geometrických a statistických parametrech částic (např. údajů o počtu, ploše resp. o dalších velikostních

parametrech jednotlivých částic), o jejich celkovém plošném podílu na ferrogramu aj. Těchto informací lze použít jednak přímo pro hodnocení izolovaných částic, jednak jako podkladu pro další stereologickou analýzu. Kvantitativní hodnocení charakteristických parametrů částic je důležitou součástí posuzování vztahů mezi podmínkami provozu a způsobem, intenzitou nebo pravidelností opotřebení třecích ploch. Použití výpočetní techniky a vhodného softwaru usnadňuje práci s digitálním obrazem – lze provádět řadu operací, umožňujících např. měnit kontrast, jas, gamma-korekci či jiné parametry snímku, eliminovat obrazové objekty menší než zvolený limit, potlačit zobrazení artefaktů, třídit objekty do tříd podle zvolených příznaků apod.

Kvalitní, přesné a správné výsledky samozřejmě lze při zpracování optických informací získat pouze za předpokladu

- věrného zobrazení v mikroskopu,
- dostatečné výraznosti obrazu,
- identifikovatelnosti objektů;

je proto nezbytné pracovat s kvalitní a výkonnou přístrojovou i výpočetní technikou.

Zpracování binárních obrazů je úzce spjato s matematickou morfologií, nejčastěji s operacemi

- eroze (objekty se po provedení eroze zmenší, neboť se ubírá z jejich okrajů; je-li objekt nebo úzký výběžek menší než ubíraná šířka, zmizí z obrazu),
- dilatace (po dilataci jsou objekty zvětšeny, tj. k objektu je přidána „slupka“; je-li vzdálenost mezi dvěma objekty menší, než dvojnásobná tloušťka „slupky“, objekty se spojí, je-li díra v objektu menší, než dvojnásobná tloušťka „slupky“, rovněž zmizí z obrazu),
- otevření (eroze následovaná dilatací – touto operací se velikost objektů nijak významně nemění; otevření vyhlazuje kontury, maže malé objekty a rozpojuje částice spojené tenkou šíjí),
- zavření (dilatace následovaná erozí; touto operací velikost objektů opět není podstatně změněna – vyhladí se obrysy, zaplní malé díry a malé zálivy, mohou se spojit blízké objekty),
- vyčištění (operace nejprve eroduje obraz – malé objekty mizí, pak jsou zbývající objekty rekonstruovány do jejich původní velikosti a tvaru; výhoda tohoto postupu spočívá v tom, že malé objekty zmizí, ale zbytek obrazu zůstane nedotčen),
- vyplnění děr (plní díry uvnitř obrazu – proto je tato operace užitečná například při detekci hranic objektů, které mají bohatou vnitřní strukturu s intenzitami typickými pro pozadí a hranice; po této operaci jsou díry transformovány na uzavřené oblasti).

Při hodnocení mikroskopických snímků umožňuje použití obrazové analýzy provést kvantitativní určení parametrů zkoumaných částic rychle a přesně, bez subjektivního ovlivnění osobou provádějící hodnocení. Zároveň tato metoda dává možnost získat informace nejen o základních parametrech částic, ale i takové údaje, které by při klasickém způsobu hodnocení bylo možné získat jen velmi obtížně, nebo by byly zcela nedostupné.

V experimentálních oborech souvisejících s hodnocením provozních hmot a konstrukčních materiálů používaných v dopravě lze velmi efektivně využít analýzu obrazu získaného prostřednictvím sestavy mikroskopu a digitálního fotoaparátu resp. kamery [4 – 7].

2.4 Elektrochemické metody

Pro stanovení obsahu kovů v olejích se v praxi nejčastěji používají spektrální metody. Lze však uplatnit i postupy voltametrické, jejichž předností je především vysoká citlivost stanovení, dobrá reprodukovatelnost měření a poměrně nízká cena elektrochemických

analyzátorů ve rovnání se spektrálními přístroji. Tyto skutečnosti jsou dobrým předpokladem pro širší využití voltametrie v běžných provozních laboratořích.

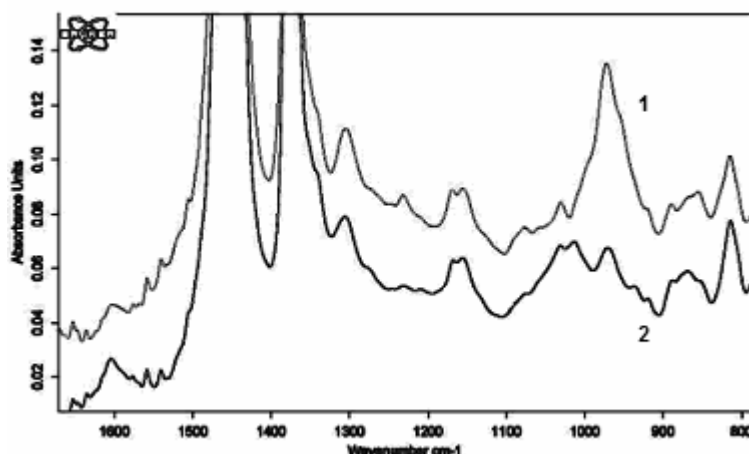
Voltametrické stanovení kovů je možno realizovat v nejrůznějších základních elektrolytech. Jejich volba probíhá tak, aby stanovované prvky vykazovaly dobře vyhodnotitelné píky, které nejsou rušeny dalšími látkami přítomnými v roztoku. Ke stanovení kovových iontů se využívá nejčastěji jejich redukce na rtuťové kapkové elektrodě. V případě nízkých koncentrací se pak daný kov nakoncentruje na kapce katodickou redukcí a následně se analyticky hodnotí jeho anodické rozpouštění. Výška či plocha anodického píku je úměrná koncentraci kovu v roztoku.

Voltametrie byla v rámci experimentálních prací použita pro analýzu kovového otěru z dvojkolí drážních vozidel; lze ji aplikovat i pro stanovení nitroslooučenin v motorových olejích, do nichž pronikají profukující spalné plyny netěsnostmi v pístové skupině [8, 9].

3 Experimentální část

3.1 Infračervená spektrometrie

Degradaci oleje, jeho znečištění a úbytek aditiv lze sledovat na základě změn hodnot absorpance v infračervených spektrech: pokles obsahu přísad (obr. 1), oxidaci uhlovodíků v oleji, znečištění motorového oleje způsobené průnikem spalin obsahujících saze a nitrolátky, přítomnost vody či vnikání paliva do oleje lze prokázat na základě srovnání spektra neopotřebeného a použitého resp. vyřazeného oleje.



Obr. 1: Úbytek aditiv v důsledku provozního opotřebení motorového oleje SAE 15W-40, projevující se poklesem absorpance v oblasti 1050 – 950 cm^{-1}
(1 – nový olej, 2 – opotřebený olej před výměnou)

Průběh provozního opotřebení olejů byl sledován ve více než 500 vzorcích opotřebených motorových a převodových olejů, odebíraných např.

- z hnacích vozidel Českých drah (lokomotivy řady 730, 732, 751, motorové vozy řady 810,
- z autobusů (Karosa B93, 730, Renault/IrisBus, CityBus a další),
- z osobních automobilů Škoda Fabia 2,0 l/85 kW a 1,9 TDI/74 kW, Audi A4 1,9 TDI Renault 19 RT 1,8i, Fiat Ducato, Ford Orion 1,6 CL, Škoda Felicia 1,6 MPI, Škoda Favorit 135 L, Volkswagen Passat 1,9 TDI aj.,
- z těžkých nákladních vozidel a tahačů (SCANIA R124, 113, 143, MAN 19.422 řady F 2000, RENAULT Magnum E-Tech, Volvo FH 12, Iveco EuroStar aj.),

- z převodovky terénního motocyklu KTM 250 SX/2003, z motoru Suzuki DR Big 800 S/1993,
- z traktorů ZETOR 6211, 7711, 8111, 10111, 12111, 16145 a ze zemědělských strojů.

3.2 Ferrografie

V rámci prováděných komplexních analýz motorových a převodových olejů bylo u vybraných vzorků provedeno ferrografické hodnocení, pro které byl používán ferrograf REO-1 (ReoTrade Ostrava) v sestavě s bichromatickým trinokulárním mikroskopem H 6000 (Intraco Micro Tachlovice) a digitálním fotoaparátem Nikon Coolpix 4500 s propojením na PC a TV. K softwarovému zpracování obrazu je na DFJP k dispozici systém LUCIA G v. 4.82 (Laboratory Imaging Praha).

K následnému kvantitativnímu hodnocení ferrogramů je možno využít buď denzimetr REO 22, který přímo měří optickou hustotu ferrogramu, nebo mikrosnímky ferrografické stopy vyhodnotit pomocí zpracování digitálního obrazu (lze takto hodnotit např. podíl plochy ferrogramu, která je pokryta částicemi, určovat tvarové faktory jednotlivých částic aj.). Experimentální výsledky byly podrobně publikovány např. v práci [7].

Cílem experimentálních prací bylo ověřit možnost použití obrazové analýzy

- k určení plošného podílu částic v definované lokalitě ferrogramu,
- k určení tvarového faktoru S otěrových částic

$$S = 4\pi \cdot A/P^2$$

kde P – obvod, A – plocha.

Výsledek klasického ferrometrického hodnocení ferrografických stop ferrometrem odpovídá podílu měřené části plochy pokryté částicemi v určité lokalitě ferrogramu. Hodnocení je založeno na přímém měření optické propustnosti ferrogramu. Obrazovou analýzou je možno určit podíl plochy pokryté částicemi a celkové plochy pole z mikroskopického snímku konkrétní definované oblasti.

Praktické ověření bylo realizováno na vzorcích převodového oleje. V tab. 1 je uveden příklad určení plošného podílu částic pro typické oblasti jako výsledek analýzy mikrosnímek programem LUCIA a vyhodnocení ferrogramů na ferrometru REO-22.

Tab. 1 Srovnání výsledků stanovení plošného podílu částic obrazovou analýzou (LUCIA) a ferrometrem (REO-22) v převodovém oleji (SCANIA 143, 120 tis. km, olej Total SAE 75W-90)

Pozice na ferrogramu	Plošný podíl částic (%)	Způsob určení
53. mm	24,88	obrazová analýza
	28,5	ferrometr
57. mm	29,67	obrazová analýza
	34,5	ferrometr

Při všech hodnoceních bylo zjištěno, že výsledky stanovení plošného podílu částic ferrometricky jsou vždy vyšší než výsledek obrazové analýzy; rozdíly činí 7 až 22 %_{rel.} Příčinou mohou být např.

- omezení způsobená digitalizací (souvisí s maximálním dosažitelným počtem obrazových bodů v záznamovém zařízení),
- problematické zobrazení a následná separace velmi malých částic v digitálním obrazu, detekce povrchových vad (škrábanců, skvrn apod.) podložní fólie při ferrometrickém měření aj.

Na ferrogramech výše uvedených vzorků byly dále na mikroskopických snímcích určovány tvarové faktory částic. Po separaci částic prahováním bylo prováděno i vyčištění binárního obrazu.

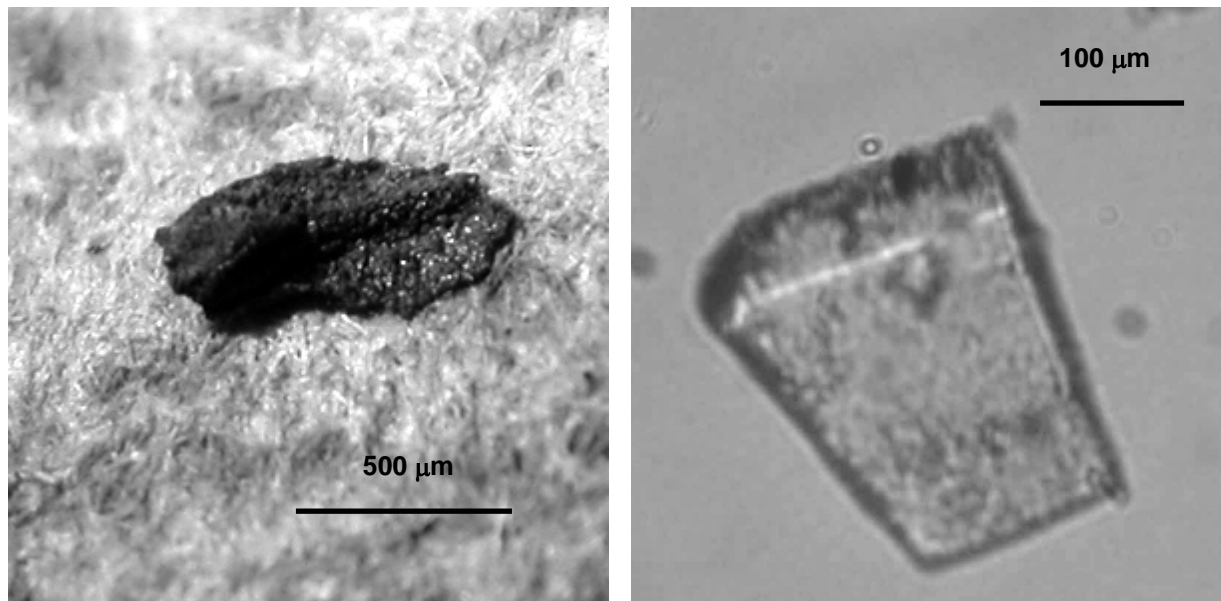
U více než 150 hodnocených snímků pro průměrný tvarový faktor S , definovaný vztahem $S = 4\pi \cdot A/P^2$, platí $S \in \langle 0,36; 0,88 \rangle$; jednotlivé částice lze charakterizovat individuálními tvarovými faktory od 0,06 do 0,98. Pro ferrogramy olejů, obsahujících částice související s nadměrným opotřebením (tj. např. velké ostrohranné částice přibližně kubického tvaru, tenké úzké částice s ostrým zakončením), jsou typické hodnoty průměrných tvarových faktorů do 0,60. Je třeba pečlivě kontrolovat, aby mezi částice nebyly při separaci prahováním zahrnuty řetízky velmi jemných částic feromagnetického otěru, které jsou projevem normálního adhezivního opotřebením třecích ploch (pokud se nedosáhne zcela správného výběru objektů vhodnou definicí mezi při nastavení prahových hodnot, je nezbytné provést dílčí manuální úpravy obrazu, což systém LUCIA rovněž umožňuje).

3.2 Analýza olejových filtrů

Ferrografie je založena na principu separace otěrových částic z odebraného vzorku opotřebeného oleje. Analýza motorových olejů je však ovlivněna tím, že největší částice, původně obsažené v motorovém oleji, jsou zachycovány v olejovém filtru – přitom tyto částice mají největší význam z hlediska hodnocení technického stavu motoru. Proto bylo v rámci experimentální části práce zkoumány papírové vložky olejových filtrů z různých vozidel; vložky jsou zhotoveny ze speciální papíroviny, maximální rozměr procházejících částic by podle údajů výrobců neměl převýšit 35 μm . Byly ověřovány postupy rozvláknování materiálu filtračních vložek tak, aby z nich byly co nejefektivněji uvolněny zachycené částice. Jako optimální byl zvolen postup ponoření každé vložky do 10% roztoku NaOH na dobu jednoho týdne s následným ručním rozmělněním a uvolněním části zejména velkých částic zachycených ve filtru; jejich výskyt indikuje v jednotlivých konkrétních případech závažné opotřebení. Pomocí permanentních magnetů N35 (na bázi Fe-Nd-B) byly po opakovaném promytí benzínem izolovány feromagnetické částice, přeneseny na průhlednou fólii a pozorovány na mikroskopu H6000, popř. přímo fotografovány v makrorežimu po umístění na papírové podložce (obr. 2). Vybrané částice byly zkoumány na rastrovacím elektronovém mikroskopu TESCAN VEGA TS 5130.

Podle předpokladu byly z filtrů izolovány velké (největší rozměr až jednotky mm) kovové, zpravidla ploché lupínkovité nebo trojrozměrné ostrohranné částice, morfologicky blízké krychli resp. kvádru, jejichž výskyt souvisí s rozpadem Beilbyho vrstvy, s abrazivními procesy způsobenými vnikáním prachových částic ze vzduchu, nasávaného při tvorbě pracovní směsi a řadou dalších procesů.

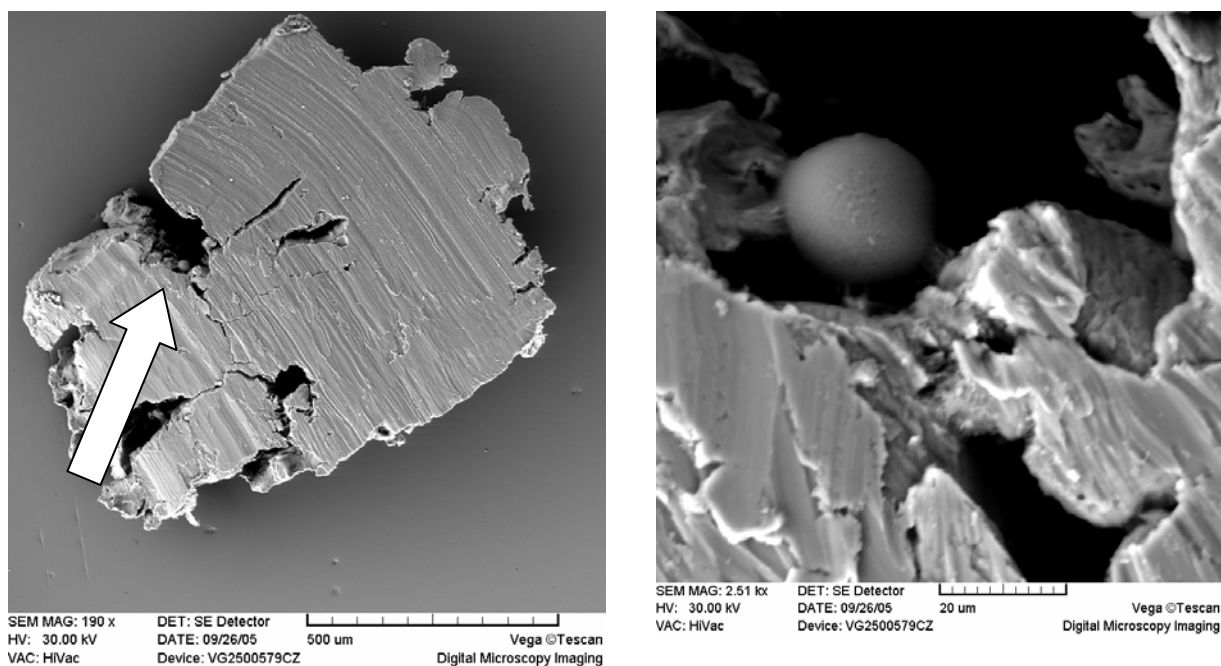
Při detailním studiu na REM byly v podpovrchových vrstvách izolovaných částic identifikovány sferoidní artefakty (obr. 3). Kuličky, jejichž průměr nepřesahuje 20 μm , mohou vznikat opakovaným zatěžováním povrchu součástí. Při tom v materiálu dochází ke vzniku smykového napětí, které dosahuje maxima v definované hloubce pod povrchem. Zde se začínou vytvářet jemné mikrotrhliny ve směru rovnoběžném s povrchem. Po propojení trhlin a jejich nasycení olejem dochází ke složitým jevům uvolňování a zaoblování částic za cyklického působení vysokých hydrodynamických tlaků při otevírání a stačování trhliny. Podle [10] se uplatňuje i proces minimalizace povrchové energie částice, jehož výsledkem je její kulový tvar. Kulovité útvary vznikají při pomalém růstu únavové trhliny zasahující do olejem smáčeného povrchu.



a

b

Obr. 2 Částice izolované z papírových vložek filtrů
a – makrosnímek (částice na papírové podložce), $S = 0,66$,
b – snímek z mikroskopu H6000 (částice na plastové průsvitné podložce), $S = 0,57$



a

b

Obr. 3 Podpovrchový kulovitý útvar (REM)
a – snímek celé separované částice, *b* – detail části označené ve snímku *a* šipkou

Izolované nekovové sedimentující částice jsou tvořeny jak ostrohrannými, tak zaoblenými útvary velikosti od 100 μm do 1 mm. Jedná se zejména o nečistoty, které se do motorového oleje dostávají z nasávaného vzduchu (zrnka písku apod.).

Doposud provedené experimentální práce vedou k závěru, že komplexní hodnocení průběhu opotřebených motorových olejů a součástí jimi mazaných je vhodné doplnit i studiem částic zachycených v olejových filtrech. Jedná se sice o informace, které mají kvalitativní, nikoli kvantitativní charakter, a jsou získávány ex post (zpravidla při současné výměně oleje a filtrů) – mohou však přinést další důležité poznatky o procesech, které v intervalu od poslední výměny proběhly.

3.3 Elektrochemické metody

Pro stanovení obsahu kovů v olejích se v praxi nejčastěji používají spektrální metody. Lze však uplatnit i postupy voltametrické, jejichž předností je především vysoká citlivost stanovení, dobrá reprodukovatelnost měření a poměrně nízká cena elektrochemických analyzátorů ve rovnání se spektrálními přístroji. Tyto skutečnosti jsou dobrým předpokladem pro širší využití voltametrie v běžných provozních laboratořích.

Voltametrické stanovení kovů je možno realizovat v nejrůznějších základních elektrolytech. Jejich volba probíhá tak, aby stanovované prvky vykazovaly dobře vyhodnotitelné píky, které nejsou rušeny dalšími látkami přítomnými v roztoku. Ke stanovení kovových iontů se využívá nejčastěji jejich redukce na rtuťové kapkové elektrodě. V případě nízkých koncentrací se pak daný kov nakoncentruje na kapce katodickou redukcí a následně se analyticky hodnotí jeho anodické rozpouštění. Výška či plocha anodického píku je úměrná koncentraci kovu v roztoku.

Voltametrie byla v rámci experimentálních prací dále použita pro analýzu kovového otěru z dvojkolí drážních vozidel [8]. Lze ji však úspěšně aplikovat i pro stanovení nitrosloučenin v motorových olejích, do nichž pronikají profukující spalné plyny netěsnostmi v pístové skupině [9]. Voltametrické stanovení nitrolátek v olejích je založeno na elektrochemické redukcí $-\text{NO}_2$ skupiny. V závislosti na použitém základním elektrolytu je nitroskupina redukována na $-\text{NO}$, $-\text{NHOH}$ nebo $-\text{NH}_2$ skupinu; nitrolátky se redukují v určitém rozsahu záporných potenciálů. Pro jednotlivé typy látek se tyto potenciály poněkud liší.

Voltametrické analýzy nitrolátek byly prováděny pomocí elektrochemického analyzátoru EP 100 VA (HSC servis, Bratislava) v tříelektrodovém zapojení metodou diferenčně pulsní voltametrie. Jako pracovní elektroda sloužila rtuťová elektroda s visící kapkou HMDE (Polaro-Sensors, Praha). Vzorky analyzovaných olejů byly odebrány ze vznětových motorů různých silničních a kolejových vozidel. K přípravě modelových standardů byl použit čistý olej M7 ADS III. Stanovení obsahu nitrolátek bylo prováděno ve vodně-alkoholickém prostředí (76 % ethylalkoholu) o pH 10 (amonný pufr). Za těchto podmínek byla splněna linearita mezi výškou píku a analyzovaným množstvím v širokém koncentračním intervalu.

K separaci nitrolátek z opotřebených olejů byla navržena metoda s využitím extrakce 96% ethylalkoholem v ultrazvuku, který zlepšuje kontakt dvou nemísitelných fází. Vzhledem k dobré rozpustnosti nitrosloučenin v použitém činidlo přejdou tyto látky do ethanolického roztoku. Po ukončení extrakce se přidá do směsi amonný pufr, čímž dojde k rozražení olejové emulze a k dokonalému oddělení obou vrstev. Čirý ethanolický roztok, který je následně analyzován, se získá filtrací přes vrstvu skelné vaty. Experimentální podmínky jsou detailně popsány v dříve publikovaných pracích [8, 9].

Chyby stanovení dosahují spíše negativních hodnot a pohybují se v intervalu od -2,70 do 10,24 rel. %, což lze v oblasti provozních analýz akceptovat. Z uvedeného vyplývá, že proces separace nitrolátek z olejů a jejich následné stanovení voltametricky se dají aplikovat na neznámé vzorky, které mohou obsahovat produkty nitrace.

Výše uvedenou metodou bylo analyzováno 20 reálných vzorků motorových minerálních olejů, z nichž dva byly čisté, dosud nepoužívané. U tří vzorků (u dvou čistých a jednoho použitého) nebyly nitrolátky nalezeny. Zbývající vzorky vykazovaly v oblasti potenciálů, kde se v daném prostředí redukuje nitrolátky, jeden nebo dva dobře postřehnutelné píky. Jejich polohy se poněkud lišily, což svědčí o tom, že v dané matici mohou vznikat různé nitrované produkty.

Přítomnost nitrolátek v analyzovaných praktických vzorcích potvrzují i nezávislá měření infračervených spekter, kde je jejich výskyt prokazatelný z absorpčního pásu při vlnové délce 1610 cm^{-1} . Ze spektrálních měření dále vyplynulo, že i čistý nepoužitý olej vykazuje určitý nízký obsah nitrolátek, které pocházejí pravděpodobně z aditiv. Voltametrická měření tyto původní nitrolátky neobjevila, což může být způsobeno jejich malou rozpustností v ethylalkoholu. V případě kvantitativního stanovení nalezených nitrolátek je třeba řešit výběr vhodného standardu ke kvantifikaci.

4. Závěr

V současné době se intenzivně rozvíjejí instrumentální metody, které mohou přinést řadu údajů o průběhu a stupni opotřebení olejů pro dopravní prostředky. Cenná je skutečnost, že údaje získané prostřednictvím těchto metod poskytují kromě diagnostické informace i informaci prognostickou, tj. dovolují předvídat havarijní situace a předcházet jim. Optimalizace výměny olejových náplní je závažným problémem; právě v této oblasti nacházejí pokročilé metody tribotechnické diagnostiky široké uplatnění.

Vybrané výsledky prezentují pouze některé možnosti použití FTIR spektrometrie, ferrografie s dalšími doplňujícími metodami a voltametrie v oblasti tribodiagnostiky. Použitím obrazové analýzy lze získat informace jak o základních charakteristikách hodnocených ferrogramů či jednotlivých částic, tak i mnohé další údaje, jejichž získání běžnými postupy by bylo velmi pracné či zcela nemožné – a přitom tyto informace mohou přispět k zásadnímu rozšíření znalostí o systémech, z nichž byly odebrány vzorky.

Tento příspěvek byl vytvořen v rámci výzkumného záměru MSM 0021627502.

LITERATURA

1. TOMS, L. A. *Machinery oil analysis: methods, automation & benefits*. Virginia Beach: Coastal Skills Training, 1998.
2. TROYER, D.; FITCH, J. *Oil analysis basic*. Tulsa: Noria, 2001.
3. BARNES, M. Molecular Spectroscopy - A Precision Lubrication Tool? [online].[cit. 1. března 2006]. Dostupné na WWW: <http://www.practicingoilanalysis.com/article_detail.asp?articleid=477&relatedbookgroup=Lubrication>.
4. SMITH, G.C., BELL, J.C. Multi-technique surface analytical studies of automotive anti-wear films. *Applied Surface Science*. 1999, 144–145, April, pp.222-227.
5. PODSIADLO, P.; STACHOWIAK, G. W. Development of advanced quantitative analysis methods for wear particle characterization and classification to aid tribological system diagnosis. *Tribology International*, Volume 38, Issue 10, October 2005, pp. 887-897.
6. EBERSBACH, S. The investigation of the condition and faults of a spur gearbox using vibration and wear debris analysis techniques. *Wear*, Volume 260, Issues 1-2, January 2006, pp. 16-24.
7. MACHALÍKOVÁ, J.; MACHALÍK, S.; SCHMIDOVÁ, E. Využití obrazové analýzy při hodnocení maziv a konstrukčních materiálů pro dopravní prostředky. In *Sborník mezinárodní konference informačních technologií v dopravě – INFOTRANS 2005*. Pardubice 21. – 22. 9. 2005. Pardubice: Univerzita Pardubice. Str. 182 – 192. ISBN 80-7194-792-X.
8. MACHALÍKOVÁ, J.; CHÝLKOVÁ, J.; KOTRBA, A. Aplikace vybraných instrumentálních metod v tribotechnické diagnostice. *Sborník konference Tribotechnika a spolehlivost provozu*. Lázně Bohdaneč 20. – 21. 4. 2004. Praha: +CSS – OS Tribotechnika, 2004. Str. 43 – 48. ISBN 80-02-01636-X.
9. MACHALÍKOVÁ, J.; FADRNÁ, R.; CHÝLKOVÁ, J.; DUSZKOVÁ H. Stanovení nitrolátek v opotřebených motorových olejích s využitím diferenční pulzní voltametrie. In *Sborník přednášek z XXV. mezinárodního odborného semináře Moderní elektrochemické metody*, Jetřichovice 24. – 26. 5. 2005, Česká společnost chemická. Str. 79-82. ISBN 80-86238-45-8.
10. Reo Trade: *Atlas otěrových částic pro ferografii*. CD, součást dodávky ferografu REO-1.

V Pardubicích, červen 2006

Lektorovala: Doc. Ing. Eva Schmidová, PhD.
katedra dopravních prostředků
Univerzita Pardubice