

Wiesława Urzędowska, Zbigniew Stępień
Instytut Nafty i Gazu, Kraków

Wybrane zagadnienia dotyczące zmian właściwości silnikowego oleju smarowego w eksploatacji

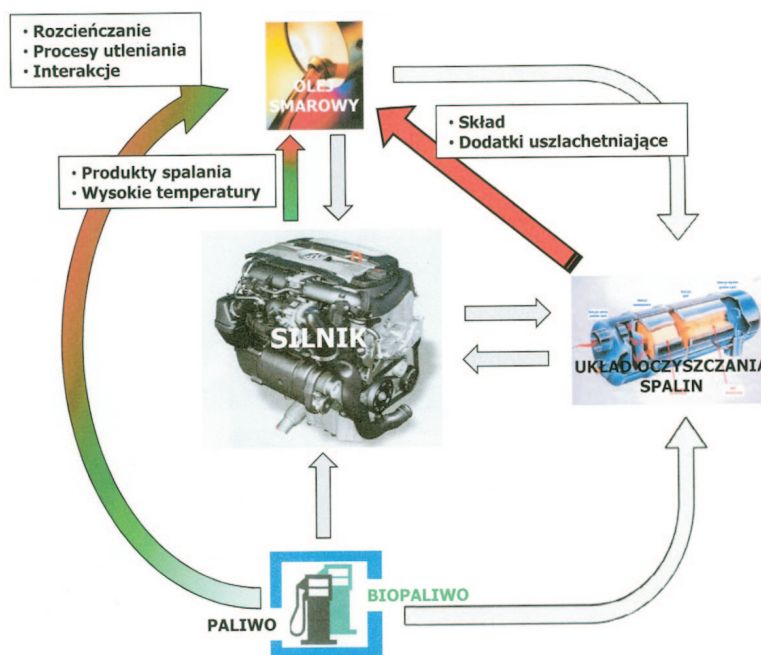
Wstęp

Dynamiczny rozwój tłokowych silników spalinowych prowadzi do coraz większych obciążeń, jakim podlega silnikowy olej smarowy w eksploatacji. Wiąże się to z nieustannie wzrastającymi mocami jednostkowymi silników, przy równoczesnym zmniejszaniu pojemności układów smarowania i wydłużaniu przebiegów pomiędzy wymianami oleju. Zmiany konstrukcyjne silników, jak i składu produkowanych paliw, są powodowane, między innymi, koniecznością ochrony środowiska naturalnego człowieka. W konsekwencji, producenci silników zmuszeni są do wprowadzania nowych technologii, aby spełniać systematycznie zaostrzane przepisy ograniczające emisję szkodliwych składników gazów wylotowych do atmosfery (w Europie określone w kolejnych edycjach norm czystości spalin „Euro”). Stanowi to coraz poważniejsze wyzwanie nie tylko dla producentów silników, ale także wytwórców stosowanych do nich paliw i olejów smarowych.

Olej smarowy stanowi jedno z ogniw łańcucha, na który składają się: silnik, układ oczyszczania spalin i paliwo – elementy te powiązane są poprzez wzajemne oddziaływania. Te zależności zachodzą na różnych płaszczyznach i mają niezwykle istotny wpływ między innymi na wielkość i jakość zmian właściwości użytkowo-eksploatacyjnych oraz na częstotliwość wymian oleju (rysunek 1).

Eksploatowany w silniku olej narażony jest na wysokie temperatury oraz powstające podczas pracy silnika produkty spalania, a równocześnie może być rozcieńczany przez

paliwo, które w przypadku zawartego w nim biokomponentu przyspiesza procesy utleniania oleju. Dodatkowe zagrożenia mogące powodować nagłe, przedwczesne degradacje smarowych olejów silnikowych wywołują niekorzystne interakcje, jakie mogą pojawić się pomiędzy olejem i paliwem, a wynikające najczęściej z antagonicznego oddziaływania ich nie zawsze kompatybilnych składników. Ponadto, na zmiany składu olejów istotny wpływ mają wymagania układów tzw. następczej obróbki spalin (katalizatory trójfunkcyjne w przypadku silników o ZI oraz katalizatory SCR – *Selective Catalytic Reduction*



Rys. 1. Różnorodne czynniki wpływające na skład oraz procesy jakościowych zmian właściwości użytkowo-eksploatacyjnych smarowego oleju silnikowego [11]

i filtry cząstek stałych DPF – *Diesel Particle Filter*, w tym filtry z ciągłą regeneracją CRT – *Continuously Regenerating Trap* w przypadku silników o ZS). W konwerterach katalitycznych i w filtrach cząstek stałych stosowane są jako katalizatory metale szlachetne wrażliwe na oddziaływanie niektórych pierwiastków (np. ołowiu, fosforu, siarki, cynku). Pierwiastki te mogą powodować zakłócenia funkcjonowania katalizatorów i filtrów DPF, a nawet spowodować ich trwałe uszkodzenie. W konsekwencji wymusiło to wprowadzenie do stosowania benzyn bezołowiowych, niskosiarkowych olejów napędowych i olejów smarowych Low SAPS, o niskiej zawartości siarki, fosforu i popiołów siarczanowych.

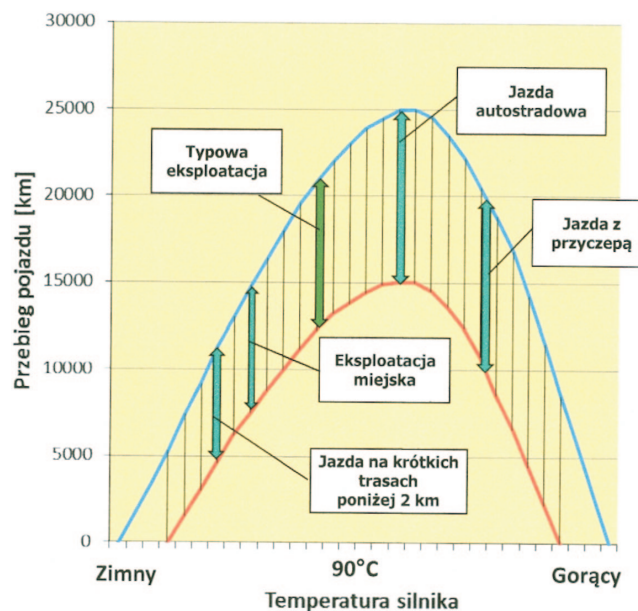
Na wielkość przebiegów między wymianami oleju smarowego, wynikających z postępujących w nim procesów degradacji, bardzo duży wpływ mają warunki eksploatacji pojazdu. Marketingowe względy sprawiają, że zazwyczaj producenci samochodów w instrukcjach pojazdów podają przebiegi między wymianami oleju uwzględniające optymalne warunki użytkowania pojazdu. Tymczasem rzeczywiste warunki eksploatacji pojazdu bywają często utrudnione lub trudne, na co składa się między innymi:

- jazda samochodem na krótkich odcinkach (wielokrotne rozgrzewanie i chłodzenie silnika),
- jazda w korkach ulicznych (warunki jazdy określane jako *stop and go*),
- przedłużona praca silnika na biegu jałowym (jazda i przestoje samochodu w korkach ulicznych),
- częste uruchamianie silnika w niskich temperaturach,
- eksploatacja samochodu wymagająca dużego, zmiennego obciążenia silnika (naprzemienne, gwałtowne przegrzewanie i chłodzenie silnika),
- jazda z dużym obciążeniem (warunki jazdy na autostradzie, holowanie przyczepy),
- eksploatacja pojazdu na drogach nieutwardzonych.

Zmiany właściwości silnikowego oleju smarowego w eksploatacji

W czasie eksploatacji smarowy olej silnikowy narażony jest na oddziaływanie różnych czynników prowadzących w konsekwencji do stopniowej utraty jego właściwości użytkowo-eksploatacyjnych, określanych różnymi parametrami, których zmiany mogą postępować z różną szybkością. Rozcieńczanie oleju smarowego paliwem prowadzi początkowo do stopniowego zmniejszania jego lepkości. W zależności od klasy lepkościowej oleju smarowego, już 10÷15% zawartości paliwa powoduje jego rozcieńczenie do wartości krytycznej z punktu widzenia funkcji smarowania (mierzona w temp. 100°C lepkość kinematyczna poniżej

Ciężkie warunki eksploatacji mogą powodować dużo szybszą utratę właściwości użytkowo-eksploatacyjnych oleju smarowego i w konsekwencji znacznie skrócić okresy między jego wymianami (czasem więcej niż o połowę) – rysunek 2.



Rys. 2. Wpływ warunków eksploatacji pojazdu na przebiegi między wymianami oleju smarowego w silniku [11]

Zatem dla zagwarantowania bezpiecznej i niezawodnej eksploatacji silnika konieczne jest prowadzenie monitorowania wielokierunkowych zmian właściwości silnikowego oleju smarowego podczas jego użytkowania, do czego niezbędne są odpowiednie procedury i metody badań. Niestety kierowcy indywidualni zdani są praktycznie na własne „wycucie”. Natomiast właściciele flot pojazdów mogą osiągnąć znaczne korzyści, wykorzystując nowoczesne metody monitoringu wybranych właściwości olejów silnikowych.

ok. 6 mm²/s) prowadzące do zerwania filmu smarowego, wystąpienia tarcia granicznego, a nawet suchego zamiast płynnego lub co najmniej półpłynnego. Takie zjawisko może stanowić zagrożenie dla silnika, powodując wzmożone procesy zużycia jego elementów roboczych (uszkodzenie, a następnie zniszczenie warstwy ślizgowej panewek głównych i korbowodowych, zacieranie czopów w panewkach, uszkodzenie warstwy honowanej na powierzchni tulei cylindrowych, zatarcie tłoków w cylindrach itp.).

W przypadku zanieczyszczenia oleju smarowego twardymi cząstkami, pochodzącymi ze zużycia elementów ro-

bocznych silnika lub przedostającymi się wraz z zasysanym do silnika powietrzem, na skutek uszkodzenia filtra zostają one osadzone (wciśnięte) w miękką powierzchnię panewek, tworząc rodzaj „tarki”. W dalszej eksploatacji powoduje to przedwczesne ściernie zużycie panewek i współpracujących z nimi czopów oraz innych powierzchni roboczych (krzywek wałków rozrządu, powierzchni płaszczy tłoków, rowków pierścieni tłokowych itp.). Ponadto, wyżej opisane procesy destrukcyjne intensyfikują powstawanie produktów kwaśnych w stopniowo degradowanym oleju, powodując pojawianie się ognisk korozji na wewnętrznych elementach silnika.

Zmiany właściwości użytkowo-eksploatacyjnych oleju smarowego mogą być też wynikiem jego degradacji chemicznej – często przedwczesnej – na skutek niekorzystnych reakcji chemicznych występujących pomiędzy komponentami oleju i składnikami pakietu uszlachetniającego paliwo lub zawartymi w nim biokomponentami. Podwyższona w benzynach zawartość związków tlenowych i olefin sprzyja tworzeniu nierozpuszczalnych szlamów w oleju smarowym, zwłaszcza w połączeniu ze stosowaniem w silniku recyrkulacji gazów spalinowych, zwiększającej ilość sadzy przedostającej się do oleju. Z kolei stosowane w nisko siarkowych olejach napędowych dodatki smarnościowe często wchodzą w niekorzystne interakcje z dodatkami uszlachetniającymi olej smarowy, co prowadzi do jego żelowania, a następnie zatykania filtrów olejowych. Procesy te zachodzą pod wpływem oddziaływania na olej czynników chemicznych (gazy spalinowe przedostające się do miski olejowej silnika), termicznych i mechanicznych w czasie pracy silnika. Na ich zintensyfikowanie mogą wpływać nieustannie rosnące obciążenia cieplne i mechaniczne elementów nowo konstruowanych silników, ukierunkowanych na tzw. *downsizing*. Problem zmian właściwości fizykochemicznych (starzenia) oleju silnikowego w czasie eksploatacji, a zwłaszcza gromadzenie się sadzy, powstawanie żeli, szlamów i tworzenie się polimerowych struktur zwiększających jego lepkość, jest niezwykle istotny dla bezpiecznej i ekonomicznej eksploatacji silnika. Warto podkreślić, że wszechstronne analizy chemiczne tak powstałych szlamów dowiodły, że coraz częściej nie są one wynikiem utleniania oleju (nie obserwuje się w nich znaczącego przyrostu związków karbonylowych lub tworzenia związków z azotem, tj. nitrowania). Zatem mechanizm ich powstawania jest inny niż w przypadku typowych, często występujących dotychczas szlamów, co może mieć związek ze zmieniającymi się formułacjami nowoczesnych olejów i paliw. W ostatnich latach dodatkowe problemy w wyżej opisywanym zakresie sprawiają

coraz szerzej wykorzystywane biopaliwa, które – będąc w różnym stopniu utlenienia, wynikającego zarówno z procesów ich przyspieszonego starzenia, jak i niezupełnego spalania w komorach silnika – przedostają się do oleju smarowego. Powoduje to początkowo spadek lepkości oleju, a następnie przyspiesza jego utlenianie i czasami wytwarza z jego składnikami nierozpuszczalne, wytrącane związki i szlasy. W przypadku silników o zapłonie samoczynnym na zwiększone rozcieńczanie oleju paliwem może wpływać stosowanie w układach wtryskowych *common rail* oprogramowania wspomagającego (poprzez dodatkowy wtrysk paliwa po zakończeniu procesu spalania) regenerację filtrów cząstek stałych. Sprzyja to przedostawaniu paliwa, a więc i zawartych w nim biokomponentów do miski olejowej silnika. Ponadto, powstałe w wyniku utleniania oleju kwasy mogą przyspieszać korodowanie łożysk ślizgowych, zawierających miedź i ołów. Dodatkowo, przy rozcieńczaniu oleju smarowego paliwem zawierającym biokomponenty może dochodzić do szkodliwych reakcji pomiędzy estrami i olejem silnikowym, a w szczególności jednym z jego podstawowych składników, tj. modyfikatorem lepkości. Poza tym, cząstki dodatków stosowanych do olejów są zwykle dwubiegunowe, a zatem jedna strona cząstki jest polarna, a druga niepolarna. Im bardziej polarne są dodatki w niepolarnym zazwyczaj w dużym stopniu oleju bazowym, tym intensywniej reagują one z polarnymi estrami metylowymi. W konsekwencji poza interakcjami z modyfikatorami lepkości estry wpływają także na dodatek przeciwzużyciowy typu ZDDP (*Zinc Dialkyl Dithio Phosphate*), zmniejszając skuteczność jego działania.

Obecnie podstawowymi wymaganiami i oczekiwaniami, jakie muszą spełniać oleje smarujące do silników pojazdów samochodowych, są:

- maksymalne ograniczanie tarcia między współpracującymi elementami silników (poprawa sprawności mechanicznej),
 - efektywne odprowadzenie ciepła i produktów zużycia z węzłów tarcia,
 - wydłużona trwałość oleju, w tym uszlachetniających go dodatków podczas eksploatacji,
 - ograniczenie emisji składników szkodliwych do atmosfery,
 - kompatybilność z systemami wtórnej obróbki spalin.
- Jednak często spełnienie wyżej wymienionych wymagań pozostaje ze sobą w konflikcie, ponieważ:
- rozwój systemów następczej obróbki spalin, wymuszany nieustannie zaostrzonymi przepisami w zakresie zmniejszania emisji składników szkodliwych, wymaga ograniczania w olejach zawartości siarki, fosforu i po-

piołów siarczanowych, będących wynikiem obecności w oleju dodatków metalicznych, biorąc pod uwagę konieczność kompatybilności olejów z przedmiotowymi systemami; wiąże się to równocześnie ze stosowaniem detergentów niezawierających siarki,

- konieczność eliminacji dodatków na bazie ZDDP (*Zinc Dialkyl Dithio Phosphate*) wymusza zwiększenie zawartych w olejach antyutleniaaczy oraz drastyczne ograniczenie lub wyeliminowanie dodatków przeciwzużyciowych, zawierających w swym składzie siarkę i fosfor,
- poprawa sprawności mechanicznej silników wskazuje na konieczność zastosowania większej ilości dodatków ograniczających tarcie, a zatem przeciwzużyciowych, zawierających siarkę i fosfor, co pozostaje w sprzeczności z wymaganiami systemów obróbki następczej spalin i eliminacją ZDDP,
- wydłużenie okresów między wymianami oleju wiąże się z koniecznością zwiększenia trwałości oleju, co tradycyjnie oznacza – w przypadku formułacji oleju – wzrost zawartości składników zawierających popiół siarczanowy, fosfor i siarkę, a ponadto – zastosowanie wyższej jakości bazy olejowej i większej ilości antyutleniaaczy. Te wymagania również pozostają w kolizji z wymaganiami systemów obróbki następczej spalin i eliminacją ZDDP [1, 3, 6].

Z uwagi na to, że fosfor stanowi jeden z podstawowych składników dodatków przeciwdziałających utlenianiu oleju i zużyciu silnika, obniżanie jego zawartości niesie za sobą niebezpieczeństwo formowania w olejach coraz większej ilości różnego rodzaju nierozpuszczalnych wytrąceń i osadów oraz większego zużycia elementów silników. Sytuacja taka doprowadziła do opracowania bezpopiołowych dodatków nowych generacji, zastępujących lub uzupełniających zmniejszoną ilość dodatków zawierających fosfor. Jednak przeprowadzone dotychczas testy silnikowe według procedury badawczej ASTM D5302 (*Sequence VE* oraz zastępującej ją dla bardziej wiarygodnej oceny bezpopiołowych dodatków niezawierających fosforu – *Sequence VF dual plug*) wykazały, że dodatki zastępcze nie zawsze są w pełni efektywne, a dalsze obniżanie zawartości fosforu poniżej 0,1% wymaga znacznie wyższego poziomu dozowania rozpatrywanych dodatków lub opracowania innych.

Monitorowanie zmian właściwości silnikowego oleju smarowego w eksploatacji

W ostatnich latach opracowuje się i wykorzystuje w praktyce coraz więcej procedur monitorowania zmian właściwości silnikowego oleju smarowego w eksploatacji. Ma to na celu zapewnienie wymaganych właściwości użytkowo-ek-

Podsumowując, należy stwierdzić, że dążenie do obniżania zawartości w olejach silnikowych dodatków zawierających fosfor i zastępowanie ich innymi, bezpopiołowymi dodatkami, może mieć wpływ na zwiększenie tendencji do formowania się w olejach silnikowych substancji o konsystencji żeli, szlamów, a nawet żywic i twardych laków.

Obecnie, przy opracowywaniu nowych olejów silnikowych obowiązują dwie podstawowe tendencje, tj. obniżanie szybkości odparowywania oleju (lotności) i wydłużanie okresów pomiędzy jego wymianami [1, 3]. Dotychczas przeprowadzone badania silnikowe i drogowe pozwoliły poczynić następujące obserwacje w odniesieniu do wyżej określonych tendencji. Wydłużona eksploatacja olejów o dużej lotności (dużej szybkości odparowania) prowadzi do zwiększania wraz z upływem czasu eksploatacji stężenia metalicznych dodatków w oleju. W przypadku wydłużonej eksploatacji olejów o małej lotności (małej szybkości odparowania) występuje odwrotna tendencja, tzn. niewielkie obniżanie stężenia dodatków metalicznych w oleju. Obniżanie stężenia dodatków jest spowodowane ich stopniową degradacją na skutek różnych czynników oddziałujących na eksploatowany olej. W konsekwencji olej o małej lotności wykazuje w miarę eksploatacji coraz mniejszą odporność na utlenianie, zwiększoną tendencję do tworzenia osadów i coraz mniej chroni elementy silnika przed zużyciem. Olej o dużej lotności szybko odparowuje podczas wydłużonej eksploatacji, co powoduje konieczność jego okresowego uzupełniania (odświeżania). Prowadzi to – z jednej strony – do uzupełniania degradowanych w czasie eksploatacji dodatków, a – z drugiej strony – odparowanie lekkich frakcji oleju bazowego powoduje stopniowe zwiększanie jego gęstości.

Powyżej opisane zmiany w zakresie technologii produkowanych paliw i silnikowych olejów smarowych, ich uwarunkowania, a w szczególności problemy wynikające z możliwych wzajemnych niekompatybilności składu przedmiotowych płynów i zagrożenia, jakie niosą za sobą dla bezpiecznej eksploatacji silnika, stanowią coraz większe wyzwania z punktu widzenia metod ich badania, rozpoznawania mechanizmów powstawania niebezpiecznych interakcji i oceny uzyskiwanych wyników [2, 8].

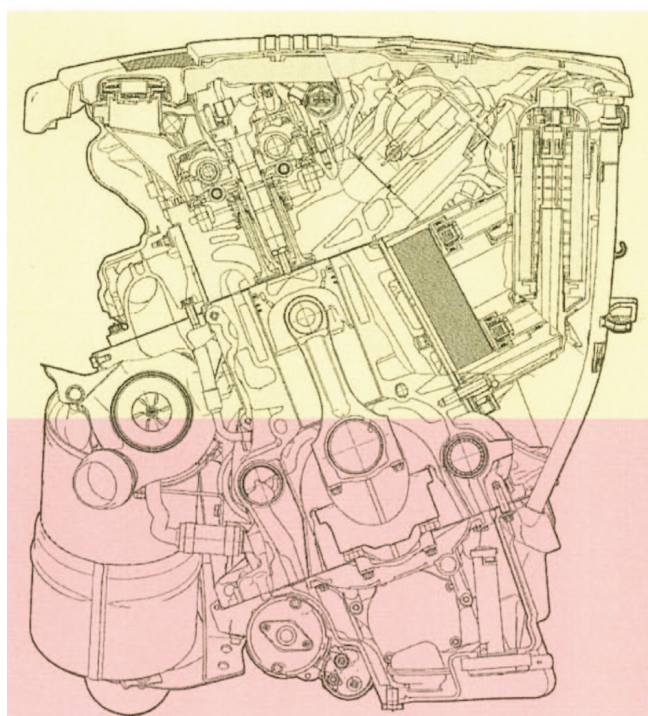
sploatacyjnych oleju smarowego poprzez weryfikację interwałów jego wymian w zależności od warunków eksploatacji ściśle związanych z ilościowymi i jakościowymi procesami degradacji oleju smarowego. Dzięki temu można też nie

tylko zagwarantować bezpieczną i niezawodną eksploatację silnika, w którym zastosowano określone rozwiązania konstrukcyjne, ale także – kontrolować, czy warunki jego pracy są optymalne z punktu widzenia współdziałania z olejem smarowym, którego zmiany właściwości są wypadkową warunków eksploatacji pojazdu i stosowanego paliwa.

Zasadniczo wyróżnia się trzy wzajemnie uzupełniające się kierunki (obszary) ocen zmian właściwości oleju smarowego w eksploatacji:

- ocena ilościowa i jakościowa dynamiki zmian zawartości pierwiastków zużyciowych i innych zanieczyszczających smarowy olej silnikowy. W tym przypadku ocenia się próbki oleju pobrane z górnej i dolnej części silnika (poniżej osi wału korbowego) pod kątem zawartych w nich twardych cząstek metalicznych zanieczyszczeń, biorąc pod uwagę co najmniej 9 pierwiastków: Cu, Fe, Cr, Pb, Sn, Al, Mo, Si, Na. Jednak wybór grupy analizowanych pierwiastków jest uzależniony w dużej mierze od materiałów konstrukcyjnych konkretnego typu silnika i może też obejmować takie pierwiastki jak: Sb, Ba, Cd, Mg, Mn, Ni, P, Ti i V. Uzyskane w wyniku oceny zmiany zawartości pierwiastków w oleju są następnie analizowane pod kątem możliwych źródeł ich pochodzenia i możliwych przyczyn powstania (rysunek 3);

- ocena zmian właściwości fizykochemicznych silnikowego oleju smarowego. Powszechnie wykorzystuje się tu jako metodę uniwersalną spektroskopię w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR – *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*) do analizy: stopnia utlenienia oleju, zawartości sadzy, produktów zawierających siarkę (kwasy), produktów nitrowania oraz zawartości w oleju paliwa, wody i glikolu [5];
- dodatkowe analizy mające na celu rozszerzenie zakresu informacji o zmianach właściwości oleju smarowego w różnych obszarach bądź potwierdzenie (uściślenie) ocen wcześniej wykonanych metodą FTIR. Oznaczenia obejmują zazwyczaj: TAN, TBN, lepkość kinematyczną, lepkość wysokotemperaturową HTHS, zawartość paliwa w smarowym oleju silnikowym i inne (coraz częściej specjalistyczne) parametry. Uzyskane wyniki zmian poszczególnych właściwości są dalej analizowane pod kątem możliwych przyczyn takich przeobrażeń i potencjalnych skutków, jakie mogły one mieć na właściwości użytkowo-eksploatacyjne oleju lub zaistniałe uszkodzenia silnika (tablica 1). W tablicy 1 przedstawiono możliwe źródła pochodzenia zanieczyszczeń w oleju i przyczyny ich występowania.



	Zanieczyszczenia stałe w oleju	Możliwe źródła pochodzenia	Możliwe przyczyny
Górna część silnika	Żelazo, chrom, aluminium, krzem	Tłoki, tuleje, cylindrowe, pierścienie tłokowe	Zanieczyszczony lub uszkodzony filtr powietrza
	Żelazo, molibden	Cylindry, popychacze, wałki rozrządu,	Degradacja oleju smarowego, niedostateczne smarowanie, korozja
	Aluminium, molibden, nikiel,	Tłoki, pierścienie tłokowe	Zawartość paliwa i/lub płynu chłodniczego w oleju
	Kobalt, wanad, krzem	Łożyska, elementy turbin (topatki)	Stale zanieczyszczenia w oleju smarowym, degradacja oleju smarowego
	Żelazo, mangan, molibden,	Mechanizm napędu rozrządu, zawory, wałki rozrządu	Nienormalna temperatura pracy oleju smarowego, przerywanie filmu smarowego,
Dolna część silnika	Krzem, miedź, aluminium, ołów, cyna	Łożyska	Stale zanieczyszczenia w oleju smarowym, spadek ciśnienia oleju smarującego,
	Żelazo, mangan, woda, bor, fosfor, sól	Wał korbowy (czopy)	Spadek ciśnienia oleju smarującego, rozcieńczenie oleju smarującego paliwem, wodą lub płynem chłodniczym

Rys. 3. Możliwe źródła pochodzenia i przyczyny zmian zawartości pierwiastków zużyciowych i innych w smarowym oleju silnikowym [11]

Tablica 1. Oceniane właściwości fizykochemiczne smarowego oleju silnikowego – możliwe przyczyny i skutki ich zmian [11]

Badana właściwość	Możliwe przyczyny zmian	Potencjalne skutki
Lepkość kinematyczna	<ul style="list-style-type: none"> – sadza lub zanieczyszczenia stałe w oleju – degradacja (utlenianie) oleju – wysokie temperatury pracy oleju – niezupełne spalanie mieszanki w silniku – przecieki płynu chłodniczego do oleju – niewłaściwie dobrany olej – nadmiernie wydłużony okres między wymianami oleju 	<ul style="list-style-type: none"> – przegrzewanie silnika – utrudniony przepływ oleju – tworzenie szlamów i osadów – brak filtracji oleju omijającego filtr przez zawór <i>by-pass</i> – występowanie smarowania granicznego
Rozcieńczanie oleju paliwem	<ul style="list-style-type: none"> – niezupełne spalanie mieszanki w silniku – wykorzystywanie układu CR do wspomagania procesów regeneracji DPF – zawartość biokomponentów w paliwie – wydłużona praca silnika na biegu jałowym – eksploatacja pojazdu typu <i>stop and go</i> – niewłaściwa regulacja rozrządu silnika – uszkodzenia układu wtrysku paliwa 	<ul style="list-style-type: none"> – występowanie smarowania granicznego – przyspieszone zużycie tulei cylindrowych, pierścieni tłokowych, łożysk i czopów wału korbowego itp. – obniżenie ciśnienia oleju smarowego – zmniejszenie osiągnięć silnika – skrócenie czasu eksploatacji silnika
Liczba kwasowa	<ul style="list-style-type: none"> – wysoka zawartość siarki w paliwie – wysokie temperatury pracy oleju – nadmierne przedmuchy gazów spalinowych do skrzyni korbowej silnika – niewłaściwie dobrany olej – nadmiernie wydłużony okres między wymianami oleju 	<ul style="list-style-type: none"> – obniżanie liczby zasadowej – inicjowanie i pogłębianie procesów degradacji oleju – korozja metalowych części silnika – wzrost gęstości oleju – ubożenie pakietu dodatków uszlachetniających olej
Liczba zasadowa	<ul style="list-style-type: none"> – wysoka zawartość siarki w paliwie – wysokie temperatury pracy oleju – niewłaściwie dobrany olej – nadmiernie wydłużony okres między wymianami oleju 	<ul style="list-style-type: none"> – wzrost liczby kwasowej – przyspieszona degradacja oleju smarowego – przyspieszone zużycie elementów silnika
Utlenianie oleju	<ul style="list-style-type: none"> – wysokie temperatury pracy oleju – niewłaściwie dobrany olej (inhibitory utleniania) – nadmiernie wydłużony okres między wymianami oleju – nadmierne przedmuchy gazów spalinowych do skrzyni korbowej silnika – przedostawanie się do oleju biokomponentów z paliwa 	<ul style="list-style-type: none"> – przyrost gęstości oleju – zatykanie filtrów – przyrost lepkości oleju – korozja metalowych części silnika – przyspieszone zużycie elementów silnika – ograniczenie właściwości użytkowych silnika
Zawartość pierwiastków	<ul style="list-style-type: none"> – nadmiernie wydłużony okres między wymianami oleju – zanieczyszczenia środowiskowe – proces zużycia współpracujących elementów silnika – produkty powstałe w wyniku degradacji oleju smarowego – pierwiastki pochodzące z pakietu jakościowego oleju 	<ul style="list-style-type: none"> – skrócenie żywotności silnika – pogorszenie smarowania węzłów roboczych silnika – zatykanie filtrów olejowych – przyspieszone zużycie elementów silnika w węzłach ciernych
Zawartość sadzy	<ul style="list-style-type: none"> – nieodpowiednia regulacja jakości mieszanki palnej (λ) – nieodpowiednia jakość rozpylania paliwa w komorach spalania silnika – niezupełne spalanie mieszanki w silniku – stosowanie EGR – nadmierne przedmuchy gazów spalinowych do skrzyni korbowej silnika 	<ul style="list-style-type: none"> – pogorszenie parametrów użytkowo-eksploatacyjnych silnika – formowanie osadów i szlamów – wzrost jednostkowego zużycia paliwa – zwiększone zużycie elementów silnika w węzłach ciernych – powstawanie osadów koksowych na elementach silnika

Rozwój metod oceny zmian właściwości oleju smarowego

Powyżej krótko przedstawiono przyczyny i skutki sukcesywnie postępujących zmian w zakresie składu i technologii wytwarzania silnikowych olejów smarowych i paliw oraz konstrukcji tłokowych silników samochodowych. Sprawia to, że wyżej wymienione produkty są coraz bardziej złożone chemicznie bądź konstrukcyjnie, a równocześnie rosną stawiane im wymagania w zakresie właściwości użytkowo-eksploatacyjnych. Niestety coraz częściej pojawiają się nieoczekiwane, przedwczesne, często gwałtowne procesy degradacji smarowych olejów silnikowych, wynikające w dużej mierze z coraz większych obciążeń, jakim są one poddawane i powstawania wzajemnych, wielopłaszczyznowych antagonistycznych oddziaływań pomiędzy olejem smarowym, paliwem i silnikiem. Dowodzi to, że procesy wzajemnych niekorzystnych interakcji olejów smarowych z paliwami podlegają nieustannej ewolucji wraz z wprowadzaniem nowych technologii w zakresie budowy silników, paliw alternatywnych i odpowiednio modyfikowanych olejów smarowych. Do pełnego, wiarygodnego rozpoznania oceny i zrozumienia mechanizmów powstawania tych niekorzystnych zjawisk nie zawsze wystarczają obecnie znane i rozpowszechnione metody badań i w związku z tym narasta potrzeba ich modyfikacji, rozwoju i wprowadzania nowych.

Coraz częściej wskazuje się na słabości obecnie szeroko stosowanych metod badania olejów smarowych, np. przy rozpoznawaniu antagonizmów pomiędzy dodatkami stosowanymi do paliw silnikowych a olejami smarowymi. Jako przykład może posłużyć powszechnie wykorzystywana do oceny poziomu zanieczyszczeń i produktów degradacji oleju smarowego metoda analizy spektroskopii w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR). W przypadku analizy olejów silnikowych metoda ta pozwala na: obserwowanie wyczerpywania się dialkyloditiofosforanów cynku stosowanych jako antyutleniacze i dodatki przeciwzuzyciowe (pasmo ok. 976 cm^{-1}), ocenę wpływu tlenków azotu na olej silnikowy (nitracji i nitratacji, pasma w zakresie: $1650\text{ do }1600\text{ cm}^{-1}$), obserwowanie procesów związanych z powstawaniem i przemianami związków karbonylowych (pasma w zakresie: $1800\text{ do }1670\text{ cm}^{-1}$), które mogą być związane z procesami utleniania [5]. Możliwa jest też szacunkowa ocena zawartości w oleju paliwa, wody i glikolu. Jednak wykrywanie produktów utleniania i sulfonowania nie jest niezawodne, a w przypadku oceny zmian składników i produktów degradacji oleju granice wykrywalności przedmiotowej metody są mało precyzyjne. FTIR nie pozwala też na jednoznaczne wykrywanie wielu

zanieczyszczeń w oleju (np. wody), a zatem oznaczenia te wymagają weryfikacji innymi metodami. Generalnie, stosowanie FTIR do analizy olejów przepracowanych wymaga dużego doświadczenia w analizie widmowej i interpretacji uzyskanych wyników. Dla przykładu: badania metodą FTIR szlamów powstałych w silniku na skutek niekorzystnych interakcji zawartych w pakiecie uszlachetniającym benzynę silnikową poliizobutyleny i glikolu polipropylenowego z olejem smarowym nie wykazały na zarejestrowanych widmach podwyższonej zawartości związków karbonylowych, typowych dla procesów utleniania oleju, ani związków nitrowania. Prowadzone monitorowanie zmian właściwości użytkowych powyżej rozpatrywanego oleju smarowego za pomocą FTIR oraz oceny zmian lepkości i liczby kwasowej nie pozwoliło przewidzieć gwałtownej degradacji i zeszlamowania oleju, co w konsekwencji doprowadziło do zatarcia silnika. Dopiero zastosowanie chromatografii żelowej GPC (*Gel Permeation Chromatography*) i protonowego jądrowego rezonansu paramagnetycznego Proton NMR (*Proton Nuclear Magnetic Resonance*) pozwoliło ustalić przyczyny przedwczesnej, wielokierunkowej degradacji przedmiotowego oleju [8].

Monitorowanie zmian właściwości oleju smarowego wymaga stosowania coraz bardziej złożonych ocen przy wykorzystaniu dodatkowych, zmodyfikowanych, rozszerzonych lub nowo opracowanych i adaptowanych metod badawczych.

W INiG od dłuższego czasu rozszerza się zakres badań oleju smarowego w eksploatacji i wprowadza dodatkowe, często własne (*In-house*) metody [10].

Biorąc pod uwagę duży wpływ zarówno składu paliwa (w tym zawartego w nim biokomponentu), jak i warunków eksploatacji oleju smarowego na procesy jego degradacji, obecnie wyróżnia się dwa zasadnicze mechanizmy rozpatrywania procesów stabilności utleniania olejów, które są wykorzystywane w INiG w badaniach przepracowanego oleju silnikowego, tzn.:

- utlenianie przebiegające w dużej objętości oleju. Z taką sytuacją mamy do czynienia w przypadku oleju zawartego w misce olejowej silnika, gdzie jest on nieustannie mieszany, przy podwyższonej temperaturze w styczności z powietrzem, co jest czynnikiem stymulującym jego utlenianie i tworzenie nierozpuszczalnych wytrąceń. Oceny stabilności utleniania dokonuje się w przypadku olejów smarowych do silników z ZS według zmodyfikowanej w INiG procedury ASTM D 7545 pt.: *Standard Test Method for Oxidation Sta-*

bility of Middle Distillate Fuels – Rapid Small Scale Oxidation Test (RSSOT). Modyfikacja procedury miała na celu dostosowanie jej do oceny procesu utleniania silnikowego oleju smarowego;

- utlenianie przebiegające w cienkiej warstwie oleju oddzielającej powierzchnie elementów współpracujących przy tarcii ślizgowym, na zintensyfikowanie którego wpływa podwyższona temperatura części smarowanych. Z taką sytuacją mamy do czynienia w przypadku cienkiej warstwy oleju pokrywającego powierzchnie tulei cylindrowych i pierścieni współpracujących z nimi tłoków. Oceny stabilności utleniania dokonuje się w przypadku olejów smarowych stosowanych do silników z ZS według zmodyfikowanej w INiG procedury ASTM D 4742 pt.: *Test Method for Oxidation Stability of Gasoline Automotive Engine Oils by Thin-Film Oxygen Uptake (TFOUT)*. Przedmiotowa procedura z założenia przeznaczona jest do oceny stabilności utleniania przebiegającego w cienkiej warstwie oleju stosowanego do smarowania silników z zapłonem iskrowym. Modyfikacja wymienionej procedury polegała – ogólnie rzecz ujmując – na dostosowaniu jej do oceny stabilności utleniania przebiegającego w cienkiej warstwie oleju smarowego (w różnym stopniu zdegradowanego) pochodzącego z eksploatowanego silnika wysokoprężnego. Przyjęto hipotezę, że w cienkiej warstwie olej będzie ulegał szybszemu utlenianiu, co w powiązaniu z ograniczonym czasem prowadzenia

silnikowych testów symulacyjnych pozwoli na łatwiejsze wykazanie zaistniałych procesów degradacji olejów i lepsze rozróżnienie stopnia ich zaawansowania w olejach podlegających badaniom [7, 9].

Innymi metodami pozwalającymi na szerszą ocenę zmian właściwości monitorowanego podczas eksploatacji oleju smarowego, wdrożonymi w ostatnim czasie w INiG, są:

- ocena pozostałej żywotności (resztkowej przydatności oleju), według metody RULER – ASTM D 6971. Jest to voltametryczna metoda pozwalająca ocenić zawartość antyutleniacza w eksploatowanym środku smarowym [4],
- kolorymetria sączka membranowego (MPC). Jest to metoda oceny zawartości nierozpuszczalnych zanieczyszczeń w olejach za pomocą analizy widmowej. Metoda ta identyfikuje miękkie substancje zanieczyszczające, które bezpośrednio przyczyniają się do degradacji oleju. O tym, jak nowa jest ta metoda, świadczy fakt, że nie została jeszcze opublikowana dla niej przez ASTM procedura badawcza, której gotowy projekt oczekuje na zatwierdzenie [4],
- metoda PQ-index. Służy ona do pomiaru zawartości wszystkich ferromagnetycznych produktów zużycia w próbce środka smarowego, nie jest jednak czuła na ich rozmiar. Uzyskane wyniki są porównywane z wynikami metody AES (Spektroskopia Emisji Atomowej), w której nie jest możliwe wychwytywanie cząstek ferromagnetycznych $>5 \mu\text{m}$ [4].

Podsumowanie – wnioski

- Skład oleju silnikowego, tj. jego baza i pakiet dodatków uszlachetniających, współdecyduje o intensywności procesów destrukcji. Bazy olejowe o mniejszej naturalnej odporności na utlenianie podlegają szybszej degradacji w obecności biopaliw, a stosowane do ich uszlachetniania pakiety dodatków nie zawsze są w stanie dostatecznie ograniczyć to zjawisko.
- Stosowanie do zasilania silników o ZS paliw z podwyższonym udziałem FAME przyspiesza i pogłębia wielokierunkowe procesy degradacji smarowego oleju silnikowego w stopniu zagrażającym bezpiecznej eksploatacji silnika w zalecanym okresie użytkowania oleju.
- Racjonalna gospodarka środkami smarowymi i zagwarantowanie bezpiecznej, niezawodnej oraz długotrwałej eksploatacji silników będzie wymagać stosowania coraz szerszych, wielokierunkowych, często niekonwencjonalnych badań procesów postępującej utraty

właściwości użytkowych olejów smarowych, aby jak najbardziej precyzyjnie przewidywać możliwość ich zbliżającej się gwałtownej degradacji.

- Dalszy rozwój tłokowych silników spalinowych wraz z coraz większą dywersyfikacją stosowanych paliw będą wymuszać zmiany formulacji olejów smarowych uwzględniające stosowanie nowych grup dodatków uszlachetniających. Konsekwencją stanie się potrzeba nieustannego rozwoju i wprowadzania nowych metod badania zmian właściwości oleju smarowego w eksploatacji dostosowanych do zmian jakościowych wyżej wymienionych produktów i warunków ich eksploatacji.
- Procesy wzajemnych niekorzystnych interakcji olejów smarowych z paliwami podlegają nieustannej ewolucji wraz z wprowadzaniem nowych technologii w zakresie budowy silników, paliw alternatywnych i odpowiednio modyfikowanych olejów smarowych. Rozpoznanie,

ocena i zrozumienie mechanizmów powstawania tych niekorzystnych zjawisk będą wymagały wprowadzania

coraz bardziej zaawansowanych nowatorskich metod ich badania.

Literatura

- [1] Bardasz E.: *Future Engine Fluids Technologies: Durable, Fuel-Efficient, and Emissions-Friendly – 11th Diesel Engine Emissions Reduction Conference*, August 21–25th 2005, Chicago.
- [2] Hancsok J., Auer J., Baladincz J., Kocsis Z., Bartha L., Bubalik M., Molnar I.: *Interactions between Modern Engine Oils and Reformulated Fuels*. Petroleum & Coal[™]. ISSN 1337–7027.
- [3] Lawrence L. J.: *Heavy-duty Diesel Engine Oil Developments and Trends*, www.machinerylubrication.com
- [4] Oleksiak S., Żółty M.: *Wybrane metody badań do monitoringu środków smarowych – prezentacja. Środki Smarowe 2012, Zagadnienia eksploatacji środków smarowych w urządzeniach przemysłowych, transporcie i komunikacji*, 16–18.05.2012 – Muszyna Żłockie.
- [5] Robinson N., Hons B. S. C.: *Monitoring oil degradation with infrared spectroscopy* – Wearcheck Division of Set Point Technology ISSUE 18.
- [6] Roby S. H., Supp J. A.: *Formulating for ILSAC GF-2 – Part 1: Obtaining Valve Train Wear Protection While Reducing the Phosphorus Content of a Motor Oil* – SAE 952342.
- [7] Stępień Z., Czerwiński J., Urzędowska W., Oleksiak S.: *Research on Emissions and Engine Lube Oil Deterioration of Diesel Engines with BioFuels (RME)* – SAE Paper 2011-01-1302, SAE 2011 World Congress April 12-14 2011 Cobo Center Detroit Michigan USA.
- [8] Thiel Y. C., Hayden T. E.: *The Fuel Additive/Lubricant Interactions: Compatibility Assessments in Field Studies and Laboratory Tests* – SAE Paper 2001-01-1962.
- [9] Urzędowska W., Stępień Z.: *Monitorowanie degradacji oleju smarowego współdziałającego z różnymi paliwami w warunkach symulacyjnych testów w silniku Diesla*. „Przemysł Chemiczny” 2009, PRCHAB 88(7) 765–844, PL ISSN 033-2496, s. 789–795.
- [10] Urzędowska W., Stępień Z.: *Oddziaływanie olejów napędowych zawierających FAME na systemy wtrysku paliwa typu CR oraz na tempo degradacji smarowych olejów silnikowych*. „Przemysł Chemiczny” 2011, PRCHAB 90(6) 1113-1273, PL ISSN 0033-2496, s. 1217–1224.
- [11] Urzędowska W., Stępień Z.: *Wybrane zagadnienia dotyczące zmian właściwości silnikowego oleju smarowego w eksploatacji. Materiały z Konferencji Naukowej – Zagadnienia eksploatacji środków smarowych w urządzeniach przemysłowych, transporcie i komunikacji*, 16–18.05.2012 – Muszyna Żłockie.



Mgr inż. Wiesława URZĘDOWSKA – z-ca kierownika Zakładu Oceny Właściwości Eksploatacyjnych Instytutu Nafty i Gazu w Krakowie. Specjalista w zakresie oceny właściwości użytkowych paliw i środków smarowych. Kierownik i uczestnik licznych projektów badawczych na rzecz przemysłu rafineryjnego. Autor i współautor dokumentacji badawczych, projektów oraz patentów.



Dr inż. Zbigniew STĘPIEŃ – kierownik Pracowni Badań Silnikowych i Trybologicznych Instytutu Nafty i Gazu w Krakowie. Specjalista m.in. w zakresie zjawisk będących wynikiem współdziałania silników z paliwami i olejami smarowymi. Kierownik i uczestnik wielu projektów badawczych. Autor i współautor opracowań, dokumentacji badawczych, projektów oraz patentów.